

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO  
ĐẠI HỌC DUY TÂN**



**NGUYỄN THỊ NAM HẢI**

**NGHIÊN CỨU CƠ CHẾ HƯ HỎNG VÀ PHƯƠNG  
PHÁP BẢO TRÌ CÁC KẾT CẤU LÀM BẰNG  
HỢP KIM ĐỒNG TẠI VIỆT NAM**

CHUYÊN NGÀNH:      Kỹ thuật Xây dựng  
MÃ SỐ:                9580201

**LUẬN ÁN TIẾN SĨ**

**NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC  
PGS. TS. NGUYỄN ĐĂNG NAM  
TS. PHẠM PHÚ ANH HUY**

**Đà Nẵng - 2026**

## **LỜI CAM ĐOAN**

Tác giả xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu do chính tác giả thực hiện cùng nhóm nghiên cứu. Số liệu, kết quả nêu trong văn bản là trung thực và không sao chép từ bất kỳ nguồn tài liệu nào khi chưa được phép. Việc sử dụng các tài liệu tham khảo, số liệu trích dẫn đều đã được thực hiện và công khai danh mục theo đúng quy chế hiện hành. Các hình ảnh, bảng biểu và diễn giải sử dụng lại từ các nguồn đã có sự cho phép nhà xuất bản như tóm tắt ở phần phụ lục.

Tác giả luận án

**Nguyễn Thị Nam Hải**

## LỜI CẢM ƠN

Để hoàn thành được Luận án Tiến sĩ này, tôi đã nhận được rất nhiều sự hỗ trợ từ Đại học Duy Tân, Thầy/Cô giảng viên tại khoa Kỹ thuật Xây dựng, Người hướng dẫn khoa học, cơ quan, bạn bè và của Gia đình.

Tôi xin gửi lời cảm ơn chân thành và lòng biết ơn sâu sắc đến PGS. TS. Nguyễn Đăng Nam và TS. Phạm Phú Anh Huy là những người Thầy đã nhiệt tình, tận tâm hướng dẫn, định hướng cho tôi trong suốt quá trình thực hiện nghiên cứu Luận án Tiến sĩ, cũng như đã hỗ trợ tôi hoàn thành các thủ tục cần thiết trong quá trình nghiên cứu tại Đại học Duy Tân. Các Thầy đã luôn đồng hành, động viên, khuyến khích tôi trong suốt quá trình thực hiện Luận án tại Phòng thí nghiệm Vật liệu và Linh kiện Tương lai, Viện Nghiên cứu Khoa học Cơ bản và Ứng dụng - Đại học Duy Tân.

Tôi xin được cảm ơn quý Thầy/Cô Hội đồng Trường, Ban Giám đốc, Ban Sau đại học, đặc biệt là TS. Lê Nguyên Bảo – Giám đốc Đại học Duy Tân và Lãnh đạo Nhà trường đã tạo điều kiện cho tôi có được môi trường học tập tốt nhất để hoàn thành Luận án Tiến sĩ theo quy định.

Tôi cũng xin cảm ơn các Thầy/Cô cùng làm nghiên cứu tại Phòng thí nghiệm Vật liệu và Linh kiện Tương lai, Viện Nghiên cứu Khoa học Cơ bản và Ứng dụng - Đại học Duy Tân, Thành phố Hồ Chí Minh và các bạn học đã hỗ trợ tôi thực hiện Luận án này.

Cuối cùng, tôi xin cảm ơn Gia đình đã hỗ trợ và đồng hành cùng tôi trong suốt thời gian tôi hoàn thành chương trình đào tạo tiến sĩ tại Trường và thực hiện Luận án này.

Mặc dù đã cố gắng và nỗ lực trong quá trình nghiên cứu để Luận án được hoàn chỉnh nhất, nhưng do những hạn chế về kiến thức và thời gian nên Luận án có thể vẫn còn hạn chế và thiếu sót. Nghiên cứu sinh rất mong nhận được sự góp ý quý giá để hoàn thiện luận án cũng như tiếp tục cho các nghiên cứu sau này.

Tác giả

Nguyễn Thị Nam Hải

## MỤC LỤC

|                                                                      |       |
|----------------------------------------------------------------------|-------|
| LỜI CAM ĐOAN .....                                                   | i     |
| LỜI CẢM ƠN .....                                                     | ii    |
| MỤC LỤC .....                                                        | iii   |
| DANH MỤC CÁC CHỮ VIẾT TẮT VÀ KÝ HIỆU .....                           | vii   |
| DANH MỤC BẢNG BIỂU .....                                             | x     |
| DANH MỤC HÌNH ẢNH.....                                               | xi    |
| MỞ ĐẦU .....                                                         | xviii |
| 1. Lý do chọn đề tài.....                                            | xviii |
| 2. Mục tiêu, đối tượng, phạm vi và phương pháp nghiên cứu .....      | xx    |
| 2.1. Mục tiêu tổng quát .....                                        | xx    |
| 2.2. Mục tiêu cụ thể .....                                           | xx    |
| 3. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu .....                             | xxi   |
| 3.1. Đối tượng nghiên cứu .....                                      | xxi   |
| 3.2. Phạm vi nghiên cứu .....                                        | xxi   |
| 4. Phương pháp nghiên cứu .....                                      | xxi   |
| 5. Nhiệm vụ nghiên cứu và kết quả đạt được.....                      | xxi   |
| 5.1. Nhiệm vụ nghiên cứu .....                                       | xxi   |
| 5.2. Kết quả đạt được .....                                          | xxii  |
| 6. Bố cục luận án .....                                              | xxii  |
| Chương 1. TỔNG QUAN CÁC CÔNG TRÌNH BẰNG ĐỒNG.....                    | 1     |
| 1.1. Điều khắc và phù điều .....                                     | 1     |
| 1.2. Phù điều bằng đồng .....                                        | 4     |
| 1.3. Phù điều bằng đồng tại xã Tân Nhựt.....                         | 14    |
| 1.4. Những tồn tại khi sử dụng và khai thác phù điều bằng đồng ..... | 19    |
| 1.4.1. Môi hàn .....                                                 | 20    |
| 1.4.2. Ăn mòn galvanic giữa mảnh đồng và tắc kê inox 304.....        | 27    |
| 1.4.3. Ăn mòn (oxy hóa) và bảo vệ bề mặt đồng.....                   | 32    |
| Chương 2. THỰC NGHIỆM.....                                           | 37    |

|                                                                                                                            |            |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>2.1. Đối tượng nghiên cứu .....</b>                                                                                     | <b>37</b>  |
| <b>2.1.1. Vật liệu .....</b>                                                                                               | <b>37</b>  |
| <b>2.1.2. Hàn mẫu .....</b>                                                                                                | <b>40</b>  |
| <b>2.1.3. Xử lý nhiệt.....</b>                                                                                             | <b>40</b>  |
| <b>2.1.4. Dung dịch .....</b>                                                                                              | <b>41</b>  |
| <b>2.1.5. Hóa chất và thiết bị .....</b>                                                                                   | <b>41</b>  |
| <b>2.2. Phương pháp .....</b>                                                                                              | <b>42</b>  |
| <b>2.2.1. Chuẩn bị mẫu .....</b>                                                                                           | <b>42</b>  |
| <b>2.2.2. Phân tích cấu trúc hợp kim .....</b>                                                                             | <b>45</b>  |
| <b>2.2.3. Thử nghiệm độ cứng Vickers .....</b>                                                                             | <b>47</b>  |
| <b>2.2.4. Phương pháp phân tích điện hóa .....</b>                                                                         | <b>48</b>  |
| <b>2.2.5. Thí nghiệm phân tích bề mặt.....</b>                                                                             | <b>53</b>  |
| <b>Chương 3. CẤU TRÚC, ĐỘ CỨNG VÀ ĂN MÒN XUNG QUANH VỊ TRÍ<br/>MỐI HÀN ĐỒNG .....</b>                                      | <b>57</b>  |
| <b>3.1. Kết quả phân tích cấu trúc .....</b>                                                                               | <b>57</b>  |
| <b>3.2. Kết quả phân tích độ cứng.....</b>                                                                                 | <b>65</b>  |
| <b>3.3. Kết quả phân tích ăn mòn.....</b>                                                                                  | <b>66</b>  |
| <b>3.4. Kết quả phân tích bề mặt.....</b>                                                                                  | <b>74</b>  |
| <b>3.5. Cơ chế cải thiện độ cứng và kháng ăn mòn.....</b>                                                                  | <b>77</b>  |
| <b>Chương 4. ĂN MÒN GALVANIC GIỮA ĐỒNG VÀ INOX 304 .....</b>                                                               | <b>80</b>  |
| <b>4.1. Tính chất ăn mòn galvanic của cặp Cu-SS304.....</b>                                                                | <b>80</b>  |
| <b>4.2. Đánh giá hiệu quả ức chế ăn mòn của <math>\text{La(4OHCin)}_3</math> lên từng điện cực<br/>đồng và SS304 .....</b> | <b>88</b>  |
| <b>4.3. Đánh giá ức chế ăn mòn galvanic Cu-SS304.....</b>                                                                  | <b>100</b> |
| <b>Chương 5. NGHIÊN CỨU PHỤ GIA CHỐNG ĂN MÒN BỀ MẶT HỢP<br/>KIM ĐỒNG .....</b>                                             | <b>113</b> |
| <b>5.1. Phân tích điện hóa .....</b>                                                                                       | <b>113</b> |
| <b>5.2. Phân tích bề mặt .....</b>                                                                                         | <b>125</b> |

### 5.3. Phân tích ảnh hưởng ăn mòn và giải pháp bảo vệ an toàn cho các tấm

|                                                                                                                                                                           |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| phù điều .....                                                                                                                                                            | 137 |
| <b>KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ</b> .....                                                                                                                                        | 148 |
| <b>TÀI LIỆU THAM KHẢO</b> .....                                                                                                                                           | 151 |
| <b>PHỤ LỤC</b> .....                                                                                                                                                      | a   |
| <b>Phụ lục 1.</b> Giấy phép sử dụng hình ảnh trong Hình 1.1. ....                                                                                                         | a   |
| <b>Phụ lục 2.</b> Giấy phép sử dụng hình ảnh trong Hình 1.2. ....                                                                                                         | b   |
| <b>Phụ lục 3.</b> Giấy phép sử dụng hình ảnh trong Hình 1.8. ....                                                                                                         | c   |
| <b>Phụ lục 4.</b> Giấy phép sử dụng hình ảnh trong Hình 1.8, 1.9 và 1.12.....                                                                                             | d   |
| <b>Phụ lục 5.</b> Giấy phép sử dụng hình ảnh trong Hình 1.18 .....                                                                                                        | e   |
| <b>Phụ lục 6.</b> Giấy phép sử dụng hình ảnh trong Hình 1.19. ....                                                                                                        | f   |
| <b>Phụ lục 7-1.</b> Giấy phép sử dụng hình ảnh trong Hình 1.20(a-c) .....                                                                                                 | g   |
| <b>Phụ lục 7-2.</b> Giấy phép sử dụng hình ảnh trong Hình 1.20(d). ....                                                                                                   | h   |
| <b>Phụ lục 7-3.</b> Giấy phép sử dụng hình ảnh trong Hình 1.20(e).....                                                                                                    | i   |
| <b>Phụ lục 8.</b> Giấy phép sử dụng hình ảnh trong Hình 1.21. ....                                                                                                        | j   |
| <b>Phụ lục 9.</b> Giấy phép sử dụng hình ảnh trong Hình 1.23 .....                                                                                                        | k   |
| <b>Phụ lục 10.</b> Phân bố các sản phẩm trên bề mặt của (a) Cu, (b) SS304, (c) Cu - La(4OHCin) <sub>3</sub> , (d) SS304 - La(4OHCin) <sub>3</sub> sau 24 giờ ăn mòn ..... | l   |
| <b>Phụ lục 11.</b> Đồ thị Bode (trở kháng - tần số) của điện cực đồng: (a) 0, (b) 0,04, (c) 0,41, (d) 1,22, (e) 2,44 và (f) 4,07 mM CeCl <sub>3</sub> .....               | m   |
| <b>Phụ lục 12.</b> Đồ thị Bode (góc pha - tần số) của điện cực đồng: (a) 0, (b) 0,04, (c) 0,41, (d) 1,22, (e) 2,44 và (f) 4,07 mM CeCl <sub>3</sub> .....                 | n   |
| <b>Phụ lục 13.</b> Đồ thị Bode (trở kháng - tần số) của điện cực đồng: (a) 0, (b) 0,04, (c) 0,41, (d) 1,22, (e) 2,44 và (f) 4,07 mM PrCl <sub>3</sub> . ....              | o   |
| <b>Phụ lục 14.</b> Đồ thị Bode (góc pha - tần số) của điện cực đồng: (a) 0, (b) 0,04, (c) 0,41, (d) 1,22, (e) 2,44 và (f) 4,07 mM PrCl <sub>3</sub> .....                 | p   |
| <b>Phụ lục 15.</b> Đồ thị Bode (trở kháng - tần số) của điện cực đồng: (a) 0, (b) 0,04, (c) 0,41, (d) 1,22, (e) 2,44 và (f) 4,07 mM PrCl <sub>3</sub> .....               | q   |
| <b>Phụ lục 16.</b> Đồ thị Bode (góc pha - tần số) của điện cực đồng: (a) 0, (b) 0,04, (c) 0,41, (d) 1,22, (e) 2,44 và (f) 4,07 mM PrCl <sub>3</sub> .....                 | r   |

|                                                           |          |
|-----------------------------------------------------------|----------|
| <b>Phụ lục 17.</b> Thành quả nghiên cứu của luận án ..... | <b>s</b> |
|-----------------------------------------------------------|----------|

## DANH MỤC CÁC CHỮ VIẾT TẮT VÀ KÝ HIỆU

| Viết tắt              | Tiếng Anh                                              | Tiếng Việt                                                                       |
|-----------------------|--------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| AC                    | Alternating current                                    | Dòng điện xoay chiều                                                             |
| AISI                  | American Iron and Steel Institute                      | Viện Sắt thép Hoa Kỳ                                                             |
| ASTM                  | American Society for Testing and Materials             | Hiệp hội Thí nghiệm và Vật liệu Hoa Kỳ                                           |
| ATR-FTIR              | Attenuated total reflection Fourier transform infrared | Quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier kết hợp phép đo phản xạ suy giảm toàn phần |
| CCC                   | Copyright Clearance Center                             | Trung tâm cấp phép bản quyền                                                     |
| CE                    | Counter electrode                                      | Điện cực đối                                                                     |
| CPE                   | Constant phase element                                 | Hằng số pha                                                                      |
| CR                    | Corrosion rate                                         | Tốc độ ăn mòn                                                                    |
| DC                    | Direct current                                         | Dòng điện một chiều                                                              |
| EBSD                  | Electron backscatter diffraction                       | Nhiều xạ điện tử tán xạ ngược                                                    |
| ECAP                  | Equal channel angular pressing                         | Kỹ thuật ép góc nghiêng gấp khúc tiết diện không đổi                             |
| $E_{\text{corr}}$     | Corrosion potential                                    | Điện thế ăn mòn                                                                  |
| EIS                   | Electrochemical impedance spectroscopy                 | Trở kháng điện hóa                                                               |
| EN                    | European norm                                          | Tiêu chuẩn Châu Âu                                                               |
| ET                    | Ethanol                                                | Dung môi ethanol                                                                 |
| FE-SEM                | Field emission - scanning electron microscope          | Kính hiển vi điện tử quét sử dụng phát xạ trường                                 |
| FM&D Lab.             | Future Material and Device laboratory                  | Phòng thí nghiệm Vật liệu và Linh kiện Tương lai                                 |
| $i_{\text{corr}}$     | Corrosion current intensity                            | Mật độ dòng ăn mòn                                                               |
| $i_{\text{galvanic}}$ | Galvanic current density                               | Mật độ dòng galvanic                                                             |

| Viết tắt    | Tiếng Anh                                      | Tiếng Việt                          |
|-------------|------------------------------------------------|-------------------------------------|
| ISO         | International Organization for Standardization | Tổ chức Tiêu chuẩn Quốc tế          |
| JIS         | Japanese Industrial Standards                  | Tiêu chuẩn công nghiệp Nhật Bản     |
| LPR         | Linear polarization resistance                 | Điện trở phân cực tuyến tính        |
| M           | Mole                                           | mole                                |
| mM          | Minimole                                       | Minimole                            |
| °C          | Celsius degree                                 | Độ C                                |
| OCP         | Open circuit potential                         | Thế mạch hở                         |
| OM          | Optical microscope                             | Kính hiển vi quang học              |
| PD          | Potentiodynamic polarization                   | Phân cực thế động                   |
| ppm         | Parts per million                              | Một phần triệu                      |
| PS          | Potentiostatic                                 | Phân cực thế tĩnh                   |
| $R_{ct}$    | Charge transfer resistance                     | Điện trở truyền điện tích           |
| RE          | Reference electrode                            | Điện cực tham chiếu                 |
| $REMCl_3$   | Rare earth (III) chloride                      | Muối chloride của kim loại đất hiếm |
| $R_p$       | Polarization resistance                        | Điện trở phân cực                   |
| $R_{pro}$   | Protective resistance                          | Điện trở bảo vệ                     |
| $R_s$       | Solution resistance                            | Điện trở dung dịch                  |
| $R_{total}$ | Total resistance                               | Tổng điện trở                       |
| SAE         | Society of Automotive Engineers                | Hiệp hội kỹ sư ô tô                 |
| SEM         | Scanning electron microscope                   | Kính hiển vi điện tử quét           |
| SHE         | Standard hydrogen electrode                    | Điện cực hydrogen tiêu chuẩn        |
| SiC         | Silicon carbide                                | Silic carbide                       |
| W           | Water                                          | Dung môi nước                       |
| WBE         | Wire beam electrode                            | Điện cực chùm dây                   |
| WE          | Working electrode                              | Điện cực làm việc                   |

| Viết tắt  | Tiếng Anh                        | Tiếng Việt                |
|-----------|----------------------------------|---------------------------|
| XPS       | X-ray photoelectron spectroscopy | Phổ quang điện tử tia X   |
| XRD       | X-ray diffraction                | Nhiễu xạ tia X            |
| $\beta_a$ | Anodic Tafel slope               | Độ dốc Tafel anode        |
| $\beta_c$ | Cathodic Tafel slope             | Độ dốc Tafel cathode      |
| $\eta$    | Inhibition performance           | Hiệu suất ức chế ăn mòn   |
| SEM       | Scanning electron microscopy     | Kính hiển vi điện tử quét |
| HAZ       | Heat effect zone                 | Vùng ảnh hưởng nhiệt      |
| TB        | Average value                    | Giá trị trung bình        |

## DANH MỤC BẢNG BIỂU

|                                                                                                                                                                             |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Bảng 2.1.</b> Thành phần hóa học của hợp kim đồng (wt.%)                                                                                                                 | 37  |
| <b>Bảng 2.2.</b> Thành phần hóa học của thép không gỉ 304 (SS304, inox 304) (wt.%)                                                                                          | 38  |
| <b>Bảng 2.3.</b> Thành phần hóa học của đồng nguyên chất (wt.%)                                                                                                             | 38  |
| <b>Bảng 2.4.</b> Danh sách hóa chất chính phục vụ nghiên cứu                                                                                                                | 41  |
| <b>Bảng 2.5.</b> Danh sách thiết bị sử dụng cho thực nghiệm trong đề tài này                                                                                                | 42  |
| <b>Bảng 3.1.</b> Kích thước hạt của mẫu nền, hợp kim tại vùng ảnh hưởng nhiệt, mẫu hợp kim tại vùng hàn (a) ban đầu (25 °C), xử lý nhiệt ở (b) 50 và (c) 100 °C             | 61  |
| <b>Bảng 3.2.</b> $E_{corr}$ , $i_{corr}$ , $\beta_a$ và $-\beta_c$ từ phép ngoại suy Tafel                                                                                  | 69  |
| <b>Bảng 4.1.</b> Các thông số điện hóa của điện cực Cu và SS304 trong cặp điện cực Cu-SS304 sau 24 giờ OCP ở điều kiện pH khác nhau thu được suy ra từ phép ngoại suy Tafel | 82  |
| <b>Bảng 4.2.</b> Kết quả phân tích dữ liệu EIS cho điện cực Cu và SS304 trong cặp điện cực Cu-SS304 sau 24 giờ OCP                                                          | 87  |
| <b>Bảng 4.3.</b> Kết quả ngoại suy Tafel cho điện cực Cu và SS304 sau 24 giờ OCP                                                                                            | 89  |
| <b>Bảng 4.4.</b> Kết quả ngoại suy Tafel cho điện cực Cu và SS304 sau 24 giờ ghép đôi                                                                                       | 102 |
| <b>Bảng 5.1.</b> Thông số $E_{corr}$ , $i_{corr}$ và $\beta$ thu được bằng phương pháp ngoại suy tuyến tính từ đường cong PD                                                | 118 |

## DANH MỤC HÌNH ẢNH

- Hình 1.1.** Hình ảnh mô tả sự đa dạng của điêu khắc trong nghệ thuật tượng đài cổ xưa ở Bắc Á. 1 - Tượng thần Shigir lớn, 2 - Tượng thần Shigir nhỏ, 3 - Phù điêu bằng gỗ từ đầm lầy than bùn Shigir, 4 - Phù điêu từ đầm lầy than bùn Gorbunovo, 5 - Kamen Dyrovatiy, 6, 6A Tanay, 7 - Bratskiy, 8 - Uda, 9 - Shumilikha, 10, 11 - Tác phẩm điêu khắc bằng gỗ về văn hóa biển Bering cổ, 12, 14 - Tác phẩm điêu khắc các nền văn hóa Kondon, Voznesenovka và Malyshevo vùng Amur [2] (CCC 600193602)..... 1
- Hình 1.2.** Hình ảnh các chi tiết điển hình của Trống đồng Đông Sơn [6] (CCC 1561231-1)..... 2
- Hình 1.3.** Hình ảnh một số phù điêu bằng đồng điển hình tại Châu Âu: (a) Tượng Marcus Aurelius thời kỳ cổ đại, (b) Cánh cửa Gates of Paradise, (c) Thánh Gioan, (d) Thánh Matthew thời kỳ Trung Cổ, (e) Tượng David thời kỳ Phục Hưng, (f) Thần Mercury, (g) Tượng đài Peter Đại Đế thời kỳ Baroque, (h) Tượng Nữ thần Tự do và (i) Tượng The Burghers of Calais thế kỉ XIX-XX..... 5
- Hình 1.4.** Hình ảnh một số phù điêu bằng đồng điển hình tại Châu Á: (a) Tượng Đại Phật Thiên Tân, Hongkong, (b) Tượng Ushiku Daibutsu, Nhật Bản, (c) Chuông đồng tại chùa Bulguksa, Hàn Quốc và (d) Tượng Phật bằng đồng tại chùa Shwedagon, Myanmar..... 7
- Hình 1.5.** Hình ảnh một số phù điêu bằng đồng điển hình tại Châu Mỹ: (a) và (b) Tượng Nữ Thần Tự Do, (c) Tượng Spirit of Detroit tại thành phố Coleman A, (d) Tượng cưỡi ngựa Simón Bolívar, (e) Tượng El Caballito de Tolsá (Vua Charles IV), (f) Tượng Miguel Hidalgo y Costilla và (g) El Ángel de la Independencia (Thiên thần Độc lập)..... 8
- Hình 1.6.** Hình ảnh một số phù điêu bằng đồng điển hình tại Châu Phi: (a) Phù điêu chiến binh và người hầu ở thế kỷ XVI-XVII, (b) Phù điêu mô tả

|                                                                                                                                                                                                                                            |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| ông Oba cưỡi ngựa cùng người hầu và (c) Phù điêu hình người thổi kèn.....                                                                                                                                                                  | 9  |
| <b>Hình 1.7.</b> Hình ảnh một số phù điêu bằng đồng điển hình tại Châu Úc: (a) Phù điêu Captain James Cook, (b) Phù điêu Matthew Flinders và (c) Phù điêu William Bligh.....                                                               | 10 |
| <b>Hình 1.8.</b> Tổ hợp kim loại sử dụng trong điêu khắc phù điêu tại Việt Nam đã được phát hiện (không bao gồm TD/7, xỉ); thanh tỷ lệ dài 50 mm (trên) [47] (CCC 1561251-1) và các kiểu trống đồng năm 1902 (dưới) (CC BY-NC-ND 4.0)..... | 11 |
| <b>Hình 1.9.</b> Các hiện vật bằng đồng phát hiện tại khu vực Vườn chuối tại Hà Nội (CC BY-NC-ND 4.0).....                                                                                                                                 | 12 |
| <b>Hình 1.10.</b> (a) Tượng Bác bằng đồng tại phố đi bộ Nguyễn Huệ [51] và (b) Tượng Bác bằng đồng tại Sở chỉ huy Quân khu 7.....                                                                                                          | 13 |
| <b>Hình 1.11.</b> (a) Mặt cắt ngang vách phù điêu và mặt đứng bức phù điêu tại trung tâm khu di tích; (b) bản thiết kế và (c) thực tế .....                                                                                                | 15 |
| <b>Hình 1.12.</b> Mặt cắt ngang tấm tường bê tông cốt thép phía sau phù điêu.....                                                                                                                                                          | 16 |
| <b>Hình 1.13.</b> Mặt cắt dọc vách phù điêu.....                                                                                                                                                                                           | 16 |
| <b>Hình 1.14.</b> Cấu tạo chi tiết sườn cứng phù điêu.....                                                                                                                                                                                 | 17 |
| <b>Hình 1.15.</b> Hình ảnh tắc kê kết nối.....                                                                                                                                                                                             | 18 |
| <b>Hình 1.16.</b> Hình ảnh các mảnh phù điêu sau khi đúc.....                                                                                                                                                                              | 19 |
| <b>Hình 1.17.</b> Hình ảnh: (a) hàn bằng khí nhiên liệu, (b) nối mẫu hàn với ngọn lửa hàn, (c) phát lửa khi đưa que hàn vào và (d) sóng hàn hình thành trên mẫu sau khi hàn bằng khí nhiên liệu (CC BY-NC-ND 4.0).....                     | 20 |
| <b>Hình 1.18.</b> Cấu trúc mối hàn đồng (a) có và (b) không xử lý bằng nhiệt; (c và d) mô tả kết tủa silicon và lỗ rỗng tại mối hàn đồng trước khi xử lý nhiệt (CC BY 4.0).....                                                            | 22 |
| <b>Hình 1.19.</b> (a) Mặt cắt ngang của mối hàn đồng và (b) hình ảnh SEM và bản đồ EDS các nguyên tố tại mối hàn đồng (CC BY 4.0).....                                                                                                     | 23 |

|                   |                                                                                                                                                                                                                                                             |    |
|-------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Hình 1.20.</b> | (a và b) các vị trí trũng tại mối hàn sau khi bị kéo đứt, (c) chỗ trũng và lỗ chân lông tại mối hàn, (d) độ trệch mạng phức tạp, tường trệch mạng và biên hạt thứ cấp hình thành tại mối hàn, (e) vết nứt do ứng suất dư tại mối hàn (Phụ lục 7-1 ÷ 3)..... | 24 |
| <b>Hình 1.21.</b> | Hình ảnh SEM bề mặt đồng, phân bố mật độ dòng điện galvanic trên bề mặt điện cực WBE mô tả ăn mòn điểm và cơ chế ăn mòn trong dung dịch chứa ion $\text{Cl}^-$ (Phụ lục 8).....                                                                             | 26 |
| <b>Hình 1.22.</b> | Hình ảnh suy giảm vật liệu do ăn mòn: (a) thép không gỉ và (b) đồng khi cặp ghép đôi đồng – thép không gỉ hoạt động trong dung dịch điện ly.....                                                                                                            | 27 |
| <b>Hình 1.23.</b> | Hình ảnh thiết lập thử nghiệm hệ thống đường ống ba kim loại khác nhau và xuất hiện 2 cặp ăn mòn galvanic. (CCC 1561231-1).....                                                                                                                             | 29 |
| <b>Hình 2.1.</b>  | Hình ảnh (a) mẫu đồng và (b) mẫu thép 304 trước khi gia công.....                                                                                                                                                                                           | 37 |
| <b>Hình 2.2.</b>  | ATR-FTIR của chất ức chế $\text{La}(\text{4OHcin})_3$ .....                                                                                                                                                                                                 | 39 |
| <b>Hình 2.3.</b>  | Hình ảnh mô tả quá trình tạo mối hàn`.....                                                                                                                                                                                                                  | 40 |
| <b>Hình 2.4.</b>  | Hình ảnh mẫu đo độ cứng.....                                                                                                                                                                                                                                | 43 |
| <b>Hình 2.5.</b>  | Mẫu thử nghiệm điện hóa sau khi gia công (trái: mẫu đồng; phải: mẫu thép không gỉ 304).....                                                                                                                                                                 | 43 |
| <b>Hình 2.6.</b>  | Hình ảnh mẫu đo điện hóa, phân tích SEM/EDS và ATR-FTIR bên trái và mẫu phân tích XPS bên phải.....                                                                                                                                                         | 44 |
| <b>Hình 2.7.</b>  | Cách xác định $E_{\text{corr}}$ , $i_{\text{corr}}$ , và hệ số Tafel.....                                                                                                                                                                                   | 49 |
| <b>Hình 2.8.</b>  | (a) Mạch điện tương đương, (b) đồ thị EIS mô tả bằng Nyquist và Bode của hệ ăn mòn .....                                                                                                                                                                    | 50 |
| <b>Hình 2.9.</b>  | Hình ảnh điện cực trong hệ WBE sau khi đúc nguội bằng epoxy.....                                                                                                                                                                                            | 52 |
| <b>Hình 3.1.</b>  | Phân tích EBSD của hợp kim nền: (a) ban đầu (25 °C), xử lý nhiệt ở (b) 50, (c) 100 °C và (d) phân bố điện tích của các hạt.....                                                                                                                             | 57 |

|                   |                                                                                                                                                                                                                 |    |
|-------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Hình 3.2.</b>  | Phân tích EBSD của mẫu hợp kim tại vùng ảnh hưởng nhiệt: (a) ban đầu (25 °C), xử lý nhiệt ở (b) 50, (c) 100 °C và (d) biểu đồ mô tả phân bố diện tích của các hạt .....                                         | 59 |
| <b>Hình 3.3.</b>  | Phân tích EBSD của mẫu hợp kim tại vùng hàn: (a) ban đầu (25 °C), xử lý nhiệt ở (b) 50, (c) 100 °C và (d) biểu đồ mô tả phân bố diện tích của các hạt.....                                                      | 60 |
| <b>Hình 3.4.</b>  | Phân tích OM tại hai độ phóng đại khác nhau của hợp kim nền: (a và b) không xử lý nhiệt (25 °C), (c và d) 100 và (e và f) 50 °C.....                                                                            | 62 |
| <b>Hình 3.5.</b>  | Phân tích hiển vi quang học tại hai độ phóng đại khác nhau của mẫu hợp kim tại vùng ảnh hưởng nhiệt: (a và b) không xử lý nhiệt (25 °C), (c và d) 100 và (e và f) 50 °C.....                                    | 63 |
| <b>Hình 3.6.</b>  | Phân tích hiển vi quang học tại hai độ phóng đại khác nhau của mẫu hợp kim tại vùng hàn: (a và b) không xử lý nhiệt (25 °C), (c và d) 100 và (e và f) 50 °C .....                                               | 64 |
| <b>Hình 3.7.</b>  | (a) Giảm đồ đo độ cứng Vickers và (b) độ cứng Vickers của mẫu hợp kim nền, hợp kim tại vùng ảnh hưởng nhiệt.....                                                                                                | 65 |
| <b>Hình 3.8.</b>  | Kết quả phân tích thể mạch hở và PD của các mẫu hợp kim: (a và b) mẫu nền, (c và d) mẫu tại vùng ảnh hưởng nhiệt và (e và f) mẫu hàn (hình chèn trong hình b, d và f là kết quả thay đổi mật độ dòng điện)..... | 68 |
| <b>Hình 3.9.</b>  | Kết quả EIS theo thời gian ngâm của mẫu hợp kim ban đầu: (a) 25 °C, (b) 50 và (c) 100 °C.....                                                                                                                   | 71 |
| <b>Hình 3.10.</b> | Kết quả EIS theo thời gian ngâm của mẫu hợp kim tại vùng ảnh hưởng nhiệt: (a) 25 °C, (b) 50 và (c) 100 °C.....                                                                                                  | 72 |
| <b>Hình 3.11.</b> | Kết quả EIS theo thời gian ngâm của mẫu hàn: (a) 25 °C, (b) 50 và (c) 100 °C.....                                                                                                                               | 73 |
| <b>Hình 3.12.</b> | Kết quả EIS theo thời gian ngâm của mẫu hợp kim nền: (a) 25 °C, (b) 50 và (c) 100 °C.....                                                                                                                       | 74 |

|                   |                                                                                                                                                                                                                                                                      |     |
|-------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Hình 3.13.</b> | Kết quả SEM theo thời gian ngâm của mẫu hợp kim tại vùng ảnh hưởng nhiệt: (a) 25 °C, (b) 50 và (c) 100 °C.....                                                                                                                                                       | 75  |
| <b>Hình 3.14.</b> | Kết quả SEM theo thời gian ngâm của mẫu hợp kim tại vùng hàn: (a) 25 °C, (b) 50 và (c) 100 °C.....                                                                                                                                                                   | 76  |
| <b>Hình 4.1.</b>  | (a) Kết quả thể mạch hở OCP và đường cong PD của (b) Cu, (c) SS304 (từ cặp galvanic) ở các pH khác nhau.....                                                                                                                                                         | 80  |
| <b>Hình 4.2.</b>  | Kết quả phân tích EIS của cặp điện cực Cu-SS304 sau 24 giờ OCP, gồm: (a,b) biểu đồ Nyquist của Cu và SS304; (c,d) biểu đồ Bode về module trở kháng, (e,f) góc pha của từng điện cực; (g) kết quả tính toán $R_{ct}$ và (h) $R_{tổng}$ trích được từ dữ liệu EIS..... | 84  |
| <b>Hình 4.3.</b>  | Kết quả PD của (a) Cu và (b) SS304 sau 24 giờ OCP.....                                                                                                                                                                                                               | 88  |
| <b>Hình 4.4.</b>  | Biểu đồ Nyquist của (a) Cu, (b) SS304, (c) Cu - La(4OHCin) <sub>3</sub> , (d) SS304 - La(4OHCin) <sub>3</sub> khi ngâm liên tục 24 giờ.....                                                                                                                          | 89  |
| <b>Hình 4.5.</b>  | Biểu đồ Bode biểu diễn module trở kháng $ Z $ của (a) Cu, (b) SS304, (c) Cu - La(4OHCin) <sub>3</sub> và (d) SS304 - La(4OHCin) <sub>3</sub> sau 24 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 0,6 M.....                                                                         | 90  |
| <b>Hình 4.6.</b>  | Biểu đồ Bode góc pha của (a) Cu, (b) SS304, (c) Cu - La(4OHCin) <sub>3</sub> , (d) SS304 – La(4OHCin) <sub>3</sub> sau 24 giờ ăn mòn.....                                                                                                                            | 92  |
| <b>Hình 4.7.</b>  | Dữ liệu phân tích EIS của điện cực Cu (1) và SS304 (2), bao gồm: $R_{film}$ (a), $R_{ct}$ (b) và $R_{total}$ (c).....                                                                                                                                                | 93  |
| <b>Hình 4.8.</b>  | Hình thái bề mặt của (a) Cu, (b) SS304, (c) Cu - La(4OHCin) <sub>3</sub> và (d) SS304 – La(4OHCin) <sub>3</sub> sau 24 giờ OCP.....                                                                                                                                  | 95  |
| <b>Hình 4.9.</b>  | Kết quả XPS của bề mặt mẫu Cu sau 24 giờ OCP.....                                                                                                                                                                                                                    | 97  |
| <b>Hình 4.10.</b> | Kết quả XPS của bề mặt SS304 sau 24 giờ ăn mòn.....                                                                                                                                                                                                                  | 98  |
| <b>Hình 4.11.</b> | Đường cong PD của điện cực Cu (a) và SS304 (b) sau 24 giờ ghép đôi.....                                                                                                                                                                                              | 101 |
| <b>Hình 4.12.</b> | Kết quả EIS của Cu và SS304 sau 24 giờ ghép đôi, gồm: (a, b) biểu đồ Nyquist của Cu và SS304, (c, d) biểu đồ Bode về $ Z $ và (e, f) góc pha của từng điện cực.....                                                                                                  | 113 |

|                   |                                                                                                                                                                                                    |     |
|-------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Hình 4.13.</b> | Ảnh SEM của bề mặt (a) Cu, (b) SS304, (c) Cu - La(4OHCin) <sub>3</sub> , (d) SS304 - La(4OHCin) <sub>3</sub> sau 24 giờ ghép đôi.....                                                              | 104 |
| <b>Hình 4.14.</b> | Ảnh SEM và kết quả EDS của điện cực Cu (a), SS304 (b), Cu - La(4OHCin) <sub>3</sub> (c) và SS304 - La(4OHCin) <sub>3</sub> (d) 24 giờ ghép đôi.....                                                | 105 |
| <b>Hình 4.15.</b> | Kết quả XPS của điện cực Cu trong cặp galvanic Cu-SS304 sau 24 giờ ghép đôi .....                                                                                                                  | 107 |
| <b>Hình 4.16.</b> | Kết quả XPS của điện cực Cu trong cặp galvanic Cu-SS304 sau 24 giờ ghép đôi .....                                                                                                                  | 108 |
| <b>Hình 5.1.</b>  | Kết quả PD và phân cực cathode của hợp kim đồng trong dung dịch 0,6 M NaCl chứa 0; 0,04; 0,41; 1,22; 2,44 và 4,07 mM: (a) CeCl <sub>3</sub> , (b) PrCl <sub>3</sub> và (c) LaCl <sub>3</sub> ..... | 114 |
| <b>Hình 5.2.</b>  | Đồ thị Nyquist của điện cực đồng: (a) 0, (b) 0,04, (c) 0,41, (d) 1,22, (e) 2,44 và (f) 4,07 mM CeCl <sub>3</sub> .....                                                                             | 117 |
| <b>Hình 5.3.</b>  | Đồ thị Nyquist của điện cực đồng: (a) 0, (b) 0,04, (c) 0,40, (d) 1,21, (e) 2,43 và (f) 4,10 mM PrCl <sub>3</sub> .....                                                                             | 119 |
| <b>Hình 5.4.</b>  | Đồ thị Nyquist của điện cực đồng: (a) 0, (b) 0,04, (c) 0,41, (d) 1,22, (e) 2,44 và (f) 4,07 mM LaCl <sub>3</sub> .....                                                                             | 120 |
| <b>Hình 5.5.</b>  | Phân bố $i_{galvanic}$ trên bề mặt WBE đồng: (a) 0, (b) 0,04, (c) 0,41 và (d) 1,22 mM CeCl <sub>3</sub> (1-10 thứ tự các dây đồng trong điện cực).....                                             | 123 |
| <b>Hình 5.6.</b>  | Phân bố $i_{galvanic}$ trên bề mặt WBE đồng: (a) 0, (b) 0,04, (c) 0,41 và (d) 1,22 mM PrCl <sub>3</sub> .....                                                                                      | 124 |
| <b>Hình 5.7.</b>  | Phân bố $i_{galvanic}$ trên bề mặt WBE đồng: (a) 0, (b) 0,04, (c) 0,41 và (d) 1,22 mM LaCl <sub>3</sub> .....                                                                                      | 125 |
| <b>Hình 5.8.</b>  | Hình thái bề mặt đồng sau 24 giờ ăn mòn: (a) 0, (b) 0,04, (c) 0,41, (d) 1,22, (e) 2,44 và (f) 4,07 mM CeCl <sub>3</sub> .....                                                                      | 126 |
| <b>Hình 5.9.</b>  | Hình thái bề mặt đồng sau 24 giờ ăn mòn: (a) 0, (b) 0,04, (c) 0,41, (d) 1,22, (e) 2,44 và (f) 4,07 mM PrCl <sub>3</sub> .....                                                                      | 127 |
| <b>Hình 5.10.</b> | Hình thái bề mặt sau 24 ăn mòn: (a) 0, (b) 0,04, (c) 0,41, (d) 1,22, (e) 2,44 và (f) 4,07 mM LaCl <sub>3</sub> .....                                                                               | 128 |

- Hình 5.11.** Phân bố các sản phẩm trên bề mặt đồng sau 24 giờ ăn mòn: (a) 0, (b) 1,22 mM  $\text{CeCl}_3$ , (c) 1,22 mM  $\text{PrCl}_3$  và (d) 1,22 mM  $\text{LaCl}_3$ ..... 130
- Hình 5.12.** Phân tích XPS của bề mặt đồng sau 24 giờ ăn mòn: (a) 1,22 mM  $\text{CeCl}_3$ , (b) 1,22 mM  $\text{PrCl}_3$  và (c) 1,22 mM  $\text{LaCl}_3$ ..... 132
- Hình 5.13.** Mô hình FEM và ứng suất trong tấm đồng nghiên cứu (a) Lưới chia cho tấm đồng và (b) Ứng suất trong tấm đồng liên kết bởi 6 chốt inox tại thời điểm ban đầu ( $t = 0$  năm) (đơn vị Pa)..... 139
- Hình 5.14.** Kết quả kiểm tra độ bền của chốt inox và tấm phù điêu dưới tác dụng của tải trọng tĩnh và động: (a) ứng suất trong chốt inox theo năm, (b) ứng suất trong tấm phù điêu, (c) ứng suất trong chốt inox theo số lượng và (d) ứng suất trong chốt inox theo đường kính..... 140
- Hình 5.15.** Kết quả kiểm tra sự hình thành và phát triển vết nứt trên tấm phù điêu: (a) độ rộng và (b) chiều dài của vết nứt, (c) hệ số cường độ ứng suất (K)..... 142
- Hình 5.16.** Kết quả dự đoán tuổi thọ và thời điểm cần thay thế sửa chữa tấm phù điêu và chốt inox: (a) ứng suất, (b) tỷ lệ tăng ứng suất, (c) tuổi thọ mỗi và (d) tuổi thọ tương đối..... 145

## MỞ ĐẦU

### 1. Lý do chọn đề tài

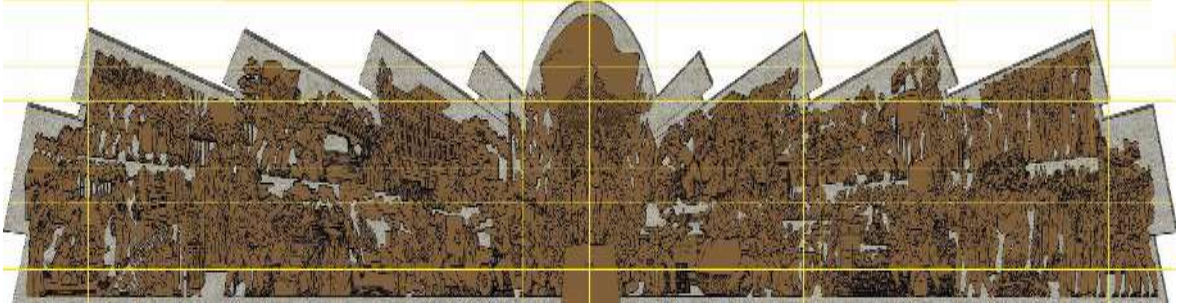
Hiện tượng xuống cấp các công trình bằng đồng do tác động của môi trường hay dư chấn địa lý làm giảm độ bền các công trình đang là những vấn đề nguy hại và cấp thiết hiện nay. Các công trình bằng đồng đối mặt với nguy cơ xuống cấp nghiêm trọng do nước mưa có tính acid, ô nhiễm công nghiệp, hơi muối biển khiến bề mặt hay kết cấu đồng bị xuống cấp. Ngoài ra, việc tiếp xúc trực tiếp với các kim loại khác cũng gây ra hiện tượng ăn mòn điện hóa. Trong năm 2022, để tri ân tưởng nhớ các Anh hùng liệt sĩ đã hy sinh trong chiến dịch Tổng tiến công và nổi dậy Tết Mậu Thân năm 1968 trên toàn Miền nam Việt Nam, Ủy ban nhân dân thành phố Hồ Chí Minh đã hoàn thành và đưa vào khai thác, sử dụng Khu di tích Láng Le - Bàu Cò tại xã Tân Nhựt, Thành phố Hồ Chí Minh.



**Hình M1.** Mặt bằng tổng thể Khu di tích Láng Le – Bàu Cò.

Khu di tích là nơi tham quan tưởng niệm các Anh hùng, liệt sĩ và là nơi tìm hiểu sự kiện lịch sử trong chiến dịch Tổng tấn công và nổi dậy Xuân Mậu Thân 1968. Đây cũng là nơi cất giữ, bảo quản, gìn giữ, tôn tạo hoặc tu sửa, trưng bày các hiện vật, tài liệu, phim ảnh, tái hiện hình ảnh lịch sử hào hùng của cuộc Tổng tiến công. Địa điểm mà du khách, tổ chức, cá nhân có thể tham quan, nghiên cứu, học tập, tìm hiểu trực

quan sinh động. Khu di tích có tổng diện tích 12 ha được quy hoạch không gian theo dạng công viên chuyên đề, nên có diện tích công viên cây xanh khá lớn. Trong đó, ngoài các công trình chính như tượng đài, nhà trưng bày, đài tưởng niệm, còn có các khu chức năng khác như nhà điều hành, vườn hoa, cây cảnh và các công trình phục vụ du khách tham quan. Bên trong từng khu vực đều bố trí tượng điêu khắc, phù điêu được làm bằng các vật liệu khác nhau như bê tông, đá, đồng, hợp kim đồng.



(a)



(b)

**Hình M2.** Mặt đứng bức phù điêu (a) hình ảnh thiết kế và (b) hình ảnh hoàn thiện.

Điểm đặc sắc nhất của khu di tích đó là kết thúc trục hoành đạo là tổ hợp tượng đài chiến thắng kết hợp phù điêu mang tính nghệ thuật và có giá trị lịch sử. Kết cấu khu vực phù điêu gồm có bức tường làm bằng bê tông cốt thép được cách điệu theo hình dáng bức phù điêu và tắc kê inox được sử dụng để liên kết phù điêu với bức tường phía sau. Phù điêu được làm bằng hợp kim đồng đỏ và sơn phủ bởi một lớp polyurethane (PU) dày có màu đồng kém tự nhiên và bị xuống cấp theo thời gian do các tác nhân môi trường như độ ẩm cao, khí hậu và nhiệt độ thay đổi thường xuyên trong ngày. Phù điêu có diện tích 187 m<sup>2</sup> và được hàn nối các tấm đồng đúc bằng

phương pháp hàn ngọn lửa hàn từ 51 tấm đồng đúc dày 10 mm, gắn kết mảng tường bê tông chịu lực phía sau bằng tắc kê inox.



**Hình M3.** Hình ảnh trích đoạn phù điêu hoàn thiện sau khi sơn phủ PU bề mặt.

## **2. Mục tiêu, đối tượng, phạm vi và phương pháp nghiên cứu**

### **2.1. Mục tiêu tổng quát**

Để đảm bảo chất lượng và an toàn cho công trình bức phù điêu, đề tài tập trung nghiên cứu và đánh giá nhằm thiết lập dữ liệu dự đoán bằng cách nghiên cứu thực nghiệm kết hợp với mô phỏng, nứt gãy tại những vị trí xung yếu như các mối hàn, bề mặt giao diện giữa mối hàn và vật liệu nền, độ bền của tắc kê và màu sắc của bức phù điêu để bảo trì công trình trong quá trình sử dụng. Qua đó, đưa ra dự đoán quá trình hư hỏng, vị trí, phân tích hiện tượng, giải thích cơ chế hư hỏng của công trình. Kết hợp nghiên cứu về cơ học, sức bền vật liệu và khoa học vật liệu mới ứng dụng vào công trình. Từ đó đề xuất các giải pháp tu sửa, bảo hành, bảo trì, bảo vệ chống ăn mòn, vật liệu phủ bề mặt mới nhằm đảm bảo duy trì khả năng chịu lực của công trình trong trạng thái an toàn và màu sắc phù điêu luôn được giữ gìn ở trạng thái mới, bề mặt có màu đồng nguyên thủy.

### **2.2. Mục tiêu cụ thể**

- ✓ Nghiên cứu những vị trí xung yếu như vị trí mối hàn, vị trí tắc kê và bức phù điêu ảnh hưởng đến độ an toàn của công trình như thế nào, để phục vụ việc sử dụng và khai thác bức phù điêu;
- ✓ Nghiên cứu tính chất và phương pháp bảo vệ ăn mòn galvanic giữa thép không gỉ 304 và đồng;

- ✓ Nghiên cứu chất bảo vệ bề mặt, màu đồng của công trình để phục vụ việc sử dụng và khai thác bức phù điêu;
- ✓ Thiết lập dữ liệu để dự đoán và bảo trì bức phù điêu.

### **3. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu**

#### **3.1. Đối tượng nghiên cứu**

Nghiên cứu các vấn đề liên quan đến hiện tượng ăn mòn bề mặt bức phù điêu bằng hợp kim đồng, qua đó dự đoán hư hỏng kết cấu bề mặt bức phù điêu, thí nghiệm kết hợp với mô phỏng để chuẩn đoán nứt gãy của công trình bức phù điêu, qua đó đề xuất giải pháp bảo hành, bảo trì, chất chống ăn mòn bảo vệ bề mặt đồng.

#### **3.2. Phạm vi nghiên cứu**

- ✓ Nghiên cứu cấu trúc mối hàn của tấm phù điêu bằng hợp kim đồng, độ cứng của mối hàn giữa các mảnh phù điêu được hàn ghép với nhau, tính chống ăn mòn của phù điêu, khả năng co giãn theo nhiệt độ trong ngày, sức bền vật liệu, nhiệt và tốc độ ăn mòn xảy ra tại mối hàn;
- ✓ Nghiên cứu hai kim loại khác nhau gồm đồng và inox 304 tiếp xúc nhau nên ăn mòn galvanic sẽ xảy ra nhanh, cần khảo sát kim loại nào bị ăn mòn. Từ đó đưa ra phương pháp bảo vệ ngăn chặn hiện tượng ăn mòn này xảy ra;
- ✓ Nghiên cứu phụ gia chống oxy hóa bề mặt phù điêu bằng đồng để giữ màu đồng không bị xuống cấp theo thời gian, bền hơn, duy trì màu đồng tự nhiên, biến đổi chậm qua thời gian.

### **4. Phương pháp nghiên cứu**

Phương pháp nghiên cứu thực nghiệm được thực hiện cụ thể như sau:

- Kiểm tra độ cứng (Vickers): Mẫu đồng ban đầu; Mẫu mối hàn; Mẫu vùng ảnh hưởng nhiệt;
- Phương pháp điện hóa;
- Phương pháp phân tích bề mặt.

### **5. Nhiệm vụ nghiên cứu và kết quả đạt được**

#### **5.1. Nhiệm vụ nghiên cứu**

- ✓ Nghiên cứu dự báo hư hỏng xung quanh vị trí mối hàn dựa vào cấu trúc hợp kim, độ cứng Vickers và tính chất ăn mòn;
- ✓ Đánh giá ảnh hưởng của nhiệt độ tại 25, 50 và 100 °C lên cấu trúc hợp kim, độ cứng Vickers và tính chất ăn mòn;
- ✓ Nghiên cứu cơ chế ăn mòn galvanic giữa hợp kim đồng và inox 304 và phụ gia chống ăn mòn galvanic giữa hợp kim đồng và inox 304;
- ✓ Nghiên cứu phụ gia chống oxy hóa bề mặt hợp kim đồng.

## 5.2. Kết quả đạt được

- ✓ Kết quả 1: Nghiên cứu đã xác định được vị trí xung yếu xung quanh mối hàn có cấu trúc phức tạp nhất, vị trí bị đứt khi thử nghiệm kéo và cũng là vị trí ăn mòn ở tốc độ cao nhất trong dung dịch giả định nước biển;
- ✓ Kết quả 2: Khi tăng nhiệt độ xử lý nhiệt thì cấu trúc hợp kim thay đổi không đáng kể, độ cứng tăng và tốc độ ăn mòn tại mối hàn có xu hướng giảm;
- ✓ Kết quả 3: Điện thế ăn mòn của hợp kim đồng và inox 304 khá gần nhau, ăn mòn galvanic xảy ra ở tốc độ chậm, đồng đóng vai trò anode trong dung dịch giả định nước biển. Phụ gia chống ăn mòn galvanic giữa hợp kim đồng và inox 304 cũng được nghiên cứu, kết quả cho thấy hợp chất kim loại đất hiếm và gốc hữu cơ đạt hiệu quả ức chế cao cho cả thép và đồng, cũng như giảm đáng kể điện thế galvanic giữa đồng và thép dẫn đến hiệu quả ức chế galvanic cao;
- ✓ Muối  $REMCl_3$  ( $REM = Ce, La, Pr$ ) được thử nghiệm như những phụ gia chống ăn mòn cho hợp kim đồng, hiệu quả ức chế cao và giảm thiểu ăn mòn cục bộ do mật độ dòng anode và cathode được phân bố tự do trên bề mặt. Đồng thời, bề mặt đồng cũng đạt được hiệu quả chống ăn mòn cao.

## 6. Bố cục luận án

Luận án được bố cục gồm phần mở đầu, chương 1, chương 2, chương 3, chương 4, chương 5 và phần kết luận, cụ thể như sau:

### Mở đầu

Trình bày về lý do chọn đề tài, mục tiêu nghiên cứu, các đối tượng nghiên cứu, phạm vi nghiên cứu và phương pháp nghiên cứu.

## **Chương 1: Tổng quan các công trình bằng đồng**

Các công trình khoa học tiêu biểu và cập nhật những thành tựu mới nhất trong lĩnh vực nghiên cứu. Thông qua đó, chương này đưa ra các phân tích, đối chiếu và đánh giá khách quan về thực trạng nghiên cứu tại Việt Nam cũng như trên thế giới, nhằm xác lập cơ sở lý luận vững chắc cho đề tài. Cụ thể, chương 1 giới thiệu sơ nét về quá trình lịch sử hình thành, vật liệu được sử dụng trong nghệ thuật điêu khắc và phù điêu từ thuở sơ khai đến nay; trong đó tập trung vào các công trình phù điêu bằng đồng, hợp kim đồng trong và ngoài nước. Sau đó, tập trung giới thiệu phù điêu Mậu Thân 1968 tại Khu di tích Láng Le – Bàu Cò, xã Tân Nhựt, Thành phố Hồ Chí Minh (đối tượng nghiên cứu của đề tài) và các vấn đề cần giải quyết.

## **Chương 2: Đối tượng và phương pháp nghiên cứu**

Chương 2 mô tả mẫu và phương pháp chuẩn bị mẫu, điều kiện và thông số của các phương pháp kiểm tra. Tiếp tục phân tích, làm rõ khung lý thuyết và logic thiết kế nghiên cứu, các kỹ thuật thực nghiệm được lựa chọn tương ứng với từng mục tiêu cụ thể của luận án. Tổng hợp danh mục các nguồn lực về vật tư, trang thiết bị và các dịch vụ hỗ trợ cần thiết sử dụng để hoàn thành các nội dung của luận án.

## **Chương 3: Nghiên cứu cấu trúc, độ cứng và tính chất ăn mòn xung quanh vị trí mối hàn đồng**

Chương 3 trình bày kết quả, thảo luận cấu trúc, độ cứng Vickers và tính chất ăn mòn để dự báo hư hỏng xung quanh vị trí mối hàn. Mẫu đồng ban đầu, mối hàn và vùng ảnh hưởng nhiệt được nghiên cứu và đánh giá sự thay đổi của cấu trúc vật liệu cũng như tính chất ăn mòn của từng vị trí xung quanh mối hàn. Độ cứng cũng được kiểm tra xuyên suốt mối hàn để đánh giá thay đổi độ cứng xung quanh mối hàn. Đồng thời, chương 3 tập trung nghiên cứu dự báo hư hỏng xung quanh vị trí mối hàn sau khi xử lý nhiệt ở 100 °C trong 12 giờ và để nguội 12 giờ, chu kỳ lặp lại 240 giờ.

## **Chương 4: Đánh giá ăn mòn và ức chế ăn mòn galvanic giữa đồng và inox 304**

Chương 4 sẽ tập trung nghiên cứu ăn mòn galvanic giữa đồng và inox 304 trong dung dịch nước biển giả định (NaCl 0,6 M). Vai trò anode và cathode của hợp kim đồng và inox 304 sẽ được đánh giá chi tiết bằng các phương pháp điện hóa và phân

tích bề mặt. Đồng thời, phụ gia chống ăn mòn galvanic giữa hợp kim đồng và inox 304 (hợp chất kim loại đất hiếm và gốc hữu cơ) được sử dụng và đánh giá bằng các phương pháp điện hóa hiện đại và phân tích bề mặt tiên tiến. Báo cáo sẽ đánh giá ăn mòn và ức chế ăn mòn của từng điện cực, sau đó tiến hành đánh giá ăn mòn và ức chế ăn mòn galvanic khi ghép đôi hợp kim đồng và inox 304.

### **Chương 5: Nghiên cứu phụ gia chống ăn mòn bề mặt hợp kim đồng**

Chương 5 đánh giá khả năng áp dụng và các công dụng cụ thể của phụ gia chống ăn mòn trong hoạt động bảo vệ kim loại đồng. Phụ gia chống ăn mòn là một trong những phương pháp được các chuyên gia bảo tồn - phục hồi sử dụng để bảo tồn di sản văn hóa bằng đồng. Các yêu cầu và nhu cầu cụ thể đối với hợp chất  $REMCl_3$  chống ăn mòn trong phương pháp xử lý bảo tồn được xem xét cũng như sử dụng các phương pháp điện hóa và phân tích bề mặt để đánh giá hiệu quả bảo vệ của chúng. Từng chất  $CeCl_3$ ,  $LaCl_3$  và  $PrCl_3$  sẽ được sử dụng để thử nghiệm và so sánh hiệu suất ức chế ăn mòn đồng trong dung dịch giả định nước biển ( $NaCl$  0,6 M) bằng phương pháp áp dòng, áp thế và phân tích bề mặt. Chất ức chế tạo màng oxide ổn định trên bề mặt đồng sẽ được đưa vào ứng dụng tiếp theo.

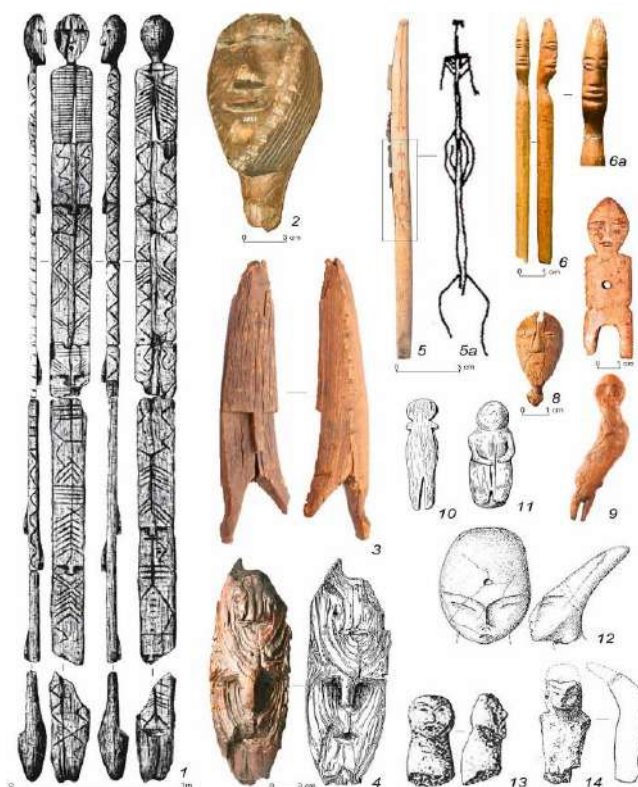
### **Kết luận và kiến nghị**

Trình bày về các kết quả đạt được của luận án và chi tiết những ưu, nhược điểm của luận án cũng như định hướng tiếp theo của đề tài.

## Chương 1. TỔNG QUAN CÁC CÔNG TRÌNH BẰNG ĐỒNG

### 1.1. Điều khắc và phù điêu

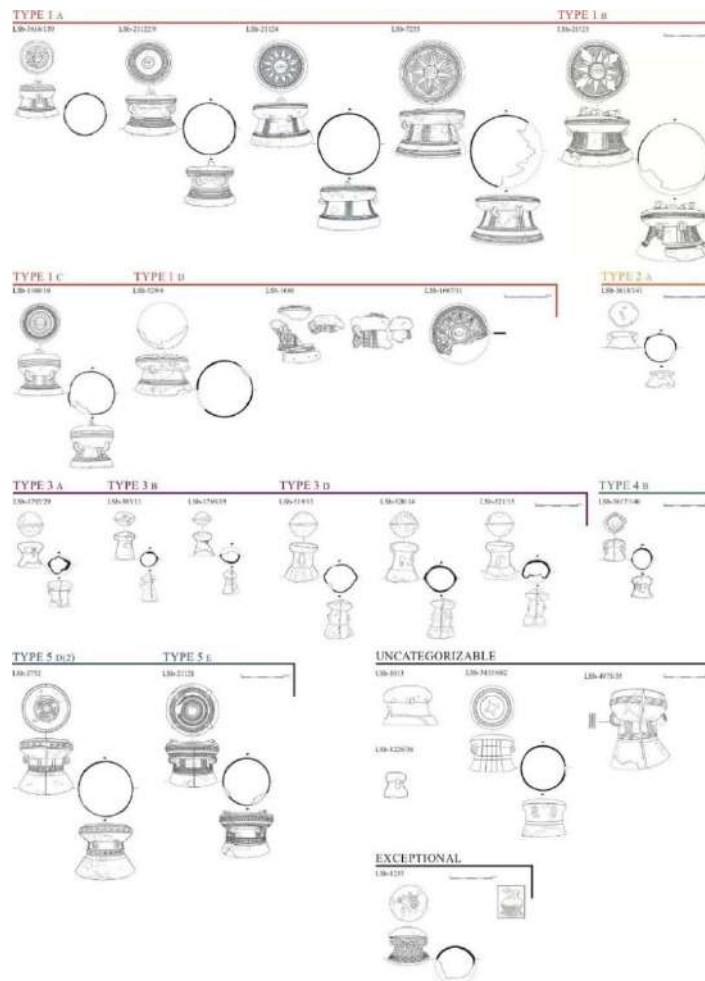
Điều khắc được xem như một nghệ thuật tạo hình và là kết quả của một hoạt động thị giác trong không gian ba chiều [1]. Nghệ thuật điều khắc xuất phát từ thời tiền sử khoảng 25.000 năm trước, phản ánh trình độ nhận thức, văn hóa và tín ngưỡng từng thời kỳ, từ thời tiền sử, sau đó chuyển sang thời kỳ Phục Hưng và Cổ điển, đến hiện đại và đương đại.



**Hình 1.1.** Hình ảnh mô tả sự đa dạng của điều khắc trong nghệ thuật tượng đài cổ xưa ở Bắc Á. 1 - Tượng thần Shigir lớn, 2 - Tượng thần Shigir nhỏ, 3 - Phù điêu bằng gỗ từ đầm lầy than bùn Shigir, 4 - Phù điêu từ đầm lầy than bùn Gorbunovo, 5 - Kamen Dyrovatiy, 6, 6A Tanay, 7 - Bratskiy, 8 - Uda, 9 - Shumilikha, 10, 11 - Tác phẩm điêu khắc bằng gỗ về văn hóa biển Bering cổ, 12, 14 - Tác phẩm điêu khắc các nền văn hóa Kondon, Voznesenovka và Malyshevo vùng Amur [2] (CCC 600193602).

Hình 1.1 mô tả sự đa dạng của điều khắc và vật liệu điều khắc khác nhau [2]. Điều khắc phát triển theo từng thời kỳ, mỗi thời kỳ sẽ có các tác phẩm điêu khắc nổi tiếng

với phong cách và đặc trưng riêng, mang nhiều ý nghĩa. Thời kỳ đồ đá tiêu biểu là các bức tượng nữ thần Venus thường được làm từ xương hoặc đá, thể hiện hình dáng phụ nữ với những đường cong rõ nét. Ngoài ra, nhiều nền văn hóa bản địa ở Bắc Mỹ sử dụng xương động vật để điêu khắc. Trong giai đoạn nền văn minh Cổ Đại tại thời La Mã, điêu khắc phát triển mạnh mẽ và tạo ra nhiều tác phẩm nổi bật như tượng Pharaon và tượng Thần linh [3].



**Hình 1.2.** Hình ảnh các chi tiết điển hình của Trống đồng Đông Sơn [6] (CCC 1561231-1).

Nghệ thuật điêu khắc Hy Lạp đã trải qua nhiều giai đoạn từ Archaic đến Classical và Hellenistic, các tác phẩm từ thời kỳ này đặc biệt chú trọng đến tỷ lệ, chuyển động và cảm xúc [4]. Tương tự, nền văn minh La Mã cũng nổi tiếng với những bức tượng chân dung bằng đá hoặc đồng, thể hiện nét mặt và cảm xúc của nhân vật một cách tả thực theo sở thích cá nhân, nhằm thể hiện quyền lực chính trị cũng như vinh danh các

nhân vật lịch sử. Đến thế kỷ XIX và XX, nghệ thuật điêu khắc tiếp tục phát triển với sự xuất hiện của các tác phẩm mang phong cách ấn tượng, mở ra nhiều hướng đi mới cho nghệ thuật sau này.

Điêu khắc tại Việt Nam trải qua nhiều giai đoạn và thời kỳ khác nhau, từ buổi sơ khai đến hiện đại, thể hiện bản sắc dân tộc khá phong phú [5]. Tại thời kỳ tiền sử, các sản phẩm thời kỳ đồ đá cũ được khắc hình trên đá, trên các bức tượng phản ánh tín ngưỡng, tôn giáo và hoạt động của con người lúc bấy giờ. Khoảng 1000 TCN - 100 CN là thời kỳ văn hóa Đông Sơn, Tác phẩm điêu khắc nổi bật là Trống đồng Đông Sơn [6]. Trong đó, chi tiết diễn hình của Trống đồng Đông Sơn được thể hiện trong Hình 1.2.

Thời kỳ Lý - Trần phát triển điêu khắc thiên về Phật giáo [5], với nhiều tác phẩm có giá trị như tượng Phật và Bồ Tát được chế tác từ gỗ, đá hoặc đồng với nhiều kích thước khác nhau. Thời kỳ nhà Lê đạt được nhiều thành tựu của nghệ thuật điêu khắc Việt Nam [5]. Nghệ thuật điêu khắc thời kỳ nhà Lê thường đi đôi với kiến trúc, tạo nên các công trình mang đậm tôn giáo và di sản văn hóa. Thời kỳ Pháp thuộc được tiếp xúc với nền văn hóa du nhập của người Pháp, ảnh hưởng văn hóa phương Tây nghệ thuật điêu khắc bắt đầu tiếp nhận, diễn ra sự phát triển về văn hóa, xuất hiện những yếu tố hiện đại, với nhiều tác phẩm mang phong cách mới [5]. Từ thế kỷ XX đến nay, nghệ thuật điêu khắc trong nước phát triển khá mạnh, được liên kết giữa truyền thống và hiện đại, đạt được những thành tựu ở cả nội dung và hình thức, cũng như mang đậm ý nghĩa dân tộc.

Phù điêu (Reliefs) là một nghệ thuật tạo hình, tác động đến thị giác và cảm xúc người nhìn (quan sát hay xem) [7]. Đây là kỹ thuật chạm nổi trên một mặt phẳng, tùy phương pháp chế tác, phù điêu được chia thành hai dạng, bao gồm khối dương (phần họa tiết nổi cao hơn bề mặt nền) và khối âm (hay khối chìm) tức phần họa tiết được đục hay khoét sâu hơn bề mặt nền. Có thể diễn tả được cả nhân vật lẫn hình ảnh không gian, đến hình khối trong kiến trúc xây dựng, cũng như phong cảnh thiên nhiên và thời tiết và cảm xúc của con người. Phù điêu đã trải qua chiều dài của lịch sử và rất phong phú, từ những hình thức cổ đại đến nghệ thuật hiện đại [8]. Nó thể hiện sự nổi

bật của nghệ thuật và được dùng làm phương tiện truyền tải văn hóa, lịch sử và tư tưởng của nhân loại.

Các bức phù điêu thường gắn liền với công trình điêu khắc kiến trúc như tượng đài, đền đài, cung điện để trang trí và truyền tải thông điệp [8]. Vật liệu sử dụng trong điêu khắc thay đổi thường xuyên và đa dạng hóa trong suốt lịch sử phát triển từ đá, gỗ, đất nung, gốm sứ, sáp và các kim loại đúc [2,9,10]. Tuy nhiên, kim loại, điển hình là đồng, nhờ có độ bền, khả năng dễ gia công, chống ăn mòn tốt, đồng thường ít bị hư hỏng và được ưu tiên sử dụng so với các kim loại khác. Đồng đã trở thành vật liệu lý tưởng cho điêu khắc từ trước tới nay. Tính chất đặc biệt của đồng là độ bền dẻo cao, chịu được khoảng thay đổi nhiệt độ rộng, đặc biệt khả năng lấp đầy chi tiết phức tạp khi đồng đặc trong quá trình đúc hay hàn, chúng có thể nở ra trước khi đồng kết, đặc tính này được sử dụng tạo bức phù điêu có các chi tiết phức tạp. Để hoàn thiện tác phẩm các mảnh được tạo khối, sau đó làm sạch, đánh bóng và có thể được sơn, nhuộm, hoặc mạ một lớp mỏng để tăng tính thẩm mỹ [11]. Kỹ thuật được sử dụng để điêu khắc những bức phù điêu lớn, hình dạng phức tạp với chi tiết nhỏ, tinh xảo có độ lồi lõm nhất định. Các chi tiết này thường rất khó chế tạo bằng các kỹ thuật khác hoặc nếu có thì thời gian thực hiện rất lâu và chi phí cao. Do đó, đồng và hợp kim hiện nay được ưu tiên sử dụng để chế tạo phù điêu bằng phương pháp đúc từng mảnh và tạo khối bằng phương pháp hàn.

## **1.2. Phù điêu bằng đồng**

Phù điêu bằng đồng là biểu tượng rất ấn tượng của điêu khắc trên thế giới. Tại Châu Âu, phù điêu bằng đồng thể hiện một hình thức nghệ thuật rất tinh xảo, phản ánh sự thay đổi và phát triển xã hội, như tóm tắt trong Hình 1.3. Ở thời kỳ cổ đại, đồng được sử dụng để tạc tượng các vị thần linh, hoàng đế và anh hùng. Các tác phẩm phù điêu và tượng đồng thời kỳ này thường mang tính giáo dục, ghi lại các chiến công và truyền thuyết thần thoại, chẳng hạn như tượng Marcus Aurelius. Tượng cưỡi ngựa của Marcus Aurelius là một bức tượng cưỡi ngựa La Mã cổ đại trên đồi Capitoline ở Ý. Hiện nay bức tượng được đặt tại Quảng trường Campidoglio, Rome, Ý [12]. Ở thời Trung Cổ, các tác phẩm tượng và phù điêu thường mang tính biểu tượng, đơn giản hóa hình dáng nhưng giàu ý nghĩa tôn giáo. Kỹ thuật sử dụng phối cảnh và chi

tiết chạm khắc đã tạo nên chiều sâu và chuyển động của tác phẩm. Nhà điêu khắc Lorenzo Ghiberti còn có những tác phẩm bằng đồng khác nổi tiếng như Thánh Gioan và Matthew. Tượng Thánh John The Baptist được xây dựng từ năm 1412-1416, cao 2,438 m, mang phong cách gothic của Ý với những đường cong mềm mại [13,14].



**Hình 1.3.** Hình ảnh một số phù điêu bằng đồng điển hình tại Châu Âu: (a) Tượng Marcus Aurelius thời kỳ cổ đại, (b) Cánh cửa Gates of Paradise, (c) Thánh Gioan, (d) Thánh Matthew thời kỳ Trung Cổ, (e) Tượng David thời kỳ Phục Hưng, (f) Thần Mercury, (g) Tượng đài Peter Đại Đế thời kỳ Baroque, (h) Tượng Nữ thần Tự do và (i) Tượng The Burghers of Calais thế kỉ XIX-XX.

Các tác phẩm ở thời kỳ Phục Hưng có bước đột phá trong điêu khắc với sự kết hợp giữa kỹ thuật đúc đồng tinh xảo và triết lý nhân văn. Tác phẩm nổi bật ở thời kỳ này là bức tượng David - Bức tượng đồng đứng tự do đầu tiên sau thời La Mã, thể hiện vẻ đẹp lý tưởng hóa và sự sống động. Tác phẩm David Victorious là bức tượng đồng của người anh hùng trong Kinh thánh, được làm vào khoảng những năm 1435-1440, do nhà điêu khắc người Ý Donatello thực hiện. Tác phẩm được làm bằng đồng, có kích thước 154 cm × 65 cm × 60 cm, được đặt ở bảo tàng Bargello, Florence, Ý. Bức tượng có phong cách nhẹ nhàng, thanh thoát, kết hợp với kỹ thuật chế tác đồng tinh tế và các kỹ thuật điêu khắc khác nhau. Gia tộc Medici được cho là đã ủy thác tác

phẩm này cho nhà điêu khắc, vì David là biểu tượng của Florence khi đánh bại đội quân xâm lược vào thế kỷ XV [15].

Vào thời kỳ Baroque và Tân cổ điển, tác phẩm điêu khắc bằng đồng lúc này nhấn mạnh sự kịch tính, cảm xúc mạnh mẽ. Các tác phẩm đồng lúc này trở lại phong cách cổ điển để thể hiện sự thanh thoát, cân đối. Chẳng hạn như tượng thần Mercury là một tác phẩm bằng đồng [16], có kích thước 33,7 cm × 11,1 cm × 17,1 cm, được lấy cảm hứng từ mẫu của nhà điêu khắc Giambologna, được chế tác vào khoảng thế kỉ XVII-XVIII. Một tác phẩm tiêu biểu khác là Tượng đài Peter Đại Đế, một biểu tượng của TP. Saint Petersburg, Nga [17,18]. Bức tượng mô tả Đại đế Peter cưỡi ngựa với dáng vẻ hùng dũng và mang tính bách chiến bách thắng.

Thế kỷ XIX-XX là thời kỳ của chủ nghĩa hiện thực, của cách mạng công nghệ và các phong trào hiện đại. Kỹ thuật đúc đồng được cải tiến, giúp sản xuất các tác phẩm chi tiết các khắc họa phức tạp. Tác phẩm nổi bật thời kỳ này là tượng The Burghers of Calais của Auguste Rodin, được điêu khắc vào năm 1884, là tác phẩm bằng đồng cao 2 m, rộng 2,5 m, tái hiện sáu công dân Calais tình nguyện hy sinh trong chiến tranh năm 1347 để cứu thành phố khỏi sự tấn công. Tác phẩm nổi bật với phong cách hiện thực, không lý tưởng hóa nhân vật mà nhấn mạnh nỗi đau và lòng dũng cảm qua biểu cảm khuôn mặt và tư thế. Bức tượng mang ý nghĩa thể hiện các vấn đề về xã hội, cũng như là một bước đột phá trong nghệ thuật điêu khắc, trở thành biểu tượng hy sinh và lòng can đảm, với bản gốc tại Calais (Pháp) và các bản sao được giới thiệu ở nhiều nơi [19,20].

Châu Á có nhiều công trình kiến trúc bằng đồng mang giá trị nghệ thuật, văn hóa và tôn giáo độc đáo, biểu thị sự tài hoa của các tác giả và tinh thần của từng thời đại như thể hiện trong Hình 1.4. Biểu tượng nổi bật là tượng Đại Phật Thiên Tân [21], bức tượng được hoàn thành vào năm 1993 tại Hong Kong, ngày nay được xem là ngày Đức Phật giác ngộ tại Trung Quốc. Từ đó, các nhà sư và người dân khắp thế giới đến lễ bái và tham quan. Ngoài ra, bức tượng còn tượng trưng cho hòa bình và sự đoàn kết [22]. Tại Nhật Bản, tượng Phật Ushiku Daibutsu [23], cao 120 m, làm từ hàng nghìn tấm đồng, là niềm tự hào về nghệ thuật điêu khắc Phật giáo. Các chi tiết

của tượng được ghép từ 6000 phiến đồng có độ bền cao, thể hiện kỹ thuật chế tác tinh xảo. Khuôn mặt hiền từ và cử chỉ bàn tay tượng trưng cho lòng từ bi [24].



**Hình 1.4.** Hình ảnh một số phù điêu bằng đồng điển hình tại Châu Á: (a) Tượng Đại Phật Thiên Tân, Hongkong, (b) Tượng Ushiku Daibutsu, Nhật Bản, (c) Chuông đồng tại chùa Bulguksa, Hàn Quốc và (d) Tượng Phật bằng đồng tại chùa Shwedagon, Myanmar.

Quả chuông đồng tại chùa Bulguksa có hình dạng đặc trưng, với các hoa văn chạm khắc tinh xảo miêu tả các cảnh Phật giáo và thần thoại. Ý nghĩa của chuông là cầu mong bình an, phúc lành và sự cứu độ, thể hiện sự kết hợp của nghệ thuật đúc đồng với tín ngưỡng Phật giáo [25]. Tượng Phật bằng đồng tại chùa Shwedagon, Myanmar, là một trong những tượng Phật nổi bật và linh thiêng. Chùa Shwedagon, tọa lạc tại Yangon, là ngôi chùa vàng lớn và quan trọng nhất của Myanmar, với tượng Phật bằng đồng là điểm nhấn. Tượng Phật tại Shwedagon là biểu tượng tôn giáo và niềm tin, cũng như việc thờ phụng của người dân Myanmar. Nó có ý nghĩa là sự bảo vệ và là trung tâm tâm linh, thu hút hàng triệu người hành hương và tín đồ Phật giáo từ khắp nơi đến cầu nguyện và chiêm bái [26].

Tại Châu Mỹ (Hình 1.5), một trong những biểu tượng nổi tiếng, tiêu biểu là tượng Nữ thần Tự do được khánh thành năm 1886, tại Hoa Kỳ. Bức tượng dựng lên một sợi xích bị đứt, bị che một nửa bởi áo choàng của bà với ý nghĩa kỷ niệm bãi bỏ chế độ nô lệ trên toàn quốc sau nội chiến Hoa Kỳ [27-29]. Tượng được Pháp tặng cho chính

phủ Hoa Kỳ như món quà chúc mừng kỷ niệm 100 năm ngày độc lập, với mong muốn thúc đẩy sự gắn kết của hai quốc gia. Ở Hoa Kỳ còn có tượng đài Spirit of Detroit nổi tiếng với bức tượng đồng được điêu khắc bởi Marshall Fredericks và được đặt tại TP. Coleman A. Young trên đại lộ Woodward ở Detroit, Michigan. Simón Bolívar (1783-1830) chính là El Libertador, người khởi xướng cách mạng giành độc lập của Venezuela, Colombia, Ecuador, Peru và Bolivia. Để tưởng nhớ công lao của Bolívar, bức tượng ở Bogotá để vinh danh Bolívar. Nó được đặt tại Plaza Bolívar, quảng trường trung tâm của thủ đô Bogotá. Không chỉ ở Bogotá, Colombia mà các bức tượng của ông còn xuất hiện ở nhiều quốc gia khác của Nam Mỹ như: Caracas (Venezuela), Peru và Ecuador để tri ân Bolívar trong việc giải phóng và thống nhất đất nước của các quốc gia Nam Mỹ [30-32].



**Hình 1.5.** Hình ảnh một số phù điêu bằng đồng điển hình tại Châu Mỹ: (a) và (b) Tượng Nữ Thần Tự Do, (c) Tượng Spirit of Detroit tại thành phố Coleman A, (d) Tượng cưỡi ngựa Simón Bolívar, (e) Tượng El Caballito de Tolsá (Vua Charles IV), (f) Tượng Miguel Hidalgo y Costilla và (g) El Ángel de la Independencia (Thiên thần Độc lập).

El Caballito de Tolsá là một bức tượng nổi bật ở Thành phố Mexico, do nhà điêu khắc người Tây Ban Nha Manuel Tolsá chế tác vào năm 1803. Ban đầu, tượng được đặt tại Plaza Mayor (nay là Zócalo) và sau đó trải qua nhiều lần di dời trước khi được đặt cố định tại Plaza Manuel Tolsá trong trung tâm TP. Mexico.



**Hình 1.6.** Hình ảnh một số phù điêu bằng đồng điển hình tại Châu Phi: (a) Phù điêu chiến binh và người hầu ở thế kỷ XVI-XVII, (b) Phù điêu mô tả ông Oba cưỡi ngựa cùng người hầu và (c) Phù điêu hình người thổi kèn.

Năm 2013, bức tượng bị hư hại khi tiếp xúc với acid nitric do quá trình phục chế không thành công, làm mất đi phần lớn lớp dầu bảo vệ ban đầu. Tuy nhiên, từ năm 2016 đến 2017, tượng đã được phục chế lại để khôi phục vẻ đẹp nguyên bản [33-35]. Tượng đài El Ángel de la Independencia (Thiên thần Độc lập) tại Thành phố Mexico, được xây dựng và hoàn thành năm 1910 để vinh danh 100 năm độc lập và ghi nhận công ơn các anh hùng như Hidalgo. Tượng đứng trên cột trung tâm cao 36 m, được làm bằng đá cẩm thạch. Thiên thần cầm một vòng nguyệt quế trong tay phải, biểu tượng của chiến thắng và một dây xích đứt trong tay trái, đại diện cho sự giải phóng khỏi ách thống trị [36,37].

Trong khi đó, nghệ thuật điêu khắc đến từ Châu Phi từ lâu đã nổi danh bởi sự độc đáo, tác phẩm bằng đồng được xem là các di sản thể hiện tinh thần sáng tạo và kỹ thuật vượt trội của các nền văn minh trên lục địa này. Điêu khắc bằng đồng cũng được phát triển sớm tại nhiều nơi ở Châu Phi, đặc biệt nổi bật ở các vương quốc cổ như Benin và Ife (nay thuộc Nigeria) [38]. Từ thế kỷ IX đến thế kỷ XIX, các nghệ nhân

Châu Phi đã phát triển kỹ thuật đúc đồng tinh xảo, tạo ra nhiều tác phẩm đẹp và ý nghĩa. Hình 1.6 mô tả một số phù điêu bằng đồng điển hình tại Châu Phi: phù điêu hình chiến binh và người hầu ở thế kỷ XVI-XVII có chiều cao 47,6 cm; phù điêu mô tả ông Oba cưỡi ngựa cùng người hầu ở khoảng năm 1550-1680; phù điêu hình người thổi kèn. Nhiều công trình nghệ thuật bằng đồng của Châu Phi hiện đang nằm trong các bảo tàng lớn trên thế giới do bị cướp trong thời kỳ thực dân. Hiện nay, các quốc gia Châu Phi như Nigeria đang tích cực làm việc để hồi hương các tác phẩm nghệ thuật quan trọng này.



**Hình 1.7.** Hình ảnh một số phù điêu bằng đồng điển hình tại Châu Úc: (a) Phù điêu Captain James Cook, (b) Phù điêu Matthew Flinders và (c) Phù điêu William Bligh.

Vào năm 1897, hầu hết các tấm kim loại và các đồ vật khác trong bộ sưu tập đã bị lực lượng Anh lấy đi trong cuộc thám hiểm Benin năm 1897, diễn ra khi quyền kiểm soát của Anh ở Nam Nigeria đang được củng cố. Hai trăm tác phẩm đã được đưa đến Bảo tàng Anh, trong khi phần còn lại được các bảo tàng khác ở Châu Âu mua lại [39-44]. Theo truyền thống truyền miệng, các tấm phù điêu lần đầu tiên được chế tác vào đầu thế kỷ XVI, trong thời kỳ tiếp xúc giữa Benin và người Bồ Đào Nha, để trang trí cung điện hoàng gia, nhằm tôn vinh nhà vua cũng như cuộc sống nghi lễ của triều đình.

Châu Úc cũng phát triển khá mạnh điêu khắc phù điêu bằng đồng như thể hiện trong Hình 1.7. Tượng Captain James Cook tại công viên Hyde, được dựng vào năm

1879. Ngoài ra, tượng William Bligh tại Circular Quay, khánh thành vào năm 1987, đề ghi nhận đóng góp của ông trong việc phát triển thương mại hàng hải và sự lãnh đạo thuộc địa New South Wales. Những tác phẩm này giúp khắc họa các giai đoạn nổi bật của nước Úc [45]. Hoạc phù điêu bằng đồng tại Tòa nhà Quốc hội Canberra có ý nghĩa lớn trong thiết kế kiến trúc, thông qua việc kết hợp văn hóa với lịch sử và nghệ thuật của Úc. Đồng thời, chất liệu đồng được lựa chọn không chỉ vì tính thẩm mỹ mà còn nhờ độ bền cao, khả năng tạo lớp gỉ tự nhiên, mang lại vẻ cổ kính và sang trọng.



**Hình 1.8.** Tổ hợp kim loại sử dụng trong điêu khắc phù điêu tại Việt Nam đã được phát hiện (không bao gồm TD/7, xi); thanh tỷ lệ dài 50 mm (trên) [47] (CCC 1561251-1) và các kiểu trồng đồng năm 1902 (dưới) (CC BY-NC-ND 4.0).

Trong kiến trúc Gothic, đồng thường được ứng dụng chế tạo các chi tiết như tay nắm, cửa, đèn chùm và các tác phẩm trang trí. The Guardians, hai bức tượng đồng cao 3 m đặt ở hai bên lối vào triển lãm, thể hiện sự bảo vệ và gìn giữ văn hóa thổ dân Úc. Một chi tiết đặc biệt khác là tấm bảng đồng lớn khắc chữ Eternity, tái hiện lại tác phẩm của nghệ sĩ Arthur Stace, mang thông điệp về sự vĩnh cửu và hy vọng. Các tác phẩm này có tính thẩm mỹ rất cao, mang tính xã hội, bền vững, góp phần khẳng định bản sắc văn hóa và lịch sử của Úc.

Tại Việt Nam, điêu khắc phù điêu cũng đã phát triển từ rất lâu, đa dạng về cả hình dạng, hoa văn và vật liệu, đặc biệt thể hiện đầy đủ những bản sắc dân tộc, văn hóa, thể thao, nghệ thuật, tôn giáo và lòng biết ơn. Người dân sống ở miền Bắc Việt Nam dường như đã tiếp xúc với người Hoa từ rất sớm, nên việc chế tạo đồng bắt đầu tại khu vực này vào thế kỷ thứ II TCN [46]. Trong nền văn hóa Phùng Nguyên, đây là thời kỳ đồ đồng, có khoảng 18 mẫu từ các địa điểm trải dài trên nền văn hóa Đồng Đậu (tại tỉnh Bắc Ninh), Gò Mun và Thành Dền (ở bờ Nam sông Hồng) (Hình 1.8).



**Hình 1.9.** Các hiện vật bằng đồng phát hiện tại khu vực Vườn chuối tại Hà Nội (CC BY-NC-ND 4.0).

Trong đó, một số các mẫu có pha và sử dụng nguyên liệu từ đồng như DTR/12 trong giai đoạn Đông Sơn (thời kì đồ sắt), chiếc rìu bị ăn mòn từ điêu khắc Dai Trach (DTR/8), lưới câu (DTR/7), một chiếc rìu có lỗ cắm (GM/1), một mũi giáo (GM/2)... Qua đó có thể thấy, miền Bắc lưu giữ những điêu khắc cổ xưa, cho phép truyền tải nhiều nền văn hóa khác nhau như của Đông và Đông Nam Á [47]. Ở tỉnh Hà Giang, trống đồng vẫn là một vật dụng văn hóa vật chất quan trọng, được người dân địa

phương lưu giữ như một vật gia truyền. Nhóm trống đồng đầu tiên trong bộ sưu tập trống BTHG/KL/D10, có chiều cao 25,5 cm với đường kính 53,5 cm được coi là chiếc trống có sớm nhất trong bảo tàng. Nhóm thứ 2 có một chiếc trống duy nhất trong bộ sưu tập BTHG.KL/D.18, có chiều cao 37 cm và đường kính 55 cm. Trống đồng trong các thời kì trước đó một lần nữa chứng tỏ lịch sử lâu dài của nghệ thuật đúc đồng tại VN [48].



**Hình 1.10** (a) Tượng Bác bằng đồng tại phố đi bộ Nguyễn Huệ [51] và (b) Tượng Bác bằng đồng tại Sở chỉ huy Quân khu 7.

Sau những năm 1960-1970, trống đồng tiếp tục được tìm thấy tại xã Thiệu Dương, Thanh Hóa và Lãng Ngâm, Bắc Ninh và được lưu giữ tại Bảo tàng Lịch sử [49]. Hơn nữa, tại khu vực Vườn Chuối, là một địa điểm cổ đại tại Việt Nam có diện tích lên tới 800 m<sup>2</sup>, với hơn 19.000 hiện vật, trong đó có 216 tác phẩm bằng đồng và nhiều các tác phẩm kim loại khác (Hình 1.9) [50]. Năm 2010, tượng Hoàng Thái hậu Ý Lan bằng đồng được dựng để vinh danh công hiến của Bà trong lịch sử phát triển của dân tộc. Tại tỉnh Tây Ninh, tượng Phật Tây Bô Đá Sơn tọa lạc ở độ cao 986 m trên đỉnh núi Bà Đen có chiều cao 72 m và được đúc từ 170 tấn đồng đỏ. Các chi tiết hoa văn của đài sen được chạm khắc tinh xảo, có hình mây và ba giọt nước, tượng trưng cho lời cầu mong mưa thuận gió hòa. Tiếp theo là tượng Phật A Di Đà tại thị trấn Sa Pa cũng xác nhận 2 kỷ lục từ Việt Nam và Châu Á cho bức tượng bằng đồng cao nhất Việt Nam và Châu Á. Mới đây nhất, bức phù điêu bằng đồng tại Đền Hùng được khánh thành vào ngày 08/4/2024 đón tiếp nhân dân trong và ngoài nước hành hương

về nơi non thiêng Nghĩa Linh. Để vinh danh các bậc tiền bối cách mạng, những vị lãnh tụ và anh hùng liệt sĩ có công với đất nước, người ta thường đúc các tác phẩm bằng đồng. Đồng thời, những tác phẩm này cũng mang trong mình những giá trị văn hóa đặc sắc riêng.

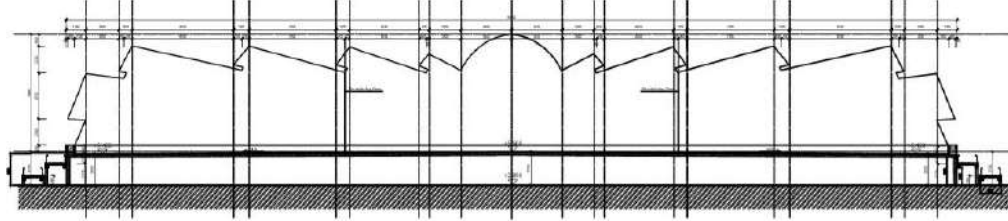
Vào ngày 17/5/2015, nhân dịp kỷ niệm 125 năm ngày sinh của Bác Hồ Kính yêu (19/5/1890 - 19/5/2015), Thành phố Hồ Chí Minh đã long trọng khánh thành tượng đài Chủ tịch Hồ Chí Minh đúc bằng đồng tại phố đi bộ Nguyễn Huệ. Tương tự, tượng Bác bằng đồng đặt tại Sở chỉ huy Quân khu 7 được khánh thành vào ngày 02/9/2024, tượng được đúc bằng đồng đỏ như Hình 1.10 (b). Nhằm đánh dấu cột mốc nửa thế kỷ kể từ ngày làm nên chiến thắng Điện Biên Phủ lẫy lừng (7/5/1954 - 7/5/2004), tại thành phố Điện Biên được bố trí 01 tượng đài chiến thắng Điện Biên Phủ bằng đồng thể hiện hình ảnh ba chiến sỹ cùng nâng bé gái dân tộc Thái. Vào dịp cuối năm 2022, Khu di tích Láng Le - Bàu Cò tại xã Tân Nhựt, Thành phố Hồ Chí Minh đã chính thức khánh thành và đưa vào hoạt động công trình phù điêu bằng đồng.

Qua đó, có thể khẳng định rằng đồng vẫn giữ một vị trí đặc biệt cốt lõi trong nghệ thuật điêu khắc phù điêu cho đến ngày hôm nay. Chất liệu này luôn là ưu tiên hàng đầu khi xây dựng các công trình trọng điểm mang tính biểu tượng. Đồng thời, đây cũng là phương tiện trang nghiêm để biểu thị lòng biết ơn, tri ân sâu sắc đến những người đã cống hiến cho đất nước.

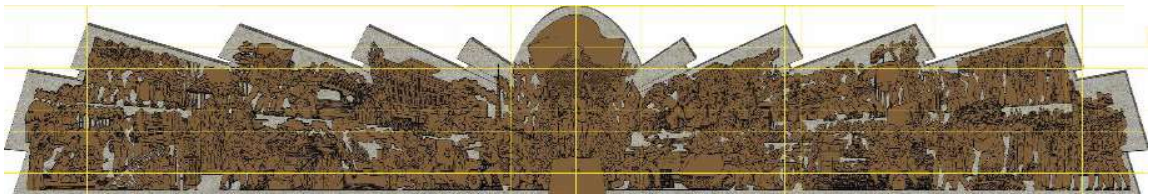
### **1.3. Phù điêu bằng đồng tại xã Tân Nhựt**

Được sáng tác bởi nhà điêu khắc Nguyễn Hoàng Ánh, tác phẩm phù điêu mang chủ đề “Bản anh hùng ca bi tráng” nhằm tái hiện sinh động những mốc son lịch sử cùng sự hy sinh quên mình của quân và dân miền Nam, bao gồm lực lượng giải phóng quân, biệt động, dân công hỏa tuyến, trong chiến dịch Tổng tiến công và nổi dậy Xuân Mậu Thân 1968. Điểm nhấn nghệ thuật của công trình là hình ảnh tia chớp rực sáng, biểu trưng cho tiếng vang chấn động toàn cầu và được ví như “một đòn sét đánh” giáng vào giới cầm quyền Mỹ. Về mặt kỹ thuật, công trình có chiều dài 81 m, chiều cao đỉnh điểm là 9 m, được chế tác từ chất liệu đồng đỏ và ốp kiên cố trên nền tường bê tông (Hình 1.11). Bức phù điêu có bố cục, tỷ lệ không gian hài hòa, thể hiện không gian chiến đấu, các cụm tác chiến nổi bật; khối trung tâm với hình tượng đại diện cho

4 lực lượng quân và dân Việt Nam, thể hiện rõ tư thế xung phong tiến lên, tinh thần ngọn lửa cách mạng trong bối cảnh đô thị Chợ Lớn bị bom đạn tàn phá nặng nề, nêu bật ý chí chiến đấu của nhân dân.



(a)



(b)



(c)

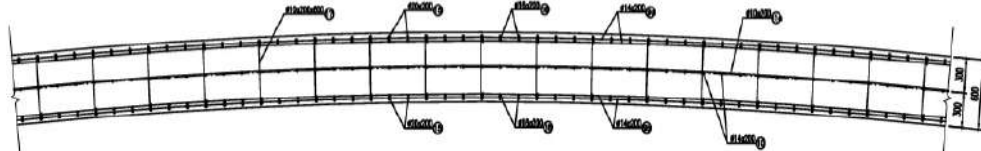
**Hình 1.11.** (a) Mặt cắt ngang vách phù điêu và mặt đứng bức phù điêu tại trung tâm khu di tích; (b) bản thiết kế và (c) thực tế.

Sau khi đúc, các mảnh phù điêu được chở từ xưởng gia công về khu di tích để lắp ráp lên trên tấm tường bê tông cốt thép dày 0,2 m. Kết cấu khu vực phù điêu gồm có tấm tường cách điệu theo hình dáng phù điêu được làm bằng bê tông nguyên khối gắn tắc kê inox chờ sẵn để gắn kết phù điêu. Cụ thể:

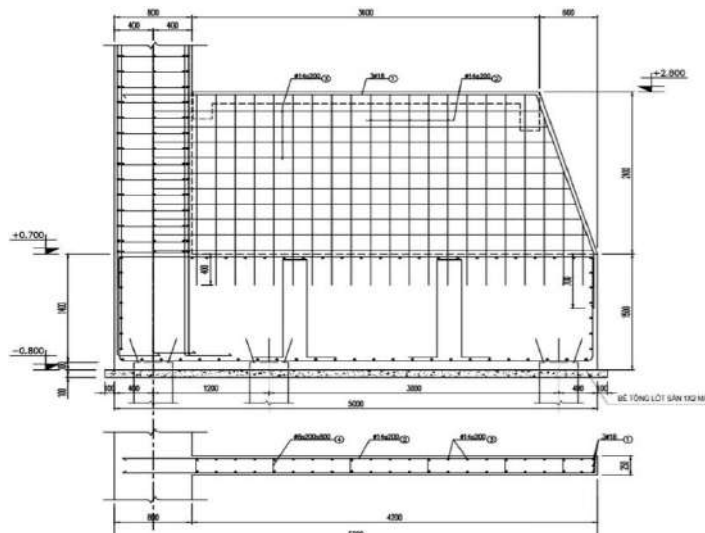
- ✓ Bức tường phía sau phù điêu làm từ bê tông cốt thép toàn khối, có hình dáng cách điệu từ những cánh chim hạc bao xung quanh phù điêu có kích thước chiều dài nhất là 81 m, chiều cao nhất là 9,0 m, bề dày 0,6 m (chưa tính bề dày vật liệu phủ bề mặt). Bức tường bê tông này bố trí 2 khe nhiệt có bề rộng 0,02 m và bố trí đối

xứng hai bên tính từ đường trung điểm của bức tường đến khe nhiệt khoảng cách là 14,85 m;

- ✓ Các điểm lên hoặc xuống của tấm bê tông phía sau (Hình 1.12) dùng để gắn kết phù điêu có khoảng cách lần lượt là 4,60 m; 2,90 m; 0,90 m; 6,35 m; 7,92 m; 1,40 m; 9,25 m; 1,20 m; 1,20 m; 3,00 m; 1,78 m và đối xứng hai bên tính từ đường trung điểm của phù điêu.

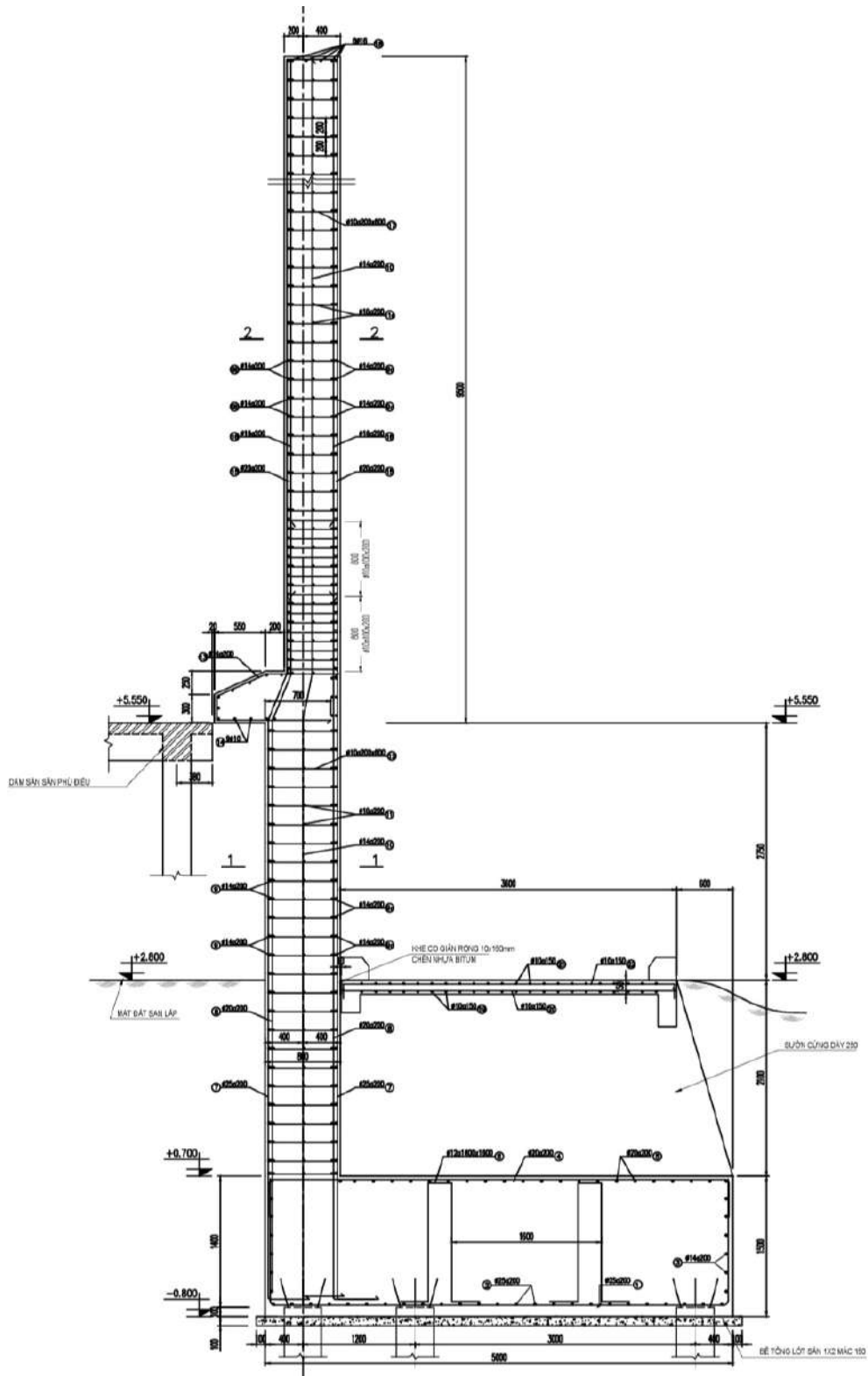


**Hình 1.12.** Mặt cắt ngang tấm tường bê tông cốt thép phía sau phù điêu.



**Hình 1.13.** Mặt cắt dọc vách phù điêu.

Khung cột chịu lực gồm 68 cột bê tông (đánh số thứ tự 139 đến 207) có đường kính cột tùy đoạn từ trên xuống lần lượt là 0,6 m; 0,7 m; 0,8 m với chiều dài tường bê tông tương ứng tính từ trên đỉnh tường bê tông cao nhất xuống đến mặt sàn và chân tường bê tông (phần chôn trong đất) là 9,0 m; 0,5 m; 3,3 m và 2,8 m. Mặt cắt dọc vách phù điêu thể hiện trong Hình 1.13 và cấu tạo chi tiết sườn cứng phù điêu trong Hình 1.14. Khung cột chịu lực khu vực trung tâm phù điêu tương tự khung cột chịu lực hai bên, tuy nhiên phần chính giữa có bệ bê tông cốt thép. Móng cột bê tông chịu lực kích thước 0,8 m × 0,8 m, cốt thép Ø12, đai thép cách khoảng 0,2 m, phủ ngoài bê tông là vữa xi măng có bề dày 0,1 m, bê tông lót đá 1 × 2 mác 150.

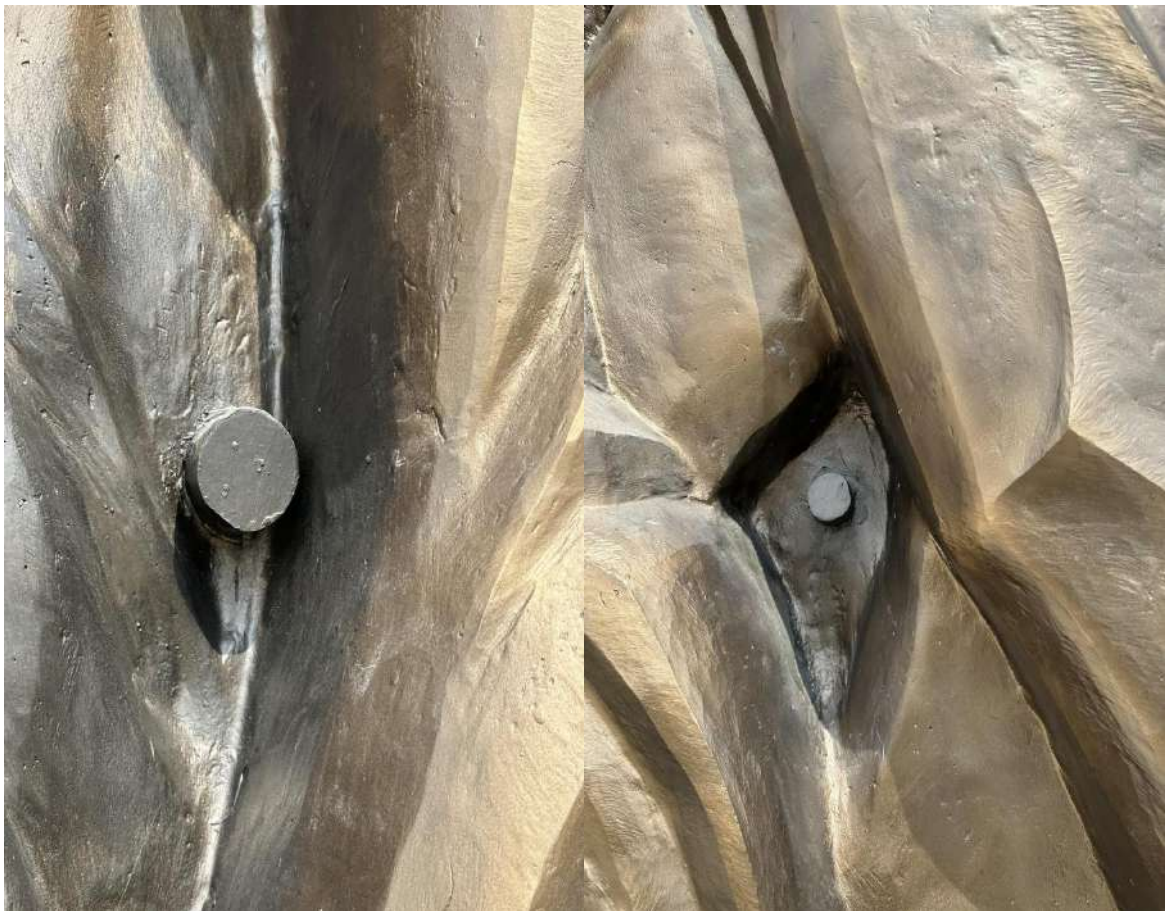


**Hình 1.14.** Cấu tạo chi tiết sườn cứng phù điều.

Trong quá trình đúc thi công tấm bê tông chịu lực đã gắn tổng cộng 95 tắc kê inox (Hình 1.15) phía sau để liên kết hàn với phù điều hợp kim đồng có kích thước chiều

dài lớn nhất 81 m và chiều cao tối đa 9 m. Đường kính tắc kê đầu nhỏ  $\varnothing 0,0185$  m và đầu lớn  $\varnothing 0,0195$  m, tính từ tim đầu nhỏ đến đầu lớn là 0,021 m, độ dày 0,008 m. 51 mảnh phù điêu bằng đồng (Hình 1.16) được hàn bằng phương pháp hàn ngọn lửa để tạo thành bức phù điêu lớn có tổng diện tích  $187 \text{ m}^2$ , được sơn màu đồng. Chiều cao bức phù điêu bằng đồng thấp hơn tám tường bê tông cốt thép phía sau 0,7 m, bề dày 0,025 m. Phía sau phù điêu có 02 khung chịu lực cách nhau 2,0 m để hàn vào các tắc kê chờ sẵn. Phù điêu là điểm nhấn tiêu biểu, tạo nên sức thu hút cho khu di tích, trở thành “địa chỉ đỏ” điểm tham quan nhiều giá trị như:

- ✓ Biểu tượng lịch sử độc đáo, du khách khi tham quan sẽ hiểu thêm về lịch sử những năm tháng hào hùng của dân và quân miền Nam;
- ✓ Biểu tượng văn hóa, phát huy truyền thống “uống nước nhớ nguồn”, tri ân các Anh hùng, liệt sĩ;
- ✓ Phù điêu được bảo quản tốt sẽ trở nên có giá trị rất cao theo thời gian.



**Hình 1.15.** Hình ảnh tắc kê kết nối.



**Hình 1.16.** Hình ảnh các mảnh phù điêu sau khi đúc.

Kể từ khi được đưa vào hoạt động từ tháng 10/2022, công trình đã đón tiếp hơn 40.000 lượt khách đến tham quan. Con số ấn tượng này đặt ra yêu cầu cấp thiết về việc bảo đảm an toàn tuyệt đối cho kiến trúc công trình trước áp lực tham quan du lịch ngày càng lớn. Chính vì vậy, việc tiến hành nghiên cứu, khảo sát và dự báo các nguy cơ tổn hại là thực sự cần thiết, làm cơ sở đề xuất các biện pháp bảo dưỡng định kỳ hiệu quả, nhằm duy trì tuổi thọ và tính an toàn của phù điêu trong suốt giai đoạn vận hành.

#### **1.4. Những tồn tại khi sử dụng và khai thác phù điêu bằng đồng**

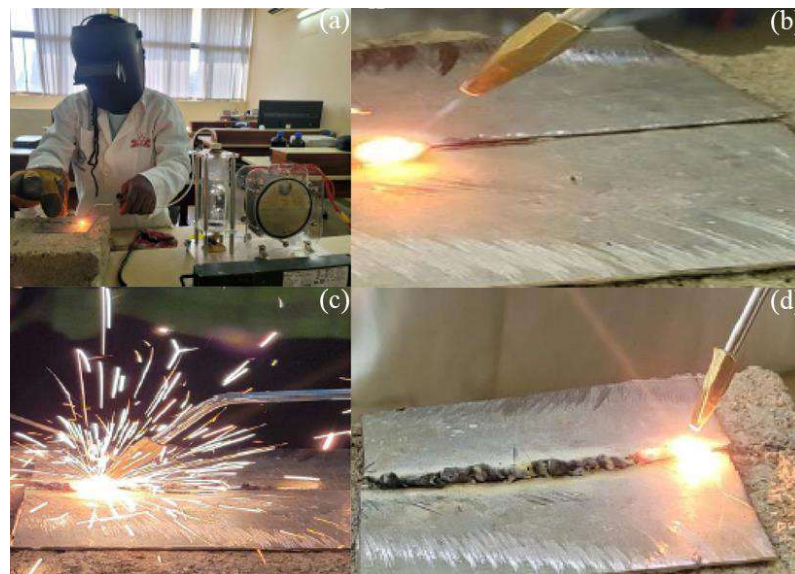
Yếu tố môi trường như độ ẩm và nhiệt độ, kết hợp với sự xuất hiện của các thiết bị đỡ bằng kim loại khác nhau, theo thời gian, chúng luôn là thách thức đối với độ bền của công trình phù điêu bằng đồng. Để kiểm soát chất lượng và rủi ro, công tác nghiên cứu cần tập trung đánh giá toàn diện các chỉ số sau:

- ✓ Liên kết hàn giữa các tấm phù điêu và độ bền của hệ thống tác kê định vị;
- ✓ Khả năng chống chịu ăn mòn tự nhiên và đặc biệt là hiện tượng ăn mòn điện hóa (galvanic) tại vị trí tiếp xúc giữa đồng và inox 304;
- ✓ Sự ổn định và tuổi thọ của lớp sơn bảo vệ bề mặt.

Việc triển khai các nghiên cứu này là cơ sở quan trọng để phát hiện sớm các dấu hiệu hư hại tiềm ẩn, cho phép khắc phục nhanh chóng để nâng cao tuổi thọ và tính an toàn của công trình khi khai thác.

#### 1.4.1. Mối hàn

Hàn để tạo ra bức phù điêu thành khối thống nhất. Có nhiều phương pháp hàn như hàn ma sát, hàn siêu âm, hàn que, hàn hồ quang, hàn oxygen nhiên liệu (hàn ngọn lửa), ... Trong đó, hàn oxygen nhiên liệu (Hình 1.17) là phương pháp hàn phổ biến nhất mối nối sạch và đồng đều. Phương pháp hàn này có tốc độ khí thoát ra tại mỏ hàn, ngọn lửa tạo ra từ mỏ hàn cao và lượng oxygen dư tạo nhiệt độ ngọn lửa cao có hai vùng, trong đó vùng bên trong có nhiệt độ khoảng  $3500^{\circ}\text{C}$  và màu trắng, vùng bên ngoài có nhiệt độ cao nhất khoảng  $1275^{\circ}\text{C}$  và màu xanh lam. Loại ngọn lửa này phù hợp để hàn kim loại và hợp kim đồng, ngọn lửa đốt nóng chảy từng mảnh phù điêu đồng và que hàn (cùng vật liệu với mảnh phù điêu), chúng được nối với nhau đồng đều dưới tác động của ngọn lửa.



**Hình 1.17.** Hình ảnh: (a) hàn bằng khí nhiên liệu, (b) nối mẫu hàn với ngọn lửa hàn, (c) phát lửa khi đưa que hàn vào và (d) sóng hàn hình thành trên mẫu sau khi hàn bằng khí nhiên liệu (CC BY-NC-ND 4.0).

Que hàn được nấu chảy bằng ngọn lửa tại vị trí hàn để lấp đầy vũng hàn, tạo mối hàn liền mạch và giảm độ lõm hay sóng hàn dựa vào kinh nghiệm và trình độ của thợ

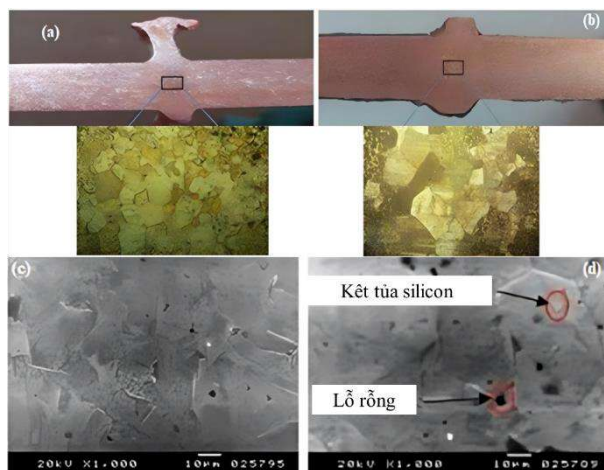
hàn. Do đó, phương pháp hàn oxygen nhiên liệu hay hàn ngọn lửa khá quan trọng trong việc tạo khối phù điều thống nhất từ các mảnh phù điều. Mặc dù vậy, các khuyết tật xung quanh vị trí mối hàn như cấu trúc tại vị trí mối hàn và vùng HEZ có thể bị thay đổi so với cấu trúc của vật liệu nền ban đầu, độ ngấu hay sai lệch hình dáng, cũng như tồn tại các ứng suất dư xung quanh mối hàn, đặc biệt là va chạm xiên giữa hai tấm kim loại trong quá trình hàn và góc va chạm thay đổi [51]. Kết quả dẫn đến những nguy cơ tiềm ẩn ảnh hưởng tồn tại ở công trình, đặc biệt là quá trình ủ nhiệt thường được bỏ qua trong thi công thực tế. Hơn thế nữa, năng lượng cao sinh ra trong quá trình hàn khiến bề mặt xuất hiện các vết lõm hay sóng hàn hoặc bề mặt bị sần sùi [52]. Cấu trúc phân mảnh tại mối hàn cũng sẽ xảy ra do biến dạng dẻo hình thành trong quá trình hàn. Kết quả làm các hạt tinh thể trong vật liệu ban đầu bị biến dạng và tạo thành nhiều mảnh nhỏ hơn, làm giảm kích thước hạt tại mối hàn hoặc các hạt lớn nhỏ nằm xen kẽ, chong chéo tại vùng ảnh hưởng nhiệt.

Hiện tượng này tạo ra cấu trúc không đồng đều hay nhiều vị trí không hoàn hảo xung quanh mối hàn, thường gây ra ăn mòn điểm khi gặp môi trường ăn mòn ẩm. Nó ảnh hưởng đến tính chất cơ như khả năng chịu ứng suất và độ bền của mối hàn [52]. Thông thường, mối hàn đồng - đồng có thể gia tăng độ bền kéo và độ cứng do đặc tính phân mảnh các hạt tinh thể trong cấu trúc mối hàn. Khi khuyết tật ít, kích thước tinh thể mịn và đồng nhất có thể làm giảm các điểm tập trung ứng suất, nguy cơ nứt, làm tăng tính kháng ăn mòn và tính chất cơ. Ngược lại, nếu cấu trúc hạt bị phân mảnh và phân tán không đồng đều, khuyết tật bên trong vật liệu sẽ tồn tại, đồng thời kéo theo sự tập trung của tạp chất tại biên hạt. Hiện tượng này biến vùng biên hạt thành nơi tập trung ứng suất, dễ gây nứt gãy hoặc bị ăn mòn điểm tạo thành lớp oxide đồng màu xanh. Vì lý do này, khu vực xung quanh mối hàn luôn đối mặt với rủi ro tồn tại lớn. Tuy không gây ra những sự cố nguy hiểm đến tính mạng, song vấn đề trên lại làm giảm chất lượng môi trường và ảnh hưởng đến sức khỏe của người dân trong khu vực lân cận. Việc đi sâu khảo sát độ bền vùng mối hàn vì vậy có ý nghĩa rất quan trọng để nâng cao tuổi thọ và chất lượng công trình.

Những tồn tại điển hình xuất hiện xung quanh vị trí mối hàn đồng thường xuất phát từ đặc tính vật liệu đồng, quá trình hàn và điều kiện môi trường. Phân tích được liệt

kê theo các nhóm (i) tồn tại về luyện kim, (ii) tồn tại về công nghệ hàn, (iii) tồn tại về cơ tính, (iv) tồn tại về ăn mòn, (v) tồn tại về ứng suất và biến dạng và (vi) tồn tại trong ứng dụng thực tế. Thứ nhất, tồn tại về luyện kim tại mối hàn đồng là khá phức tạp và đặc thù, xuất phát từ đặc tính vật lý – hóa học của đồng cũng như từ chu trình nhiệt trong quá trình hàn. Đồng có ái lực mạnh với oxygen, vì vậy trong điều kiện nóng chảy tại nhiệt độ cao của quá trình hàn, kim loại nóng chảy dễ bị oxy hóa, các oxide như  $\text{Cu}_2\text{O}$  và  $\text{CuO}$  hình thành và tồn tại trong mối hàn, đặc biệt là vùng ảnh hưởng nhiệt vì tại vị trí này có sự lệch nhiệt độ, vật liệu ban đầu – chưa nấu chảy – nấu chảy.

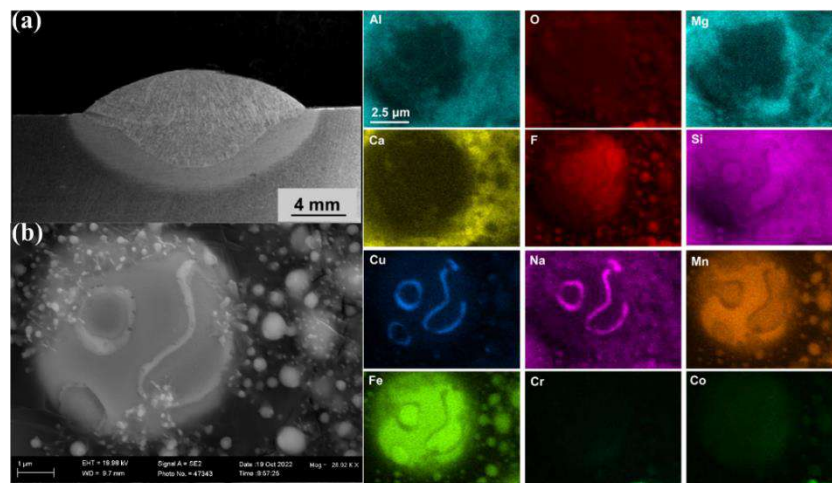
Sự tồn tại của các oxide này trong mối hàn và vùng HAZ không chỉ làm giảm độ tinh khiết của cấu trúc xung quanh vị trí mối hàn mà còn gây ra hiện tượng giòn nóng do hàn thực tế ít khi ủ nhiệt, làm giảm độ dẻo và độ bền kéo của mối hàn. Bên cạnh đó, đồng ở trạng thái nóng chảy có thể hòa tan khí (đặc biệt là hydrogen và oxygen) tương đối cao, trong khi đó kim loại đồng lại đông đặc ngay sau khi hàn, các khí này khó thoát ra ngoài, hình thành các lỗ rỗng khí và khuyết tật như thể hiện trong Hình 1.18 [53]. Điều đó làm ảnh hưởng xấu đến cấu trúc hợp kim, độ bền cơ, khả năng kháng ăn mòn, cũng như độ bền trong quá trình khai thác.



**Hình 1.18.** Cấu trúc mối hàn đồng (a) có và (b) không xử lý bằng nhiệt; (c và d) mô tả kết tủa silicon và lỗ rỗng tại mối hàn đồng trước khi xử lý nhiệt (CC BY 4.0).

Tồn tại luyện kim quan trọng bị ảnh hưởng bởi chu trình nhiệt và việc hình thành các hạt hay tái cấu trúc các hạt. Do đồng có hệ số dẫn nhiệt rất lớn, nhiệt từ vùng hàn lan truyền nhanh vào vùng kim loại ban đầu, tạo ra vùng ảnh hưởng nhiệt rộng trải

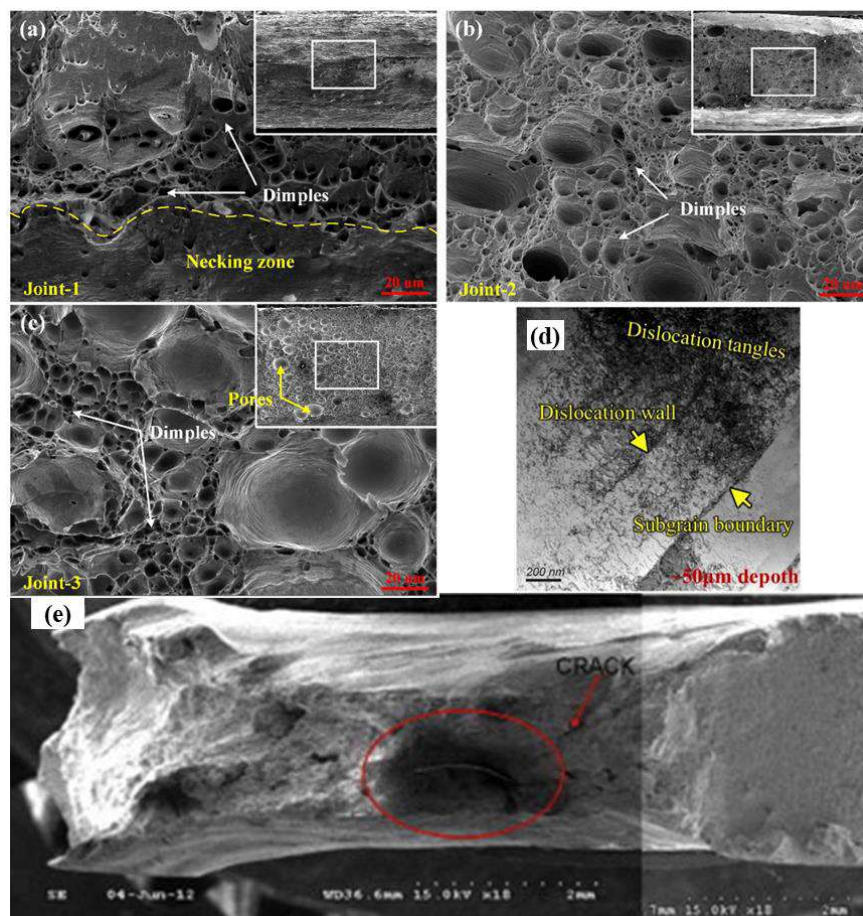
dài từ vũng hàn vào sâu trong vật liệu nền. Kích thước hạt trong vùng này thường tăng làm giảm độ bền va đập, đồng thời tạo ra sự chênh lệch về cơ tính giữa kim loại mối hàn, vùng HAZ và kim loại cơ bản. Hậu quả thường dẫn đến nứt do vận động của dư chấn trong quá trình khai thác. Nhiệt độ thay đổi đột ngột khi hàn còn gây ra việc phân bố không đều các yếu tố hợp kim (nguyên tố pha tạp đối với hợp kim đồng như Hình 1.18(c và d)), dẫn đến tách pha hoặc kết tủa các pha liên kim mới tại ranh giới hạt. Hiện tượng này làm tăng nguy cơ nứt do nhiệt, đặc biệt khi mối hàn chịu ứng suất dư hoặc tải trọng làm việc lâu dài trong suốt quá trình khai thác các công trình. Ngoài ra, hàn còn tạo sự biến dạng và ứng suất dư trong cấu trúc vùng hàn và vùng lân cận. Các ứng suất này kết hợp với các oxide mới tạo, lỗ rỗng do khí và tái cấu trúc các hạt thô sẽ làm tăng khả năng ăn mòn điểm và ăn mòn do ứng suất xung quanh vị trí mối hàn. Như vậy, những tồn tại về luyện kim trong mối hàn đồng sẽ ảnh hưởng đến chất lượng và cơ tính, cũng như làm giảm khả năng kháng ăn mòn của mối hàn.



**Hình 1.19.** (a) Mặt cắt ngang của mối hàn đồng và (b) hình ảnh SEM và bản đồ EDS các nguyên tố tại mối hàn đồng (CC BY 4.0).

Thứ hai, tồn tại về công nghệ hàn khi hàn đồng có tính đặc thù do tính dẫn nhiệt cao, nhiệt độ nóng chảy lớn và tính oxy hóa mạnh. Trước hết, đồng có hệ số dẫn nhiệt rất lớn, khiến nhiệt lượng từ hồ quang hoặc nguồn nhiệt tập trung nhanh chóng truyền đến vùng kim loại cơ bản, làm cho việc đồng nóng chảy không ổn định. Do đó, quá trình hàn đồng thường đòi hỏi nguồn nhiệt có công suất lớn hoặc mật độ năng lượng cao, nếu không sẽ dễ xảy ra các khuyết tật công nghệ như việc ngấu không đồng nhất,

thấu không sâu, mối hàn không liên tục hoặc bám dính kém. Tuy nhiên, khi năng lượng hàn cao và tập trung để bù lại sự tản nhiệt thì mối hàn lại dễ bị cháy cạnh, kim loại nóng chảy bị chảy xệ, bắn tóe mạnh tạo vũng hàn sâu hay biến dạng khu hàn, đặc biệt đối với tấm mỏng hoặc kích thước cần độ chính xác cao. Bên cạnh đó, dòng nóng chảy gây khó khăn khi kiểm soát vũng hàn hay hình dạng mối hàn, độ sâu và bề rộng vũng hàn hình thành phức tạp và khó điều khiển, nhất là tại các vị trí có tư thế hàn khó khăn. Nó ảnh hưởng đến tính ổn định và độ lặp lại của quá trình lắp ráp các công trình thực tế, vì thế, kinh nghiệm và trình độ của thợ hàn rất quan trọng.



**Hình 1.20.** (a và b) các vị trí trũng tại mối hàn sau khi bị kéo đứt, (c) chỗ trũng và lỗ chân lông tại mối hàn, (d) độ trệch mạng phức tạp, tường trệch mạng và biên hạt thứ cấp hình thành tại mối hàn, (e) vết nứt do ứng suất dư tại mối hàn (Phụ lục 7-1 ÷ 3).

Công nghệ hàn đồng cũng phụ thuộc vào lựa chọn vật liệu hàn, chất thêm và khí bảo vệ phù hợp. Nếu thành phần vật liệu hàn không tương thích hoặc khí bảo vệ không đủ tinh khiết, mối hàn dễ bị rỗ khí, tồn tại xỉ hoặc nhiễm oxygen làm liên kết

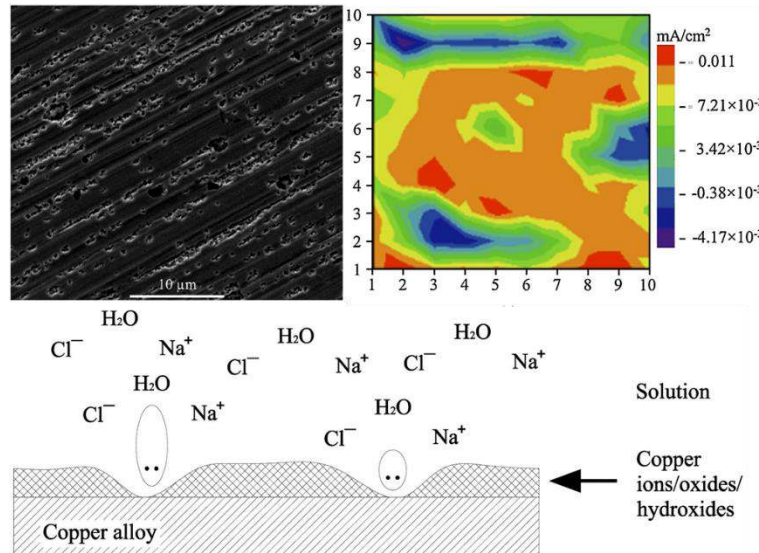
mối hàn bị ảnh hưởng. Ngoài ra, việc gia nhiệt trước các chi tiết hàn là khá cần thiết để tránh tồn tại chênh lệch nhiệt và hạn chế khuyết tật, đồng thời tốc độ làm nguội sau hàn cần được đặc biệt chú ý để tránh nứt và ứng suất dư. Những yêu cầu này làm tăng mức độ phức tạp của công nghệ hàn đồng, đòi hỏi thiết bị chuyên dụng, tay nghề thợ hàn cao và nhiều kinh nghiệm, cũng như chi phí của quá trình hàn là khá lớn.

Thứ ba, tồn tại về cơ tính xung quanh mối hàn đồng là hệ quả trực tiếp của sự biến đổi cấu trúc kim loại và ứng suất sinh ra trong quá trình hàn và làm nguội. Do đồng có hệ số dẫn nhiệt lớn, chu trình nhiệt tại vùng hàn diễn ra nhanh và không đều, hình thành vùng HAZ rộng và tồn tại các hạt thô không đồng đều. Sự phát triển các hạt này làm suy yếu độ bền cơ của đồng tại vùng cận mối hàn khi so sánh với kim loại đồng cơ bản ban đầu. Đồng thời, mối hàn đồng thường có cơ tính khác biệt so với kim loại đồng ban đầu do ảnh hưởng của vật liệu hàn, mức độ oxy hóa và khuyết tật xung quanh vị trí mối hàn (Hình 1.20) [54-56], tạo ra sự không đồng nhất về cơ tính xung quanh vị trí mối hàn.

Bên cạnh đó, quá trình hàn tạo ra ứng suất dư lớn do sự chênh lệch nhiệt cao và sự co ngót không đều của đồng khi đông đặc và làm nguội. Các ứng suất dư này, kết hợp với sự chênh lệch cơ tính giữa các kim loại xung quanh mối hàn, hình thành những vùng tập trung ứng suất. Hậu quả sẽ làm tăng nguy cơ nứt xung quanh vị trí mối hàn khi kết cấu chịu tải cục bộ. Ngoài ra, sự tồn tại của lỗ rỗ do khí, oxide đồng và các vết nứt sẽ làm giảm tiết diện chịu lực, ảnh hưởng trực tiếp đến khả năng chịu tải tĩnh và tải động của mối liên kết hàn đồng – đồng. Khi tồn tại tải trọng rung (ví dụ gần đường xa lộ), những tồn tại về cơ tính này càng cần phải được nghiêm túc chú ý khi độ bền mỏi của mối hàn đồng kém hơn so với đồng ban đầu. Trong cấu trúc hợp kim đồng, các yếu tố hợp kim thường phân bố không đều và các pha liên kim trở nên giòn (liên kết kém) sau hàn sẽ gây giòn cục bộ xung quanh vị trí mối hàn, làm giảm tính dẻo (độ dẻo và biến dạng).

Bên cạnh đó, hiện tượng ăn mòn là một thách thức trọng yếu, tác động trực tiếp đến diện mạo, độ bền và tuổi thọ vận hành của kết cấu. Nguyên nhân chủ yếu xuất phát từ sự thiếu đồng nhất về cấu trúc tinh thể, thành phần hóa học, cùng trạng thái ứng suất dư phát sinh trong quá trình gia công hàn. Do ảnh hưởng từ chu trình nhiệt,

kim loại tại vùng hàn và vùng HAZ sẽ bị biến đổi về tổ chức tế vi, đồng thời diễn ra sự tái phân bố các hạt tinh thể, các pha liên kim hoặc các nguyên tố hợp kim. Quá trình này vô tình hình thành nên các miền có hiệu điện thế điện hóa chênh lệch so với nền kim loại cơ bản, thúc đẩy quá trình hòa tan cục bộ.



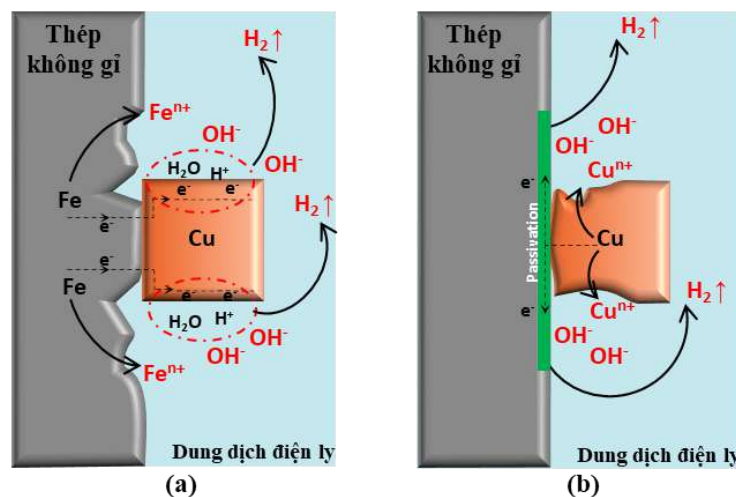
**Hình 1.21.** Hình ảnh SEM bề mặt đồng, phân bố mật độ dòng điện galvanic trên bề mặt điện cực WBE mô tả ăn mòn điểm và cơ chế ăn mòn trong dung dịch chứa ion  $\text{Cl}^-$  (Phụ lục 8).

Sự chênh lệch này thúc đẩy ăn mòn điểm (Hình 1.21) [57], trong đó HAZ thường là vùng xung yếu nhất do hình thành các hạt thô sắp xếp không đồng nhất và mật độ khuyết tật cao. Bên cạnh đó, sự tồn tại của rỗ khí, oxide kim loại, vết nứt, tồn tại xỉ hoặc thiếu ngấu trong mối hàn ảnh hưởng đến tính chất cơ, tạo ra các khe hở và bề mặt hoạt động hơn, tạo điều kiện cho các ion gây ăn mòn dễ dàng xâm nhập và tích tụ cục bộ. Kết quả hình thành dạng ăn mòn đặc trưng làm tăng tốc độ phá hủy xung quanh vị trí mối hàn. Ngoài ra, quá trình hàn đồng thường hay gây ứng suất dư, khi kết hợp với môi trường ăn mòn thích hợp, mối hàn có thể bị ăn mòn do các vết nứt hay lỗ do ăn mòn điểm. Những tồn tại về ăn mòn làm suy giảm nhanh tính thẩm mỹ, chất lượng bề mặt và tiết diện chịu lực của mối hàn. Nó cũng làm giảm tuổi thọ của các kết cấu công trình bằng đồng. Ngoài ra những tồn tại về ứng suất và biến dạng cũng ảnh hưởng đến độ bền xung quanh vị trí mối hàn.

Chính vì vậy, cấu trúc hợp kim thay đổi, độ cứng Vickers và ăn mòn xung quanh vị trí mối hàn được lựa chọn nghiên cứu và được tập trung làm rõ ảnh hưởng của cấu trúc, độ cứng Vickers, tính chất ăn mòn đến cơ chế và vị trí dễ bị hư hỏng xung quanh mối hàn.

#### 1.4.2. Ăn mòn galvanic giữa mảnh đồng và tắc kê inox 304

Để lắp ráp và giữ vững những mảnh phù điêu đồ sộ và khối lượng rất lớn trước khi hàn tạo khối, các mảnh phù điêu thường được gắn lên bức tường bằng hệ thống tắc kê thép không gỉ 304 (hay inox 304) cùng hệ thống thép chờ đã được bố trí trên tường trước đó. Việc giữ bức phù điêu bằng tắc kê thép không gỉ 304 này rất dễ xảy ra ăn mòn galvanic do đồng và thép 304 là hai vật liệu kim loại khác nhau và thế điện cực cũng khác nhau. Hình 1.22 mô tả ví dụ cặp galvanic khi ghép đôi đồng – thép không gỉ hoạt động trong dung dịch điện ly.



**Hình 1.22.** Hình ảnh suy giảm vật liệu do ăn mòn: (a) thép không gỉ và (b) đồng khi cặp ghép đôi đồng – thép không gỉ hoạt động trong dung dịch điện ly.

Điều kiện để ăn mòn galvanic theo cơ chế điện hóa thì đòi hỏi ba điều kiện cụ thể cùng xuất hiện, bao gồm (i) hai kim loại khác nhau, (ii) dây dẫn nối hai kim loại với nhau (trong trường hợp này vị trí tiếp xúc của hai kim loại đóng vai trò dây dẫn) và (iii) dung dịch điện ly. Như vậy, bốn điều kiện, bao gồm anode, cathode (hai kim loại khác nhau) dây dẫn và dung dịch điện ly thỏa mãn những yêu cầu đã nêu trên. Do thép không gỉ có màng thụ động nhưng có thể bị phá hủy ở điều kiện ăn mòn khác nghiệt, nên vai trò anode và cathode có thể bị thay đổi. Hình 1.22(a) mô tả ăn mòn

thép không gỉ khi thép giữ vai trò điện cực anode, quá trình hòa tan xảy ra mạnh hơn tại những vị trí gần cathode và giảm dần theo khoảng cách.

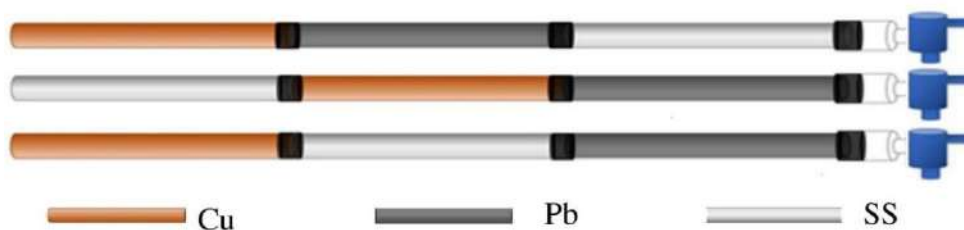
Ngược lại, Hình 1.22(b) mô tả bề mặt đồng bị hòa tan khi thép là cathode và quá trình hòa tan xảy ra đối với đồng mạnh hơn tại những vị trí gần điện cực thép và giảm dần theo khoảng cách. Thay đổi môi trường ảnh hưởng đến hiện tượng ăn mòn galvanic đã được nghiên cứu nhiều, chẳng hạn như tỷ lệ diện tích cathode:anode [58], khoảng cách giữa điện cực anode và cathode [59], nhiệt độ của môi trường điện ly [60], v.v. Kết quả báo cáo tỷ lệ diện tích cathode/anode ảnh hưởng đến ăn mòn galvanic và quá trình này chịu sự khống chế của phản ứng anode/cathode [61]. Đối với nhiệt độ, nó cũng ảnh hưởng đến ăn mòn galvanic, dòng ăn mòn galvanic tăng khi nhiệt độ tăng do gia tốc động học phản ứng điện hóa [60]. Các yếu tố khác, như hàm lượng oxygen hòa tan [62], tốc độ dòng chảy của môi trường điện ly [63] và pH [64], cũng ảnh hưởng đến đặc tính phân cực và tốc độ phản ứng ăn mòn galvanic, cũng như thế điện cực.

Tuy nhiên, nhiệt độ, pH và sự thay đổi tỷ lệ diện tích cathode so với anode có thể khiến quá trình ăn mòn galvanic tăng tốc trên cathode hoặc anode. Kết quả dẫn đến một trong hai điện cực của cặp galvanic bị ăn mòn nghiêm trọng và do đó tiềm ẩn nguy cơ phá hủy vật liệu là rất lớn. Đặc biệt, hiện tượng đảo cực trong một số cặp galvanic hoạt động ở điều kiện môi trường ăn mòn thay đổi nhanh và liên tục, Schikorr và cộng sự cho biết đối với cặp kẽm/thép trong nước cấp nóng, trong đó thép trở thành anode và kẽm đóng vai trò cathode. Hậu quả gây ra ăn mòn nghiêm trọng trên thành bồn chứa nước nóng bằng thép mạ kẽm [65].

Phần lớn hiện tượng đảo cực anode – cathode và ngược lại thường tập trung vào ảnh hưởng của nồng độ của dung dịch điện ly [66], thành phần dung dịch [66] và nhiệt độ dung dịch [67]. Tuy nhiên, ảnh hưởng của pH đến hiện tượng đảo cực anode – cathode và ngược lại hầu như chưa được tìm hiểu. Nhóm nghiên cứu của Fraunhofer [66] đã nghiên cứu hiện tượng đảo cực của cặp kẽm/thép carbon thấp và kết quả trình bày hiện tượng đảo cực xảy ra trong dung dịch  $\text{NaHCO}_3$  0,05 M ở nhiệt độ cao do kẽm bị thụ động hóa. Trong khi đó, hiện tượng đảo cực anode – cathode và ngược lại của cặp kẽm/thép khi tiếp xúc với dung dịch sodium bicarbonate bão hòa oxygen ở

hiệt độ cao chỉ xảy ra tạm thời do kẽm bị thụ động hóa nhanh hơn trong môi trường này và không kéo dài sau khi thép cũng bị thụ động hóa.

Thông thường, quá trình đảo cực anode - cathode của cặp ăn mòn galvanic được khảo sát thông qua các phương pháp điện hóa, bao gồm đo dòng galvanic, thế mạch hở (OCP) và phân cực. Tuy nhiên, số liệu thực nghiệm từ những phép đo này chỉ thể hiện giá trị trung bình tính trên toàn bộ diện tích bề mặt mẫu. Trong thực tế, cặp galvanic giữa đồng và thép không gỉ 304 (Cu-SS304) xuất hiện khá phổ biến tại các hệ thống thiết bị thuộc ngành năng lượng, hóa chất, dầu khí hoặc các kết cấu xây dựng. Khi vận hành, nếu môi trường chuyển biến đột ngột từ điều kiện gần trung tính sang acid, hệ thống sẽ đối mặt với nguy cơ phá hủy nghiêm trọng. Nguyên nhân là do hiện tượng đảo cực đặc trưng làm vô hiệu hóa hoàn toàn cơ chế bảo vệ cathode ban đầu, đe dọa trực tiếp đến độ an toàn của công trình.



**Hình 1.23.** Hình ảnh thiết lập thử nghiệm hệ thống đường ống ba kim loại khác nhau và xuất hiện 2 cặp ăn mòn galvanic. (CCC 1561231-1).

Từ thực trạng trên, việc đi sâu vào phân tích bản chất hiện tượng đảo cực của cặp galvanic Cu-SS304 là vô cùng cần thiết cho các ứng dụng thực tế. Mặc dù tổ hợp Cu-

SS304 là cấu kiện quen thuộc trong nhiều lĩnh vực công nghiệp, các dữ liệu khoa học liên quan đến phản ứng ăn mòn điện hóa cũng như sự nhạy cảm của chúng trước những thay đổi của môi trường vẫn còn khá khan hiếm. Trong đó, ảnh hưởng của chỉ số pH môi trường đối với quá trình đảo cực trong dung dịch chứa ion  $\text{Cl}^-$  là khía cạnh chưa được làm rõ. Do đó, mục tiêu của nghiên cứu này là định lượng và giải thích tác động của pH đến tính chất ăn mòn galvanic và cơ chế đảo cực của cặp Cu-SS304. Cặp ăn mòn galvanic (Hình 1.23) làm yếu các mối liên kết và sẽ ảnh hưởng đến tính bền vững của công trình. Khi mối liên kết đồng và thép không gỉ 304 này tiếp xúc với môi trường điện ly như không khí ẩm, nước mưa, hay nước ứ đọng, chúng tạo thành một cặp galvanic. Ở điều kiện bình thường, bức phù điêu bằng đồng sẽ đóng vai trò anode bị ăn mòn (oxy hóa) và SS304 đóng vai trò cathode. Hiện tượng này sẽ sinh ra dòng điện chuyển qua dây dẫn (vị trí tiếp xúc giữa Cu và SS304) gây ra ăn mòn tại điện cực anode [68].

Tuy nhiên, cặp galvanic giữa Cu và SS304 khá phức tạp do vai trò anode và cathode có thể đổi vai trò cho nhau tùy vào môi trường. Cụ thể, điều kiện ăn mòn ở pH thấp ( $\sim 0$ ) thì SS304 sẽ đóng vai trò anode, trong đó đồng lại giữ vai trò cathode do khả năng kháng acid tốt [69]. Mặc dù vậy, Cu có thể bị hòa tan ở tốc độ thấp hơn so với SS304 khi màng thụ động tồn tại trên bề mặt thép bị phá hủy. Tuy nhiên, đồng hay tắc kê bị ăn mòn đều làm mối liên kết này bị yếu đi gây mất an toàn của công trình. Do đó, đối tượng này cần được quan tâm tìm hiểu để chăm sóc mối liên kết, dự đoán và phòng tránh ăn mòn galvanic.

Để phòng tránh hiện tượng ăn mòn galvanic cặp Cu và SS304, điều kiện và yếu tố như pH, nhiệt độ, độ ẩm, và nồng độ ion gây ăn mòn cần được xem xét và đánh giá. Ảnh hưởng của độ ẩm và mưa gió xung quanh công trình bằng đồng, ăn mòn galvanic Cu-SS304 sẽ diễn ra mạnh hơn bình thường nếu không được giữ ở mức khô ráo [68]. Việc tăng nhiệt độ ở bản thân bức phù điêu do điều kiện nắng nóng gây ra và giảm độ pH của môi trường sẽ tăng cường ăn mòn galvanic, gây mất an toàn cho kết cấu [70]. Hơn thế nữa, tắc kê inox liên kết với mảnh đồng thường bằng cách bắn vít, khi bắn vít sẽ hình thành nhiều điểm tiếp xúc giữa đồng và tắc kê làm tăng diện tích bề mặt hai kim loại khác nhau tiếp xúc và thúc đẩy ăn mòn galvanic. Đặc biệt, vít thường

tạo ra các rãnh hình thành nhiều khe hở và chúng trở thành những vị trí tích tụ bụi bẩn, ẩm ướt, cung cấp điều kiện ăn mòn xảy ra, thúc đẩy quá trình galvanic giữa mảnh phủ điều đồng và tắc kê [71].

Do đó, những vị trí gắn tắc kê này cực kỳ quan trọng và xung yếu và cần được chú trọng bảo vệ. Hơn thế nữa, các tắc kê giữ bức phủ điều thường nằm rải rác nhiều vị trí và có kích thước khá nhỏ nên yêu cầu phương pháp bảo vệ dễ thực hiện, ổn định theo thời gian để tăng mức độ an toàn. Thông thường, sơn hay bôi dầu và mỡ là các phương pháp được ưu tiên, nhưng về lâu dài thì các phương pháp này lại không ổn định. Sử dụng lớp sơn có hiệu quả bảo vệ tốt nhưng dễ bị ăn mòn khe do hơi ẩm ứ đọng gây ra ăn mòn tập trung. Trong khi sử dụng dầu mỡ thì lại dễ bị bám bụi bẩn hay rửa trôi do mưa. Nhằm tăng hiệu quả của dầu và mỡ thì phụ gia chống ăn mòn thường được tăng cường để làm giảm khả năng ăn mòn galvanic và tăng thời gian sử dụng, cũng như ổn định hệ lâu dài.

Từ đó, phụ gia chống ăn mòn galvanic được ưu tiên sử dụng để thêm vào các hệ bảo vệ do chỉ cần thêm một lượng nhỏ nhưng lại tăng khả năng bảo vệ của sơn phủ hay dầu mỡ, đặc biệt là có thể bảo vệ những vị trí khó quan sát và kích thước rất nhỏ ở mức độ micromet. Đến nay, phụ gia ức chế ăn mòn galvanic được tiến hành; Yaro và cộng sự đã sử dụng polyvinyl alcohol (PVA) thêm vào nước làm mát ở pH 7,5 để giảm thiểu ăn mòn galvanic của cặp đồng - thép mềm ở nồng độ 7000 ppm và hiệu quả ức chế đạt 86% [72]. Trong khi đó, Udoh và cộng sự đã thử nghiệm ATAT kết hợp với muối cerium chloride ( $\text{CeCl}_3$ ) trong môi trường 50 mM NaCl để chống ăn mòn galvanic Al – Cu và hiệu quả bảo vệ đạt 99% khi sử dụng hỗn hợp ATAT và  $\text{CeCl}_3$  ở tỉ lệ 3,5:1,5 [73]. Hơn thế nữa, Shuai Hu và cộng sự cũng đã sử dụng sodium N-lauroyl sarcosinate để hạn chế ăn mòn galvanic của cặp kim loại thép carbon và thép không gỉ do chất ức chế làm giảm sự chênh lệch điện thế ăn mòn của hai thép khác nhau. Khi thử nghiệm trong dung dịch 1% NaCl thì hiệu suất ức chế đạt 73% cho thép carbon và 94% đối với thép không gỉ [74]. Mặc dù đã có nghiên cứu, tuy nhiên số lượng nghiên cứu về phụ gia chống ăn mòn galvanic còn rất hạn chế về cả số lượng lẫn đối tượng galvanic thử nghiệm. Quan trọng hơn nữa là chưa có bất kỳ nghiên cứu về phụ gia chống ăn mòn galvanic đồng - thép 304, trong khi thép 304 lại

được sử dụng làm tắc kê rất nhiều và phổ biến trong ứng dụng thực tế. Vì vậy, phụ gia chống ăn mòn galvanic của cặp đồng và inox 304 là cấp thiết và cần tập trung phát triển nhằm giảm thiểu loại ăn mòn galvanic của cặp điện cực này.

#### 1.4.3. Ăn mòn (oxy hóa) và bảo vệ bề mặt đồng

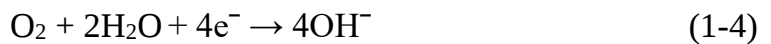
Đồng và hợp kim có thể chịu đựng được ảnh hưởng của thời tiết khắc nghiệt, các công trình bằng đồng đã chứng minh được sự bền bỉ qua hàng ngàn năm và đã trở thành vật liệu không thể thiếu, đặc biệt là các công trình mang biểu tượng như tượng đài, đền đài và chùa chiền. Từ những bức tượng phật uy nghi đến các tượng đài anh hùng hào hùng, đồng và hợp kim đã góp phần tạo nên những tác phẩm nghệ thuật bền bỉ theo năm tháng. Dù sở hữu độ bền cao và khả năng kháng ăn mòn tốt, các tác phẩm làm từ đồng vẫn không tránh khỏi xu hướng xuống cấp theo năm tháng dưới áp lực từ môi trường bản địa xung quanh. Hiện tượng này xảy ra do quá trình ăn mòn, phản ứng hóa học hoặc điện hóa giữa bề mặt đồng với các yếu tố môi trường như oxy, độ ẩm, muối và axit, dẫn đến sự hủy hoại hoặc suy giảm nghiêm trọng phẩm chất của vật liệu và công trình.

Trong môi trường chứa ion  $\text{Cl}^-$  ( $< 1 \text{ M}$ ), đồng ăn mòn theo cơ chế sau [75,76]:

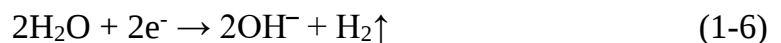
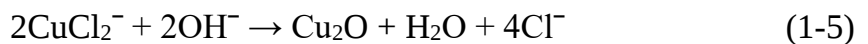
Tại anode:



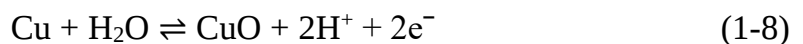
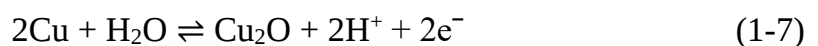
Tại cathode:

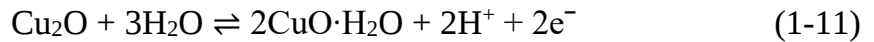
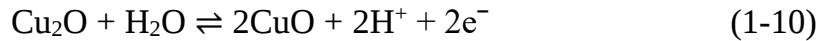


Ngoài ra các phản ứng cathode cũng có thể xảy ra như:

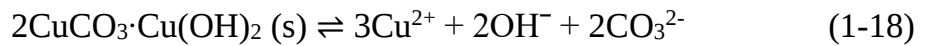
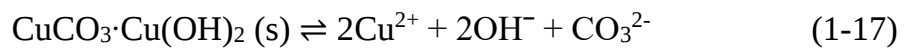
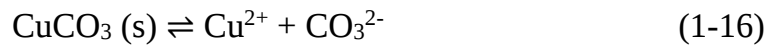
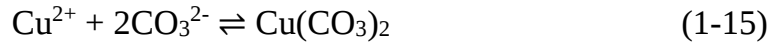


Trong môi trường chứa ion  $\text{CO}_3^{2-}$  và  $\text{HCO}_3^-$ , các phản ứng oxy hóa của đồng có thể bao gồm [77]:



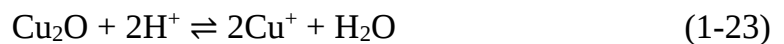
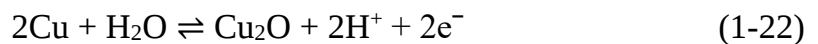


Trạng thái cân bằng ion:



Thành phần chứa Cu sẽ phụ thuộc vào pH: trong khoảng  $3,0 \leq \text{pH} \leq 5,5$ , thành phần có thể là  $\text{Cu}^{2+}$ , CuO,  $\text{CuCO}_3$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CuCO}_3$ , và có mặt của  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ; trong khoảng  $5,5 \leq \text{pH} \leq 10,3$ , thành phần có thể là  $\text{CuCO}_3$ ,  $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  và có mặt của  $\text{HCO}_3^-$ ; trong khoảng  $10,3 \leq \text{pH} \leq 14$ , thành phần có thể là CuO,  $\text{CuO}_2^{2-}$ ,  $\text{CuCO}_3$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{HCuO}_2^-$ ,  $\text{CuCO}_3(\text{OH})_2^{2-}$  và có mặt của  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Trong môi trường chứa ion  $\text{SO}_4^{2-}$ , đồng có thể bị ăn mòn theo các phản ứng sau [78-81]:



Tuy nhiên, quá trình ăn mòn đồng đều xảy ra theo cơ chế điện hóa. Sản phẩm ăn mòn dạng hợp chất như đồng (II) oxide (CuO, màu đen),  $\text{Cu}_2\text{O}$  (màu đỏ), đồng carbonate ( $\text{CuCO}_3$ , có màu xanh lá cây nhạt đến xanh lam), hoặc đồng sulfate ( $\text{CuSO}_4$ , tinh thể màu xanh lam) và đồng chloride ( $\text{CuCl}_2$ , màu nâu nhạt hoặc vàng nâu khi ở dạng khan, ở dạng ngậm nước có màu xanh lá cây hoặc xanh nhạt) và  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  có màu xanh lơ. Hậu quả làm cho bề mặt đồng bị xỉn màu hay xuất hiện tanh đồng màu xanh, giảm khả năng dẫn điện và hư hỏng kết cấu vật liệu, cũng như hư hỏng công trình.

Hiện tượng ăn mòn tại các công trình kiến trúc, tượng đài hay phù điêu bằng đồng không chỉ để lại những hệ lụy nặng nề về mặt kinh tế, chính trị, xã hội mà còn đe dọa trực tiếp đến sức khỏe và sự an toàn của con người. Về khía cạnh tài chính, quá trình này làm tiêu tốn nguồn ngân sách lớn cho công tác trùng tu và bảo dưỡng định kỳ. Sự xuống cấp của di sản làm phai nhạt các biểu tượng lịch sử - văn hóa, từ đó có thể dẫn đến những bất ổn về mặt chính trị và xã hội. Đáng lo ngại hơn, các phản ứng ăn mòn còn sản sinh ra các chất độc, chất gây nguy hại đến môi trường và tổn hại sức khỏe cộng đồng, đồng thời làm suy yếu kết cấu công trình, tiềm ẩn nguy cơ đổ sập gây tai nạn chết người. Chính vì vậy, để duy trì tuổi thọ lâu dài cho các di sản này, các quốc gia phải đối mặt với áp lực chi phí bảo tồn hàng năm rất lớn, song song với việc đầu tư vào các công trình nghiên cứu khoa học nhằm tìm kiếm giải pháp ngăn chặn sự cố xảy ra.

Chính vì vậy, công tác bảo tồn các kiệt tác nghệ thuật, công trình kiến trúc bằng đồng trước sự tàn phá của ăn mòn đã trở thành một nhiệm vụ cấp thiết, đòi hỏi sự phối hợp nhịp nhàng và đang nhận được sự quan tâm đặc biệt từ các nhà quản lý tại Việt Nam lẫn quốc tế. Đáng chú ý, các nghiên cứu trong những năm gần đây liên tục ghi nhận sự hình thành của lớp sản phẩm ăn mòn mang tên antlerite với công thức  $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$  trên bề mặt các tượng đài và công trình nghệ thuật bằng đồng [82,83]. Sản phẩm ăn mòn giàu sulfate được ghi nhận tại một số đài tưởng niệm như: tượng Nữ thần Tự do tại cảng New York, những chú ngựa của San Marci tại Venice, cánh cổng của Baptistry của Lorenzo Ghiberti tại Florence và đài tưởng niệm của Marcus Aurelius tại Rome. Trước đó, những bức phù điêu bằng đồng này được bảo vệ rất tốt bởi lớp patina, sản phẩm ăn mòn đồng màu xanh và cũng làm nhiều người lầm tưởng do sơn màu tạo ra. Trải qua thời gian, màng bảo vệ tự nhiên này dần bị thoái hóa, nhường chỗ cho sự hình thành của hợp chất ăn mòn kém bền vững và dễ hòa tan hơn, thành phần chính là antlerite. Điều đó là hậu quả của mưa acid, làm chuyển hóa chất patina ban đầu thành antlerite, suy giảm lớp bảo vệ ăn mòn. Để hạn chế các vấn đề trên, bề mặt phù điêu đồng cần được rửa sạch và xử lý với phụ gia chống ăn mòn [84].

Hơn thế nữa, phù điêu hay hiện vật được làm bằng đồng, phụ gia chống ăn mòn như triazole, benzotriazole và naphotriazole hoặc phương pháp sol-gel [85] đã được sử dụng để giảm thiểu ăn mòn bằng cách tạo phức với đồng. Phụ gia chống ăn mòn được tóm tắt trong ISO 8044 như là “Một hợp chất hóa học mà có thể làm giảm mức độ hòa tan khi được đưa vào hệ ở nồng độ phù hợp mà không thay đổi nồng độ của bất kỳ thành phần gây ăn mòn nào” [86]. Tại Việt Nam, nhiều nghiên cứu phát triển và ứng dụng phụ gia chống ăn mòn đồng. Năm 2004, azometin dyes 5-amino-2-methylindol với hợp phần aldehyde là nhân fufurol thể khác nhau được tác giả Đặng Như Tại và các cộng sự tổng hợp và thử nghiệm và đạt hiệu chống ăn mòn rất đáng khích lệ [87].

Năm 2014, phụ gia chống ăn mòn dạng hơi đối với đồng trong tủ điện điều hành đã được nhóm nghiên cứu tại Viện Dầu khí Việt Nam thử nghiệm. Nghiên cứu từ Cortec (Mỹ) gồm màng plastic tẩm phụ gia chống ăn mòn để bọc kín vị trí mặt bích và phụ gia chống ăn mòn dạng viên được đặt trực tiếp tại vị trí thích hợp trong tủ điện được nhóm nghiên cứu sử dụng để thử nghiệm. Kết quả đạt được 83% hiệu quả chống ăn mòn đồng [88]. Năm 2018, dự án bảo vệ đồ đồng Đông Sơn đã được các nhà nghiên cứu thực hiện và đã thành công xác định quy trình bảo quản các hiện vật bằng đồng. Nhiệm vụ đã đưa khoa học kỹ thuật vào ứng dụng thực tiễn. Nghiên cứu tập trung sử dụng 1,2,3-benzotriazole (BTA) làm phụ gia chống ăn mòn để bảo quản hiện vật trống đồng Đông Sơn. Bằng những kết quả thực nghiệm, nhiệm vụ đã xác tìm được nồng độ 4% có ưu thế nhất và xử lý BTA trong khoảng thời gian 24 giờ [89].

Phục vụ công tác niêm cất và bảo quản các loại khí tài, vũ khí quân sự (như thiết giáp, phi cơ, đạn dược, tên lửa, súng bộ binh...), Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga đã đưa vào ứng dụng chất ức chế ăn mòn kim loại silicagel VNI-10S. Thông qua các thí nghiệm gia tốc trên bề mặt nhiều vật liệu (bao gồm cả đồng), các nhà khoa học đã chứng minh hợp chất này có khả năng bảo vệ vũ khí kỹ thuật hiệu quả trong thời gian kéo dài trên 5 năm [90]. Tiếp tục xu hướng này, vào năm 2022, Cục Kỹ thuật Quân chủng Phòng không - Không quân đã hợp tác cùng Học viện Kỹ thuật Quân sự triển khai đề tài “Khắc phục xuống cấp và nhiệt đới hóa VKTBKT ảnh hưởng bởi khí hậu

biển - nhiệt đới”, trong đó tập trung nghiên cứu ứng dụng công nghệ nano nhằm che chắn và bảo vệ các trang thiết bị quân sự làm từ kim loại

Cho tới thời điểm hiện nay, theo dự án PROMET của Châu Âu, phụ gia chống ăn mòn không độc hại (như sáp hoặc nhựa acrylic), có thể phân hủy sinh học và sử dụng trực tiếp được ưu tiên hơn. Một số phụ gia chống ăn mòn như polyethylene lỏng, sản phẩm M370, M235, M435 được cung cấp bởi công ty Cortec đã được thương mại hóa [91]. Thêm nữa, các dẫn xuất của benzotriazole (BTA), triazole và naphthotriazole dùng để bảo vệ đồng, đặc biệt là trong các tác phẩm ngoài trời bằng cách tạo ra lớp che chắn bảo vệ bề mặt đồng [92,93]. Ngoài ra, thiourea và các dẫn xuất cũng được dùng để bảo vệ đồng trong công nghiệp, cũng như các hiện vật bằng đồng trong bảo tàng [94,95]. Đặc biệt, hợp chất chiết xuất từ thiên nhiên đã được thử nghiệm như một phụ gia chống ăn mòn “xanh” cho đồng hoạt động ở các môi trường ăn mòn. Ví dụ như cao chiết từ lá *Cocos Nucifera* [96], quả *Citrullus Colocynthis* [97], *Ceratonia Siliqua* [98], *Pyracantha Fortuneana* [99], ..., kết quả ghi nhận việc giảm thiểu ăn mòn đồng tương đối lớn. Vì vậy, sử dụng phụ gia để bảo vệ bề mặt bức phù điêu bằng đồng là lựa chọn rất khả thi và cần được tập trung chú ý nhằm làm tăng độ bền và duy trì tính thẩm mỹ của các công trình.

**Kết luận:** Chương 1 đã khái quát được điều khắc và phù điêu từ lịch sử phát triển trong các thời kỳ đến chất liệu dùng để chế tạo phù điêu. Sử dụng và khai thác phù điêu bằng đồng, cũng như chi tiết hóa cấu tạo và ý nghĩa của những bức phù điêu điển hình trên thế giới, đặc biệt là bức phù điêu bằng đồng tại khu di tích lịch sử Láng Le – Bàu Cò, xã Tân Nhựt, Bình Chánh, Tp. HCM. Hơn thế nữa, những tồn tại cơ bản khi sử dụng và khai thác phù điêu bằng đồng được xem xét kỹ lưỡng. Chương 1 cũng tóm tắt, nhận xét và cập nhật về những nghiên cứu trong nước và nước ngoài tiến hành. Đặc biệt, chương này cũng đã nêu rõ những vấn đề luận án tập trung giải quyết, cũng như ý nghĩa khoa học, tính thời sự và sự cần thiết của các vấn đề nghiên cứu.

## Chương 2. THỰC NGHIỆM

### 2.1. Đối tượng nghiên cứu

#### 2.1.1. Vật liệu

(a) Mẫu hợp kim đồng: Hợp kim đồng sau khi đúc được gia công thành tấm có chiều dài và rộng hơn 10 cm, bề dày 1 cm như trình bày trong Hình 2.1. Thành phần hợp kim được kiểm tra bằng phân tích XRD ở 4 vị trí khác nhau trên tấm đồng (Bảng 2.1).



**Hình 2.1.** Hình ảnh (a) mẫu đồng và (b) mẫu thép 304 trước khi gia công.

**Bảng 2.1.** Thành phần hóa học của hợp kim đồng (wt.%).

|    | 1          | 2          | 3          | 4          | TB         |
|----|------------|------------|------------|------------|------------|
| Zn | 0,52       | 0,56       | 0,40       | 0,54       | 0,51       |
| Sn | 5,83       | 5,05       | 6,10       | 5,21       | 5,55       |
| Pb | 19,67      | 10,45      | 15,85      | 10,14      | 14,03      |
| P  | [C<]0,0030 | [C<]0,0030 | 0,0031     | [C<]0,0030 | 0,0030     |
| Mn | [C<]0,0090 | [C<]0,0090 | [C<]0,0090 | [C<]0,0090 | [C<]0,0090 |
| Fe | 0,125      | 0,094      | 0,111      | 0,064      | 0,099      |
| Ni | 0,156      | 0,180      | 0,167      | 0,178      | 0,170      |
| Si | 0,037      | [C<]0,0090 | [C<]0,0090 | [C<]0,0090 | 0,0161     |
| Mg | 0,0016     | [C<]0,0010 | [C<]0,0010 | [C<]0,0010 | 0,0011     |
| Cr | 0,0168     | [C<]0,0070 | 0,0152     | [C<]0,0070 | 0,0115     |
| As | 0,0139     | 0,0158     | 0,0183     | 0,0154     | 0,0159     |
| Sb | 0,101      | 0,112      | 0,162      | 0,119      | 0,123      |
| Bi | 0,079      | 0,031      | 0,061      | 0,0254     | 0,049      |
| Ag | 0,0283     | 0,0259     | 0,036      | 0,0266     | 0,0293     |
| Co | [C<]0,0090 | [C<]0,0090 | [C<]0,0090 | [C<]0,0090 | [C<]0,0090 |
| Al | [C<]0,0070 | [C<]0,0070 | [C<]0,0070 | [C<]0,0070 | [C<]0,0070 |

|    | 1          | 2          | 3          | 4          | TB         |
|----|------------|------------|------------|------------|------------|
| S  | [C>]0,250  | [C>]0,250  | [C>]0,250  | [C>]0,250  | [C>]0,250  |
| Be | [C<]0,0001 | [C<]0,0001 | [C<]0,0001 | [C<]0,0001 | [C<]0,0001 |
| Zr | [C<]0,0010 | [C<]0,0010 | [C<]0,0010 | [C<]0,0010 | [C<]0,0010 |
| Cu | 73,1       | 83,2       | 76,8       | 83,4       | 79,1       |

(b) Mẫu thép 304: Thép (inox) 304 dạng tấm có kích thước 15 cm × 7,5 cm và bề dày 0,3 cm như trình bày trong Hình 2.1. Bảng 2.2 tóm tắt thành phần thép 304.

**Bảng 2.2.** Thành phần hóa học của thép không gỉ 304 (SS304, inox 304) (wt.%).

|    | 1      | 2      | 3      | TB     |
|----|--------|--------|--------|--------|
| C  | 0,053  | 0,051  | 0,051  | 0,052  |
| Si | 0,445  | 0,464  | 0,452  | 0,454  |
| Mn | 1,144  | 1,140  | 1,143  | 1,142  |
| P  | 0,026  | 0,026  | 0,024  | 0,025  |
| S  | 0,0063 | 0,0067 | 0,0072 | 0,0067 |
| Cr | 18,490 | 18,350 | 18,420 | 18,420 |
| Ni | 8,244  | 8,124  | 8,078  | 8,149  |
| Cu | 0,030  | 0,031  | 0,030  | 0,030  |
| Mo | 0,050  | 0,044  | 0,040  | 0,045  |
| Al | 0,002  | 0,003  | 0,002  | 0,002  |
| Co | 0,253  | 0,249  | 0,255  | 0,252  |
| Nb | 0,022  | 0,021  | 0,022  | 0,022  |
| Ti | 0,002  | 0,002  | 0,002  | 0,002  |
| V  | 0,1155 | 0,1153 | 0,1160 | 0,1156 |
| W  | <0,02  | <0,02  | <0,02  | <0,02  |
| N  | 0,055  | 0,055  | 0,053  | 0,054  |
| Fe | 71,035 | 71,288 | 71,278 | 71,200 |

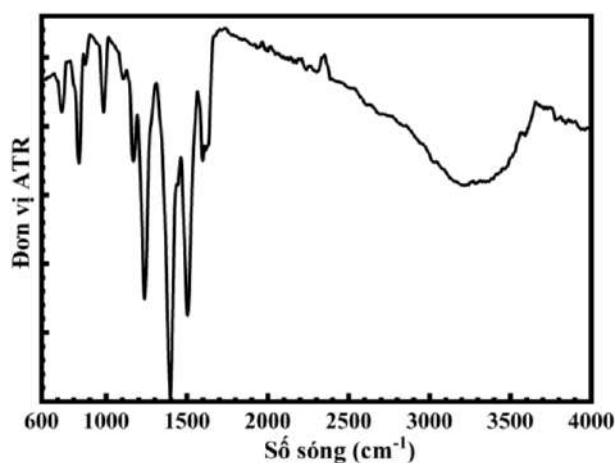
(c) Mẫu đồng: Đồng nguyên chất dạng tấm được gia công thành mẫu 10 mm × 10 mm × 5 mm, 5 mm × 5 mm × 3 mm và 10 cm × 10 cm, bề dày 5 mm để thí nghiệm và Bảng 2.3 tóm tắt thành phần của đồng nguyên chất.

**Bảng 2.3.** Thành phần hóa học của đồng nguyên chất (wt.%).

|    | 1       | 2       | 3       | TB      |
|----|---------|---------|---------|---------|
| Zn | 0,0442  | 0,0435  | 0,0429  | 0,0435  |
| Pb | <0,0020 | <0,0020 | <0,0020 | <0,0020 |
| Sn | 0,0027  | 0,0026  | 0,0031  | 0,0028  |
| P  | 0,002   | 0,002   | 0,002   | 0,002   |
| Mn | 0,0003  | 0,0006  | 0,0002  | 0,0004  |

|    | 1       | 2       | 3       | TB      |
|----|---------|---------|---------|---------|
| Fe | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 |
| Ni | 0,002   | 0,004   | 0,002   | 0,003   |
| Si | 0,003   | 0,001   | 0,004   | 0,003   |
| Cr | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 |
| As | 0,001   | 0,001   | 0,001   | 0,001   |
| Sb | 0,001   | 0,003   | 0,002   | 0,002   |
| Bi | 0,001   | <0,000  | 0,001   | 0,001   |
| Ag | 0,0022  | 0,003   | 0,0025  | 0,0026  |
| Co | 0,004   | 0,006   | 0,003   | 0,004   |
| S  | 0,003   | 0,003   | 0,004   | 0,003   |
| Zr | 0,0013  | 0,001   | 0,0011  | 0,0011  |
| Ti | <0,0001 | <0,0001 | <0,0001 | <0,0001 |
| Cd | -       | -       | -       | -       |
| Be | -       | -       | -       | -       |
| Nb | -       | -       | -       | -       |
| Al | -       | -       | -       | -       |
| Cu | 99,90   | 99,88   | 99,89   | 99,89   |

(d) Phụ gia chống oxy hóa (ăn mòn, chất ức chế ăn mòn): Muối chloride của kim loại đất hiếm bao gồm  $\text{CeCl}_3$ ,  $\text{LaCl}_3$  và  $\text{PrCl}_3$  được mua từ hãng Merck KGaA và được sử dụng trực tiếp. Nồng độ được tính toán chính xác sau khi trừ số phân tử ngậm nước trước khi cân để pha nồng độ.



**Hình 2.2.** ATR-FTIR của chất ức chế  $\text{La(4OHCin)}_3$ .

Ngoài ra, lanthanum 4-hydroxycinnamate ( $\text{La(4OHCin)}_3$ ) dùng làm thí nghiệm được tổng hợp theo công trình đã công bố trước đó [100].



Muối lanthanum 4-hydroxycinnamate ( $\text{La}(\text{4OHCin})_3$ ) được lọc và rửa bằng methanol, sau đó sấy khô, sản phẩm thu được màu vàng nhạt. Các kết quả phân tích nguyên tố, phổ IR, Powder XRD [d-spacings ( $I/I^\circ$ )] và TGA đã được báo cáo [79]. Hình 2.2 tóm tắt kết quả ATR-FTIR của  $\text{La}(\text{4OHCin})_3$ , kết quả xuất hiện các đỉnh  $(\text{C}=\text{C})_{\text{propenyl}}$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)$  và  $\nu(\text{OH})$  lần lượt tại bước sóng gần 1633, 1511, 1405, 3384 và 3190  $\text{cm}^{-1}$ .

### 2.1.2. Hàn mẫu

Các tấm đồng sau khi gia công thành tấm (Hình 2.1) được hàn với nhau bằng phương pháp hàn oxygen nhiên liệu (hàn ngọn lửa). Hình ảnh hàn được mô tả trong Hình 2.3, mô phỏng quá trình hàn tương tự lúc thi công, các tấm đồng được hàn và không ủ nhiệt và để nguội tự nhiên, que hàn được cắt từ hợp kim đồng.



**Hình 2.3.** Hình ảnh mô tả quá trình tạo mối hàn.

### 2.1.3. Xử lý nhiệt

Nghiên cứu mô tả nhiệt độ tương ứng với thay đổi thời tiết trong ứng dụng thực tế của các bức phù điêu chưa được nghiên cứu nhiều. Thời điểm thời tiết ôn hòa thường thì nhiệt độ bề mặt phù điêu đạt khoảng 50 °C, nhưng có những thời điểm nắng nóng liên tục thì nhiệt độ bề mặt phù điêu bằng đồng có thể lên tới hơn 100 °C và duy trì liên tục khoảng 240 giờ. Khoảng nhiệt độ thay đổi là rất lớn sẽ ảnh hưởng tới độ giãn nở của các mảnh phù điêu, nguy hại hơn là dẫn đến nứt xung quanh mối hàn. Trong đó, các mẫu được xử lý nhiệt chu kỳ từ sấy trao đổi khí tự nhiên tại FM&D Lab. trên máy Memmert experts in thermostatics – Loading models 30 – 1060 ở 50 và 100 °C

liên tục trong 12 tiếng và để nguội tự nhiên 12 tiếng, chu kỳ lặp lại liên tục trong 240 giờ.

#### 2.1.4. Dung dịch

(a) Dung dịch tẩm thực: Đối với hợp kim đồng, dung dịch tẩm thực được tạo từ 5 g  $\text{FeCl}_3$ , 15 mL  $\text{HCl}$  và 85 mL nước. Ngoài ra, dung dịch Nital 3% được sử dụng để tẩm thực thép không gỉ 304 để phân tích cấu trúc của mẫu sử dụng.

(b) Dung dịch giả định nước biển: Dung dịch ăn mòn pha từ  $\text{NaCl}$  được mua từ hãng Merck KgaA và nước cất hai lần để tạo dung dịch  $\text{NaCl}$  0,6 M.

#### 2.1.5. Hóa chất và thiết bị

(a) Hóa chất: Bảng 2.4 liệt kê chi tiết các hóa chất chính.

**Bảng 2.4.** Danh sách hóa chất chính phục vụ nghiên cứu.

| STT | Tên hóa chất                                       | Xuất xứ          |
|-----|----------------------------------------------------|------------------|
| 1   | $\text{CuCl}_2$                                    | Merck KgaA       |
| 2   | $\text{HCl}$                                       | nt               |
| 3   | $\text{KCl}$                                       | nt               |
| 4   | Acid acetic                                        | nt               |
| 5   | Ferric chloride                                    | nt               |
| 6   | $\text{NaCl}$                                      | nt               |
| 7   | Ethanol                                            | Chemsol - VN     |
| 8   | Metanol                                            | nt               |
| 9   | $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$          | Merck KgaA       |
| 10  | $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$          | nt               |
| 11  | $\text{PrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$          | nt               |
| 12  | 4-hydroxycinnamic acid                             | nt               |
| 13  | $\alpha$ -cyano-4-hydroxycinnamic acid             | nt               |
| 14  | 2-hydroxycinnamic acid                             | nt               |
| 15  | Dung dịch nhuộm                                    | Việt Nam         |
| 16  | Nước cất một lần                                   | FM&D Lab.        |
| 17  | Nước cất hai lần                                   | nt               |
| 18  | Dung dịch diamond suspension                       | Allied High Tech |
| 19  | Epoxy resin AB                                     | Hàn Quốc         |
| 20  | Giấy mài 100, 200, 400, 600, 800, 1000, 2000, 4000 | Trung Quốc       |
| 21  | Vải đánh bóng                                      | nt               |
| 22  | Các hóa chất cơ bản khác                           | FM&D Lab.        |

(b) Thiết bị sử dụng: Bảng 2.5 liệt kê các thiết bị chính sử dụng.

**Bảng 2.5.** Danh sách thiết bị sử dụng cho thực nghiệm trong đề tài này.

| STT | Tên thiết bị                                                                      | Nơi thực hiện              |
|-----|-----------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|
| 1   | Bể rửa siêu âm (Power Sonic 410 (PTUC-410))                                       | FM&D Lab.                  |
| 2   | Bếp đun bình cầu có khuấy từ (98-I-B-2000 mL)                                     | nt                         |
| 3   | Máy quang phổ hồng ngoại phản xạ suy giảm toàn phần (Bruker - Alpha II)           | nt                         |
| 4   | Cân phân tích (Ohaus corporation – PX224/E)                                       | nt                         |
| 5   | Hệ ba điện cực 1000 mL (Duran)                                                    | nt                         |
| 6   | Hệ ba điện cực Biologic chuẩn 250 mL                                              | nt                         |
| 7   | Hệ điện hóa - Parstat 2263                                                        | nt                         |
| 8   | Hệ điện hóa - Solartron 1255B                                                     | nt                         |
| 9   | Hệ điện hóa VSP – 5 channel – Biologic Science Instruments                        | nt                         |
| 10  | Hệ thống lọc nước siêu sạch (Wasserlab)                                           | nt                         |
| 11  | Kính hiển vi đồng tiêu (Laser)                                                    | nt                         |
| 12  | Lò nung (25 ÷ 1000 °C, BH120)                                                     | nt                         |
| 13  | Lò nung ống có mặt bích chân không (25 ÷ 1100 °C, MTI corporation – GSL-1100X-LD) | nt                         |
| 14  | Máy cất nước 2 lần (Basic/PH 4)                                                   | nt                         |
| 15  | Máy đo pH                                                                         | nt                         |
| 16  | Máy khuấy từ gia nhiệt (RSM-02HP+)                                                | nt                         |
| 17  | Máy khuấy từ gia nhiệt 10 điểm (RSM-03-10KH)                                      | nt                         |
| 18  | Thiết bị đo độ cứng (Vickers hardness tester)                                     | TT nhiệt đới Việt Nga      |
| 19  | Tủ lạnh bảo quản mẫu Samsung                                                      | FM&D Lab.                  |
| 20  | Tủ sấy đối lưu tự nhiên Memerk                                                    | nt                         |
| 21  | FEI Quanta 650 FEG SEM                                                            | ĐHQG Pusan, Hàn Quốc       |
| 22  | Kratos AXIS Nova                                                                  | Đại học Yeungnam, Hàn Quốc |

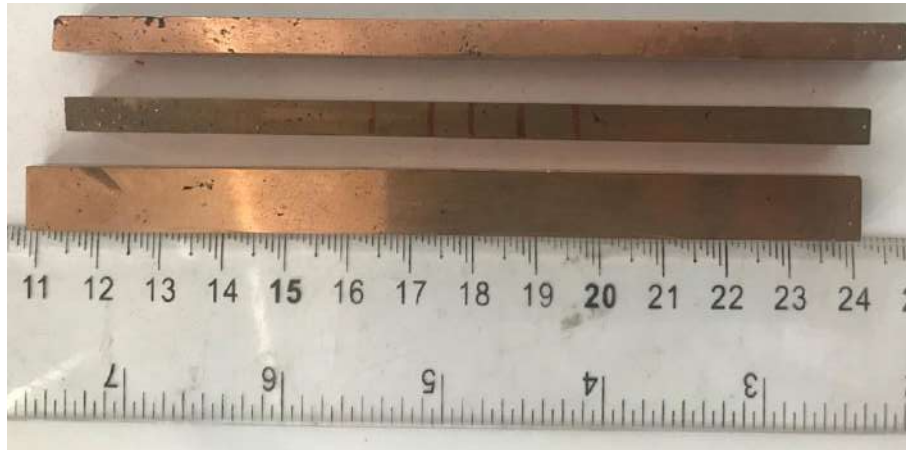
## 2.2. Phương pháp

### 2.2.1. Chuẩn bị mẫu

#### (a) Gia công mẫu

ASTM E3-11(2017) [101] kiểm tra cấu trúc kim loại và hợp kim, nhằm đảm bảo quan sát chính xác phân bố cấu trúc và không bị ảnh hưởng bởi các thao tác chuẩn bị.

Mẫu đo độ cứng có thể được thực hiện theo ASTM E10, ASTM E384 và ASTM E92. Mẫu phải đại diện cho vật liệu cần kiểm tra, đảm bảo khu vực cắt không có khuyết tật do gia công hay các biến dạng. Mẫu được cắt tương tự quy trình và yêu cầu ở trên. Hình 2.4 mô tả kích thước và hình dạng mẫu đo độ cứng sau khi gia công.



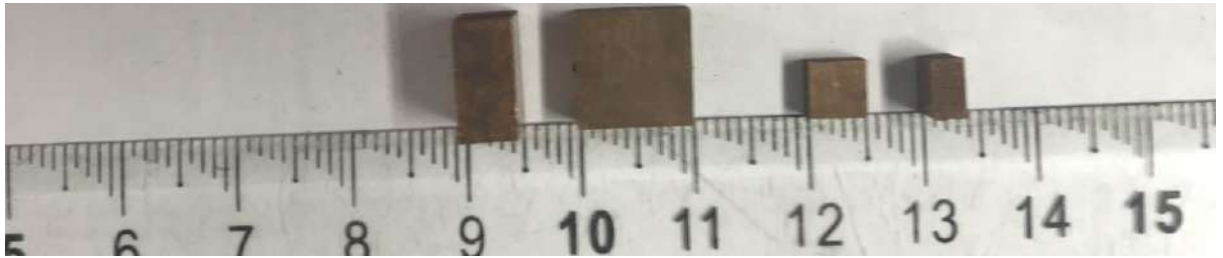
**Hình 2.4.** Hình ảnh mẫu đo độ cứng.

Quy trình chế tạo mẫu đo điện hóa (minh họa tại Hình 2.5) thường áp dụng các hướng dẫn theo tiêu chuẩn ASTM G5 [102]. Dựa trên quy chuẩn này, phần diện tích bề mặt tiếp xúc hiệu dụng của mẫu cần được giới hạn trong khoảng 1 cm<sup>2</sup>. Bên cạnh đó, thao tác cắt mẫu bắt buộc phải sử dụng thêm dung môi làm mát (như dầu hoặc nước) nhằm duy trì độ phẳng, nhẵn mịn cho các mặt cắt, từ đó tạo tiền đề cho các công đoạn kế tiếp.



**Hình 2.5.** Mẫu thử nghiệm điện hóa sau khi gia công (trái: mẫu đồng; phải: mẫu thép không gỉ 304).

Mẫu phân Hình 2.6 mô tả mẫu thử nghiệm ăn mòn. Tùy thuộc vào phương pháp phân tích mà mẫu được cắt với diện tích và độ dày khác nhau.



**Hình 2.6.** Hình ảnh mẫu đo điện hóa, phân tích SEM/EDS và ATR-FTIR bên trái và mẫu phân tích XPS bên phải.

*(b) Đánh siêu âm*

Đánh siêu âm nhằm loại bỏ các hạt mài, bụi bẩn hoặc dầu mà không làm biến dạng hay nhiễm bẩn trước khi phân tích hay thực hiện các bước tiếp theo. Mẫu được cố định đảm bảo không va chạm với thành hoặc các mẫu khác. Dung dịch làm sạch thường là nước cất và thêm xà phòng trung tính, trong đó dung dịch làm sạch được thay đổi sau mỗi lần đánh siêu âm. Mẫu được làm sạch trong bể siêu âm, nhiệt độ dao động trong khoảng  $40 \div 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , toàn bộ các mẫu được đánh siêu âm trong vòng 5 phút, rửa sạch bằng nước cất sau đó rửa lại bằng ethanol rồi sấy khô bằng máy sấy tóc ở nhiệt độ khoảng  $40 \div 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

*(c) Sấy và bảo quản mẫu*

Toàn bộ mẫu sau thí nghiệm được rửa kỹ, sấy khô bằng máy sấy tóc ở nhiệt độ khoảng  $40 \div 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Tránh sử dụng nhiệt độ trên  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sấy không đều hoặc quá lâu gây ra các biến đổi cấu trúc, biến dạng mẫu. Mẫu trước và sau thí nghiệm sau khi được sấy khô và được bảo quản trong tủ chứa mẫu có silica gel để kiểm soát độ ẩm. Quá trình này sẽ đảm bảo mẫu khô ráo không tiếp xúc với bụi hoặc hóa chất và hơi nước.

*(d) Đúc, mài và đánh bóng mẫu*

Các mẫu kiểm tra cấu trúc, phân tích bề mặt và mẫu đo điện hóa sau khi cắt được đúc nguội bằng nhựa epoxy hai thành phần, nhằm bảo vệ mẫu, đặc biệt là đảm bảo diện tích bề mặt theo tiêu chuẩn ASTM G5. Toàn bộ mẫu được mài bằng máy mài (KSM-1) tại FM&D Lab. và sử dụng nước liên tục để tránh sinh nhiệt. Mẫu phân tích

cấu trúc được mài bằng giấy SiC (silicon carbide) có độ nhám theo thứ tự từ 120, 400, 600, 1200, 2000, 4000-grit, sau đó đánh bóng bằng vải đánh bóng và dung dịch diamond suspension, glycol based monocrystalline, 1 micron. Mẫu khác được mài bằng giấy 120, 400 và 600-grit theo tiêu chuẩn ASTM G5. Trong khi đó, các mẫu đo độ cứng và mẫu thử nghiệm kéo được mài bằng tay.

### **2.2.2. Phân tích cấu trúc hợp kim**

#### **(a) Tẩm thực**

Tẩm thực được sử dụng để phân tích các đặc tính trong cấu trúc hợp kim như kích thước hạt, kích thước và phân bố pha liên kim, cũng như các đặc tính cấu trúc vi mô hoặc các pha có trong cấu trúc hợp kim. Về mặt kỹ thuật, tẩm thực được biết đến là phương pháp ăn mòn có chọn lọc, được sử dụng để loại bỏ đi một phần vật liệu cụ thể từ chất nền hoặc từ một màng mỏng bằng cách gây ăn mòn rất nhanh trong dung dịch tẩm thực (dung dịch ăn mòn). Trong nghiên cứu này, dung dịch tẩm thực được lựa chọn, đảm bảo tỷ lệ ăn mòn chọn lọc diễn ra cao đối với vật liệu muốn loại bỏ và tỷ lệ ăn mòn diễn ra thấp đối với các vật liệu còn lại.

Thời gian ăn mòn chọn lọc được điều chỉnh linh hoạt trong khoảng 10 phút. Sau mỗi giai đoạn, bề mặt sẽ được kiểm tra nhanh bằng kính hiển vi quang học (OM); quy trình này chỉ dừng lại khi các chi tiết cấu trúc hiển thị sắc nét dưới độ phóng đại lớn của OM. Bản chất của kỹ thuật này là sự đồng hành giữa việc thúc đẩy tốc độ ăn mòn và kiểm soát vùng phản ứng theo ý muốn. Trong nghiên cứu và phân tích vật liệu, giải pháp tẩm thực đang được ứng dụng phổ biến. Phương pháp này giúp làm rõ vi cấu trúc hợp kim, hỗ trợ làm sáng tỏ cơ chế hình thành cũng như định vị chính xác các khuyết tật bên trong cấu trúc vật liệu

#### **(b) Hiển vi quang học (OM)**

OM được sử dụng để nghiên cứu hình thái về mặt của vật liệu. Một thiết bị OM truyền thống có độ phân giải giới kích thước của hạt siêu nhỏ tiếp cận bước sóng của ánh sáng 400 ÷ 700 nm. Đối với kim loại, việc đánh giá thường được tiến hành khi ở trạng thái gần như được đánh bóng hoặc chưa bị ăn mòn để có thể đánh giá những đặc tính của vật liệu liên quan đến ăn mòn, xói mòn, vết nứt, nếp gấp, độ xốp, tạp

chất... Sau khi vật liệu đã được tẩm thực bằng dung dịch ăn mòn, kính hiển vi quang học của kim loại có thể cung cấp các pha cấu trúc vi mô như pha cơ bản (pha  $\alpha$ ) và pha liên kim, kích thước và hình dạng hạt, mọi cấu trúc nhiều pha, sự suy giảm của hợp kim, quá trình khử carbon và thậm chí phát hiện cả dấu vết của cấu trúc đuôi gai nếu hợp kim đó được đúc. Kỹ thuật OM cũng cho phép người phân tích quan sát cấu trúc và hình dạng chung của vật liệu trong vùng bị đứt gãy, điều này có thể cần thiết đối với việc đánh giá các hư hỏng nếu có các đặc điểm cấu trúc vi mô hư hại (như khử carbon, trường hợp alpha, tạp chất, ...) ở các vùng lân cận điểm góc đứt gãy. Bên cạnh đó, cấu trúc vi mô của vật liệu cũng đã tích hợp kỹ thuật OM với EBSD để phân tích định hướng tinh thể, phân bố cấu trúc các pha và đặc tính liên quan đến ranh giới hạt. OM được thực hiện và ghi hình ở độ phóng đại ở 140x, 350x, 800x và 2000x, cũng như mỗi mẫu được thực hiện tại hai vị trí để đảm bảo độ lặp lại của phép đo.

*(c) Nhiễu xạ điện tử tán xạ ngược (EBSD)*

EBSD còn được gọi là nhiễu xạ điện tử tán xạ ngược Kikuchi thuộc nhóm kỹ thuật SEM, được sử dụng để phân tích hướng tinh thể của cấu trúc vi mô. Thiết bị có thể cung cấp thông tin về định hướng tinh thể riêng lẻ, phân bố cục bộ, mối tương quan giữa định hướng của các hạt, nhận dạng và phân bố pha trên bề mặt của các khối đa tinh thể. Kết quả EBSD được tạo ra từ vùng tinh thể định hướng được mô tả bởi mạng tinh thể tại điểm gốc của hệ tọa độ máy dò. Trong đó, mạng tinh thể được xác định bởi các tham số mạng thông thường như  $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ ; với lần lượt  $a, b, c$  là độ dài và  $\alpha, \beta, \gamma$  là góc pha lần lượt giữa hai trục  $b$  và  $c, c$  và  $a, a$  và  $b$ . Một trong những ứng dụng phổ biến nhất của EBSD là liên quan đến các vật liệu kim loại, nhấn mạnh vào kim loại phản ánh các cấu trúc tinh thể tương đơn giản, cho thấy quá trình gia công kim loại (bao gồm các khối lập phương tâm mặt (FCC), khối lập phương tâm khối (BCC) và khối lục phương đặc khít (HEX)). Một số các vật liệu thường được phân tích bằng kỹ thuật này bao gồm silicon (trong pin mặt trời), gallium arsenide, gallium nitride, germanium, kim cương, kim loại và hợp kim. Trong những năm gần đây, nhiều lĩnh vực đã áp dụng kỹ thuật EBSD để phân tích đặc tính cấu trúc vi mô nói chung, ngay cả các cấu trúc vi mô phức tạp như mối hàn. Các đặc điểm hình thái thường được quan sát bằng kính hiển vi quang học giờ có thể được ghi lại thông qua

bản đồ EBSD, với các lợi ích liên quan đến độ phân giải hình ảnh và dữ liệu tinh thể. Hơn nữa, những thay đổi về cấu trúc vi mô có thể quan sát và đánh giá thực tế bằng biểu đồ EBSD, do đó kỹ thuật này trở nên nổi bật trong việc đo lường phân bố kích thước hạt và hơn nữa cho phép các phân tích các tỷ lệ hạt và kết cấu vi mô theo kích thước hạt. Trong nghiên cứu này, EBSD được thực hiện trên hiển vi điện tử quét nguồn phát xạ trường (FEG-SEM) tại điện thế 20 kV, góc nghiêng  $70^\circ$ , phần mềm thu thập dữ liệu TSL data acquisition và kích thước bước  $0,2\ \mu\text{m}$ . Mẫu được chuẩn bị tại FM&D Lab. và EBSD được thực hiện tại Đại học Quốc gia Busan, Hàn Quốc.

### **2.2.3. Thử nghiệm độ cứng Vickers**

Phân tích độ cứng Vickers có thang đo độ cứng rộng, phù hợp với các kim loại và mối hàn. Trong đó, kỹ thuật này sử dụng mũi kim cương hình chóp  $136^\circ$  tạo thành vết lõm hình thoi và tải lực được áp dụng trong khoảng  $10 \div 15$  giây. Hai trục của vết lõm được đo bằng milimet, sau đó được lấy trung bình (để có kích thước  $d$ ) và độ cứng được xác định dựa trên việc hiệu chuẩn cho các tải trọng kilogram khác nhau ( $P$ ). Độ cứng (HV) được biểu diễn bằng  $h_v 10$  đối với tải trọng 10 kg hoặc  $h_v 5$  đối với tải trọng 5 kg. Giá trị độ cứng có thể được sử dụng để ước tính độ bền kéo cuối cùng của vật liệu (bằng cách nhân độ cứng Vickers với 3,3).

Đây có thể là một cách nhanh chóng, đơn giản để thu đủ dữ liệu, nhằm kiểm soát chất lượng của vật liệu, kiểm tra khả năng đáp ứng được cường độ kéo nào hoặc phạm vi đặc tính kéo của vật liệu. Trong đó, độ cứng Vickers được tiến hành trên máy Vickers hardness tester theo tiêu chuẩn ASTM E384 [104]. 5 vị trí khác nhau trên 1 đường thẳng ngang mẫu hợp kim đồng ban đầu, trung tâm mối hàn và vùng ảnh hưởng nhiệt được thực hiện. Giá trị trung bình cùng sai số được tính toán, sử dụng để kiểm tra và so sánh độ cứng xung quanh vị trí mối hàn. Sau đó, độ cứng Vickers được đo xuyên suốt mối hàn (hợp kim đồng ban đầu  $\rightarrow$  vùng ảnh hưởng nhiệt  $\rightarrow$  mối hàn  $\rightarrow$  vùng ảnh hưởng nhiệt  $\rightarrow$  hợp kim đồng ban đầu) theo chiều dài mẫu 6 cm, cách trung tâm mối hàn 3 cm, khoảng cách ngang (theo chiều rộng của mẫu)  $0,05\ \text{mm}$  tại 5 vị trí khác nhau, khoảng cách dọc theo chiều dài của mẫu 1 mm và thực hiện hết 6 cm. Tạo mẫu và chuẩn bị mẫu được thực hiện tại FM&D Lab. và độ cứng Vickers được thực hiện tại Phòng thí nghiệm cơ tính của Trung tâm nhiệt đới Việt – Nga.

#### 2.2.4. Phân tích điện hóa

##### (a) Thế mạch hở (OCP)

Khi một vật liệu tiếp xúc với dung dịch điện ly sẽ xảy ra các phản ứng hóa học ở bề mặt tiếp xúc. Sự chuyển động của các ion kim loại từ bề mặt vật liệu vào dung dịch và ngược lại. Hiệu điện thế giữa hai điểm này chính là thế mạch hở (OCP). Kết quả phép đo OCP giúp các nhà nghiên cứu xác định được điện thế cân bằng, đánh giá được tính chất của các vật liệu, giúp hiểu rõ hơn về các quá trình điện hóa xảy ra ở bề mặt tiếp xúc giữa vật liệu và dung dịch nghiên cứu. Trước khi tiến hành các phép đo điện hóa khác, phép đo OCP được tiến hành đầu tiên để đảm bảo sự ổn định của bề mặt điện cực hoạt động.

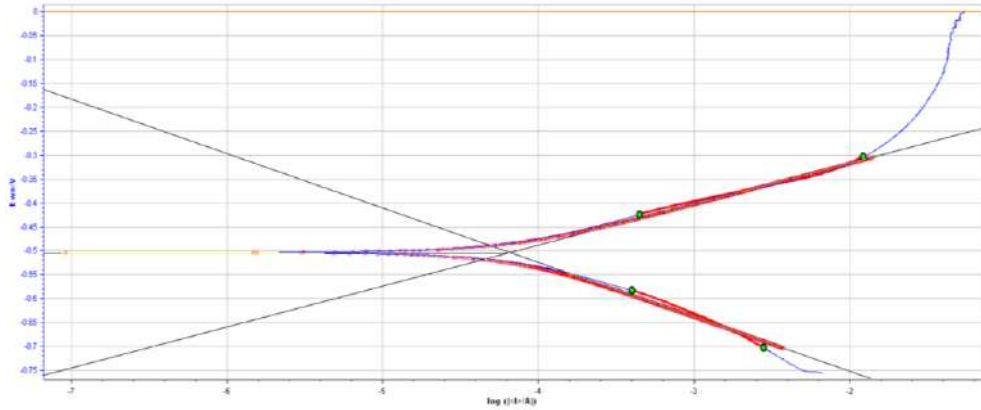
OCP có những ưu điểm như dễ thực hiện, không phá hủy bề mặt mẫu, có thể thực hiện nhanh chóng và có độ nhạy cao, giúp phát hiện các thay đổi nhỏ trong nhiệt động học và quá trình điện hóa. Trong nghiên cứu này, OCP được thực hiện trên máy VSP Biologic Science Instruments – 5 kênh ít nhất 1 giờ.

##### (b) Phân cực thế động (PD)

PD dùng để nghiên cứu các quá trình ăn mòn và phản ứng điện hóa trên bề mặt vật liệu. Đây là một phương pháp điện hóa phá hủy để đánh giá và phân loại vật liệu thuộc vật liệu hoạt động hay thụ động và các thông tin quan trọng, mối quan hệ giữa cường độ dòng điện áp vào điện thế cung cấp cơ sở cho các kỹ thuật phân cực điện hóa được biểu diễn theo công thức Butler – Volmer (2-2) [105].

$$i_{app} = i_{corr} \left[ \exp \frac{2.3(E-E_{corr})}{\beta_{\alpha}} - \exp \frac{-2.3(E-E_{corr})}{\beta_c} \right] + C \frac{dE}{dt} \quad (2-2)$$

Nguyên lý cơ bản của phương pháp này dựa trên việc áp dụng điện thế một chiều tăng tuyến tính theo thời gian vào điện cực hay mẫu phân tích và đo cường độ dòng điện phản hồi, qua đó xác định các đặc tính điện hóa của hệ. Đường cong phân cực thu được cho phép phân tích động học của các phản ứng oxy hóa-khử xảy ra trên bề mặt vật liệu nghiên cứu, từ đó xác định  $E_{corr}$  và  $i_{corr}$  như hướng dẫn trong Hình 2.7.



**Hình 2.7.** Cách xác định  $E_{\text{corr}}$ ,  $i_{\text{corr}}$ , và hệ số Tafel.

Phép đo phân cực thế động được ứng dụng rất nhiều trong nghiên cứu tính chất của các điện cực trong các dung dịch, đánh giá khả năng chống ăn mòn của vật liệu trong các môi trường khác nhau. Ngoài ra, phép đo PD cũng hỗ trợ việc thiết kế và cải thiện hiệu suất của các điện cực trong pin. Phương pháp này cung cấp thông tin chi tiết về tốc độ phản ứng và hiệu quả bảo vệ của lớp phủ, đồng thời cho phép so sánh hiệu suất giữa các vật liệu trong cùng điều kiện môi trường hoặc cùng một vật liệu trong các môi trường khác nhau. PD được thực hiện trên máy VSP Biologic Science Instruments – 5 kênh theo tiêu chuẩn ASTM G5, tốc độ quét 0,166 mV/s trong khoảng quét: -250 mV vs. OCP đến điện thế có giá trị mật độ dòng đạt 0,1 mA/cm<sup>2</sup>, tốc độ quét 0,166 mV/s.

### (c) Trở kháng điện hóa (EIS)

Phép đo EIS là một kỹ thuật điện hóa không phá hủy sử dụng để khảo sát trở kháng của một hệ điện hóa. Phép đo hoạt động dựa trên việc áp dụng một tín hiệu điện thế xoay chiều (AC) nhỏ với biên độ không làm phá vỡ trạng thái cân bằng của hệ qua một dải tần số rộng lên hệ điện hóa và đo độ lớn dòng điện phản hồi [106]. Trở kháng của hệ ( $Z$ ) được xác định từ tỷ số giữa điện thế áp đặt và dòng điện phản hồi:

$$Z(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} \quad (2-3)$$

với  $Z(\omega)$ ,  $V(\omega)$  và  $I(\omega)$  lần lượt là trở kháng, điện áp, dòng điện tại tần số  $f$ .

$$\omega = 2\pi f \text{ là tốc độ góc (rad/s)} \quad (2-4)$$

Trở kháng ( $Z$ ) là một số phức có thể được biểu diễn theo tọa độ Descartes như sau:

$$Z(j\omega) = Z' + jZ'' \quad (j = \sqrt{-1}) \quad (2-5)$$

$|Z|$  là module của trở kháng,  $Z'$  và  $Z''$  là phần thực và phần ảo của trở kháng. Mối quan hệ giữa các thành phần được thể hiện như sau:

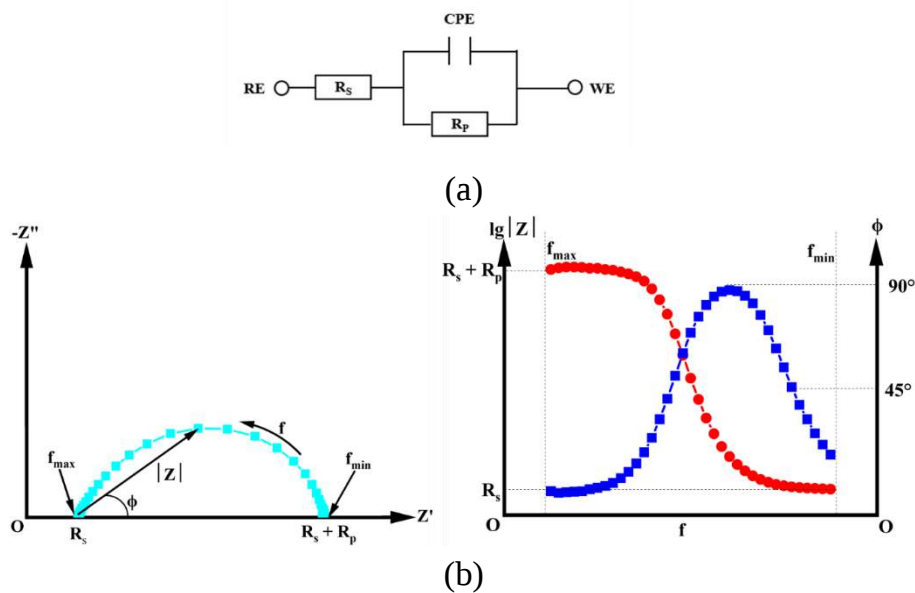
$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (2-6)$$

$$Z' = |Z| \cos \varphi \quad (2-7)$$

$$Z'' = |Z| \sin \varphi \quad (2-8)$$

$$\tan(\varphi) = Z''/Z' \text{ và } \varphi = \arctan(Z''/Z') \quad (2-9)$$

Hai biểu đồ thường dùng để biểu hiện kết quả của phép đo EIS là biểu đồ Nyquist và biểu đồ Bode. Ví dụ hình dạng của biểu đồ Nyquist và Bode đi đôi với mạch điện trong Hình 2.8. Biểu đồ Nyquist giúp cung cấp thông tin như điện trở, điện dung và độ tự cảm, cũng như giải thích các đặc tính điện hóa của hệ thống thiết lập. Chẳng hạn, hình dáng của hình bán nguyệt thể hiện ở biểu đồ Nyquist minh họa quá trình xuống cấp của lớp phủ thông qua sự suy giảm đường kính của hình bán nguyệt.



**Hình 2.8.** (a) Mạch điện tương đương, (b) đồ thị EIS mô tả bằng Nyquist và Bode của hệ ăn mòn.

Do đó người ta có thể tận dụng điều này để nghiên cứu tính chất vật lý của lớp phủ thông qua sự tăng hay giảm hình bán nguyệt. Còn thông qua biểu đồ Bode, ta có thể có được thông tin về các quá trình chuyển giao điện tử, khuếch tán ion và sự hình thành lớp điện hóa tại các tần số khác nhau dựa vào sự thay đổi độ lớn và giá trị góc pha ở mỗi vùng tần số. Phép đo EIS là một công cụ rất hữu ích để đánh giá mối quan

hệ ăn mòn và hiệu quả của lớp phủ chống ăn mòn (như sơn, màng thụ động, các lớp phủ hữu cơ, ...), cung cấp thông tin nhiều thông tin về điện cực. Trong nghiên cứu này, EIS được tiến hành trên máy VSP Biologic Science Instruments – 5 kênh tại thể mạch hở sau 1 giờ ngâm trong dung dịch, 100 kHz - 10 mHz, ở biên độ 10 mV. Phần mềm Origin dùng để tóm tắt kết quả và phần mềm Zsimpwin được sử dụng để phân tích dữ liệu EIS.

*(d) Thế galvanic*

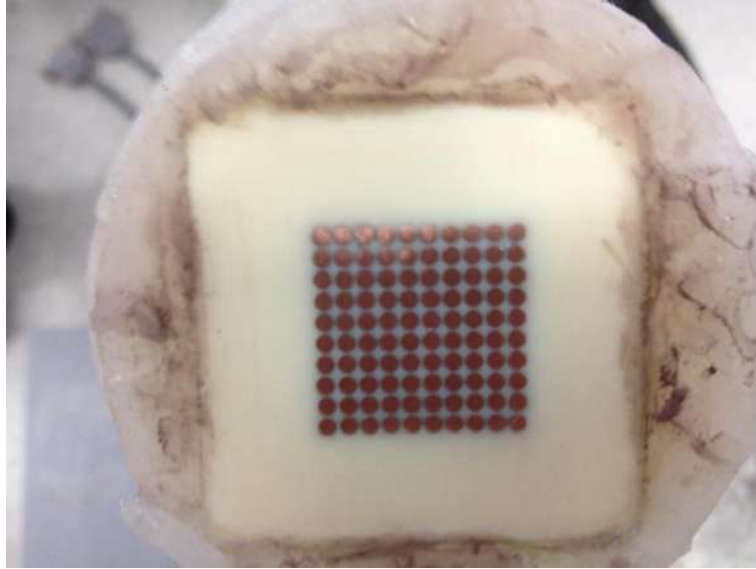
Thế galvanic là sự chênh lệch điện thế giữa hai vật liệu kim loại khác nhau khi chúng được ngâm trong cùng một dung dịch điện ly và nối trực tiếp hoặc gián tiếp với nhau thông qua dây dẫn điện. Thành phần các ion trong dung dịch hay nồng độ ion kim loại trong dung dịch điện ly cũng ảnh hưởng đến thế galvanic theo phương trình Nernst [107]:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[a_{\text{red}}]}{[a_{\text{ox}}]} \quad (2-10)$$

Thế galvanic được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực và công nghiệp nhờ khả năng kiểm soát và tận dụng giá trị điện thế chênh lệch của hai kim loại. Một trong những ứng dụng quan trọng nhất là bảo vệ cathode, trong đó sử dụng kim loại hoạt động hơn làm anode hy sinh để bảo vệ các cấu trúc như tàu thuyền, đường ống ngầm và cầu. Trong đó, tính chất ăn mòn galvanic được thực hiện theo ASTM G71 [108], đồng và thép 304 nối với nhau bằng dây đồng và điện cực Ag/AgCl. Phân tích cũng được kết hợp với phân cực thế động và EIS để đánh giá phân cực và trở kháng sau khi ăn mòn galvanic. Bề mặt các điện cực sau khi ăn mòn galvanic cũng được phân tích bằng SEM/EDS và XPS.

*(e) Phân tích đa điện cực (WBE)*

Phân tích đa điện cực (WBE) là một phương pháp nghiên cứu dùng để phân tích các hiện tượng ăn mòn điện hóa cục bộ xảy ra trên bề mặt vật liệu. Phương pháp này đặc biệt hữu ích trong việc nghiên cứu ăn mòn, các lớp phủ, xác định dòng điện và điện thế trên từng khu vực nhỏ. Đặc biệt, đây là một phương pháp cực kì hiệu quả trong việc xác định vùng cực âm (anodic zone) và cực dương (cathodic zone), từ đó xác định được khả năng ăn mòn và ức chế ăn mòn cục bộ.



**Hình 2.9.** Hình ảnh điện cực trong hệ WBE sau khi đúc nguội bằng epoxy.

WBE bao gồm một lưới hay ma trận được tạo thành từ 100 điện cực nhỏ độc lập (được làm từ dây đồng), như mô tả trong Hình 2.9. Mỗi điện cực nhỏ là một điện cực vi mô với đường kính khoảng 1 mm và được cách nhau bằng cách đúc nguội bằng epoxy. Phương pháp này được thực hiện trên hệ thống module đo dòng điện và điện thế, máy đo đa năng, bộ chuyển mạch ma trận được sử dụng để kết nối và ghi lại dữ liệu từ các điện cực. Phương pháp này có thể thực hiện được trên một hệ thống từ các module thương mại (NI PXI) gồm:

- ✓ PXI 1033: Khung đo với 5 khe cắm;
- ✓ PXI 2535: Bộ chuyển mạch ma trận tốc độ cao;
- ✓ PXI 4071: Vạn năng kế kỹ thuật số;
- ✓ PXI 4022: Bộ khuếch đại dòng điện.

Tất cả được điều khiển bởi phần mềm LabVIEW. Khi hệ thống hoạt động, phương pháp này sẽ thu được tín hiệu điện hóa (dòng điện, điện thế) tại vị trí của từng điện cực, từ đó cung cấp thông tin chi tiết về sự phân bố các hiện tượng điện hóa trên bề mặt điện cực. WBE được thực hiện tại phòng thí nghiệm điện hóa Electromaterials – Đại học Deakin, Úc. Mẫu ban đầu được kiểm tra, sau đó phụ gia chống ăn mòn được thêm vào ở từng nồng độ khác nhau, mỗi nồng độ cách nhau 8 giờ, tổng thời gian kiểm tra là 24 giờ.

### **2.2.5. Thí nghiệm phân tích bề mặt**

*(a) Hiển vi điện tử quét*

SEM hỗ trợ phóng đại hình ảnh trực quan soi nôi, có thể quan sát được bề mặt mẫu vật có cấp độ có thể lên đến  $1 \div 10$  nm. Hình ảnh của mẫu vật từ SEM được tạo ra bằng cách quét bề mặt bằng chùm electron có mức năng lượng cao. Các electron tương tác với các nguyên tử trong mẫu, tạo ra nhiều tín hiệu khác nhau chứa thông tin về hình thái bề mặt và thành phần của mẫu bao gồm chùm electron thứ cấp, chùm electron tán xạ ngược, tia X đặc trưng, ... Ở chế độ SEM phổ biến nhất, các electron thứ cấp do các nguyên tử bị chùm electron kích thích phát ra được phát hiện bằng cách sử dụng máy dò electron thứ cấp. Đây là những electron có mức năng lượng thấp, cường độ tín hiệu phụ thuộc vào hình thái bề mặt mẫu, trong số những yếu tố khác.

Do đó, các electron thứ cấp mang những tín hiệu cung cấp thông tin chi tiết về cấu trúc bề mặt, hình thái học của mẫu. Kỹ thuật SEM nổi bật với khả năng quan sát bề mặt vật liệu ở độ phân giải cao, giúp phân tích các khuyết tật, sản phẩm ăn mòn hoặc cấu trúc lớp phủ, sinh học và nghiên cứu ăn mòn. Trong nghiên cứu này, SEM được thực hiện bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) FE-SEM, điện thế sử dụng 10 kV và 10 mm của WD (working distance), mẫu được ghi hình ở độ phóng đại từ 200, 400, 600, 800 và 1000, mỗi mẫu được thực hiện ít nhất ba vị trí để đảm bảo độ lặp lại của phép đo.

*(b) Tán xạ năng lượng tia X (EDS)*

Phân tích tán xạ năng lượng tia X (EDS) là một kỹ thuật kết hợp với kính hiển vi điện tử quét (SEM) để xác định thành phần và phân bố nguyên tố của vật liệu. Khi chùm tia điện tử năng lượng cao từ SEM tương tác với nguyên tử trong mẫu, nó kích thích các electron bên trong của nguyên tử, làm chúng bật ra khỏi các lớp vỏ năng lượng. Quá trình này tạo ra các tia X đặc trưng có năng lượng cụ thể, tương ứng với từng nguyên tố hóa học. Thông qua việc tiếp nhận và xử lý tín hiệu từ các tia X này, hệ thống EDS có thể định danh các nguyên tố hóa học phân bố trên bề mặt mẫu.

EDS là một kỹ thuật quan trọng trong nghiên cứu vật liệu, bao gồm một số bước chính để thực hiện. Đầu tiên, mẫu cần được chuẩn bị để đảm bảo dẫn điện, có thể phủ một lớp kim loại dẫn điện nếu mẫu là vật liệu cách điện. Sau khi chuẩn bị, hình ảnh

bề mặt mẫu sẽ được chụp SEM để quan sát các chi tiết cấu trúc thông qua các electron thứ cấp và tán xạ. Tiếp theo, tín hiệu tia X sẽ được thu nhận và phân tích bằng phương pháp phổ EDS ở từng điểm trong quá trình quét, giúp xác định các nguyên tố có mặt trong mẫu.

Ứng dụng của SEM/EDS mapping rất đa dạng, bao gồm phân tích vật liệu để đánh giá thành phần hóa học, cấu trúc kim loại, hợp kim, ceramic và vật liệu tổng hợp; nghiên cứu ăn mòn để xác định phân bố các nguyên tố liên quan; phát hiện lỗi trong sản xuất nhằm xác định nguyên nhân của các khuyết tật và trong khoa học môi trường, để nghiên cứu sự phân bố của các chất ô nhiễm trong đất hoặc trong mẫu sinh học. Trong nghiên cứu này, EDS được thực hiện bằng kính hiển vi điện tử quét (FE-SEM), điện thế 10 kV và 10 mm WD, mẫu được quét trong vòng 10 phút, mỗi mẫu được thực hiện ít nhất hai vị trí để đảm bảo độ lặp lại của mỗi lần đo.

### (c) Phổ quang điện tử tia X (XPS)

Khi tia X chiếu vào một mẫu và tương tác với các electron ở bề mặt. Một số electron phát xạ ra ngoài với động năng theo phương trình Einstein [109]:

$$E = h\nu - E_b \quad (2-11)$$

Trong đó:  $h\nu$  là năng lượng photon của tia X;

$E_b$  là năng lượng liên kết của electron;

$E$  là động năng của electron phát xạ.

Nguyên lý hoạt động của phương pháp phân tích XPS sử dụng chùm tia X  $K_\alpha$  đơn sắc để kích thích và làm bật các quang điện tử ra khỏi bề mặt mẫu nghiên cứu. Phổ XPS là đồ thị của cường độ electron phát ra (trục tung) theo năng lượng liên kết (trục hoành). Mỗi đỉnh trên phổ tương ứng với phát xạ của một loại electron từ một loại nguyên tử cụ thể. Vị trí của đỉnh giúp xác định nguyên tố, còn diện tích của đỉnh tương ứng với lượng nguyên tố đó trong mẫu. Phổ XPS còn cung cấp thông tin về các dịch chuyển hóa học biểu hiện qua sự thay đổi nhỏ trong năng lượng liên kết, từ đó cung cấp thông tin về trạng thái hóa học của các nguyên tử. Với ưu điểm có độ nhạy cao, không chỉ xác định nguyên tố, XPS còn phân tích được trạng thái hóa học của nguyên tố đó, do đó, XPS có nhiều ứng dụng trong lĩnh vực nghiên cứu vật liệu.

Chẳng hạn, XPS là một trong những phương pháp để xác định thành phần hóa học của lớp bề mặt mỏng (vài nm), thậm chí xác định các trạng thái oxy hóa khác nhau của cùng một nguyên tố trên bề mặt đó (ví dụ như  $\text{Fe}^{2+}$  và  $\text{Fe}^{3+}$ ).

Tuy nhiên, phương pháp XPS có độ sâu phân tích hạn chế (chỉ khoảng từ 1 ÷ 10 nm), do đó không phù hợp để nghiên cứu cấu trúc sâu bên trong mẫu. Bên cạnh đó, XPS cần được thực hiện trong điều kiện chân không cao, điều này có thể hạn chế việc phân tích các mẫu dễ bay hơi hoặc nhạy với môi trường. Trong nghiên cứu này, XPS được thực hiện với tổng thời gian thu thập là 2 phút; 16,1 giây, số lần quét 10, sử dụng nguồn Al  $K_{\alpha}$ , kích thước điểm 400, sử dụng năng lượng truyền qua 150 eV, bước năng lượng 1 eV và tổng số lượng các bước năng lượng 1361. Mẫu được chuẩn bị tại FM&D Lab. và phân tích XPS được thực hiện tại Đại học Yeungnam, Hàn Quốc.

*(d) Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier phản xạ toàn phần suy yếu (ATR-FTIR)*

FTIR hoạt động dựa trên nguyên tắc phân tích sự tương tác giữa bức xạ hồng ngoại và mẫu vật. Về cơ bản, máy FTIR sử dụng nguồn phát tia hồng ngoại liên tục và có dải bước sóng rộng. Hiện nay, hình thức ghi nhận tín hiệu hồng ngoại mới theo nguyên tắc phản xạ toàn phần tắt dần (ATR) thay vì việc hấp phụ hồng ngoại cổ điển. Phương pháp ATR-FTIR sử dụng một tinh thể có chiết suất cao (thường là kim cương) để tạo ra phản xạ toàn phần. Khi ánh sáng hồng ngoại được chiếu vào tinh thể ở một góc cụ thể, nó sẽ bị phản xạ hoàn toàn bên trong tinh thể. Tuy nhiên, tại điểm tiếp xúc giữa tinh thể và mẫu, một phần của sóng ánh sáng hồng ngoại (gọi là sóng lan tỏa) sẽ đi vào bề mặt mẫu với độ sâu từ 0,5 ÷ 2,0 mm. Mẫu sẽ hấp thụ một phần của sóng lan tỏa này và các bước sóng bị hấp thụ tương ứng với tần số dao động của các liên kết hóa học trong mẫu. Phần còn lại của sóng sẽ tiếp tục bị phản xạ và được máy dò ghi lại và chuyển đổi Fourier.

Ưu điểm của ATR-FTIR không cần chuẩn bị mẫu phức tạp, có thể đo trực tiếp trên các mẫu rắn, lỏng, gel, ... mà không cần phải xử lý trước như nghiền mịn, làm viên nén hoặc hòa tan như phương pháp đo hồng ngoại truyền qua. Trong đó, ATR-FTIR được sử dụng trên máy Alpha II – Bruker tại FM&D Lab. có số sóng từ 600 ÷ 4000

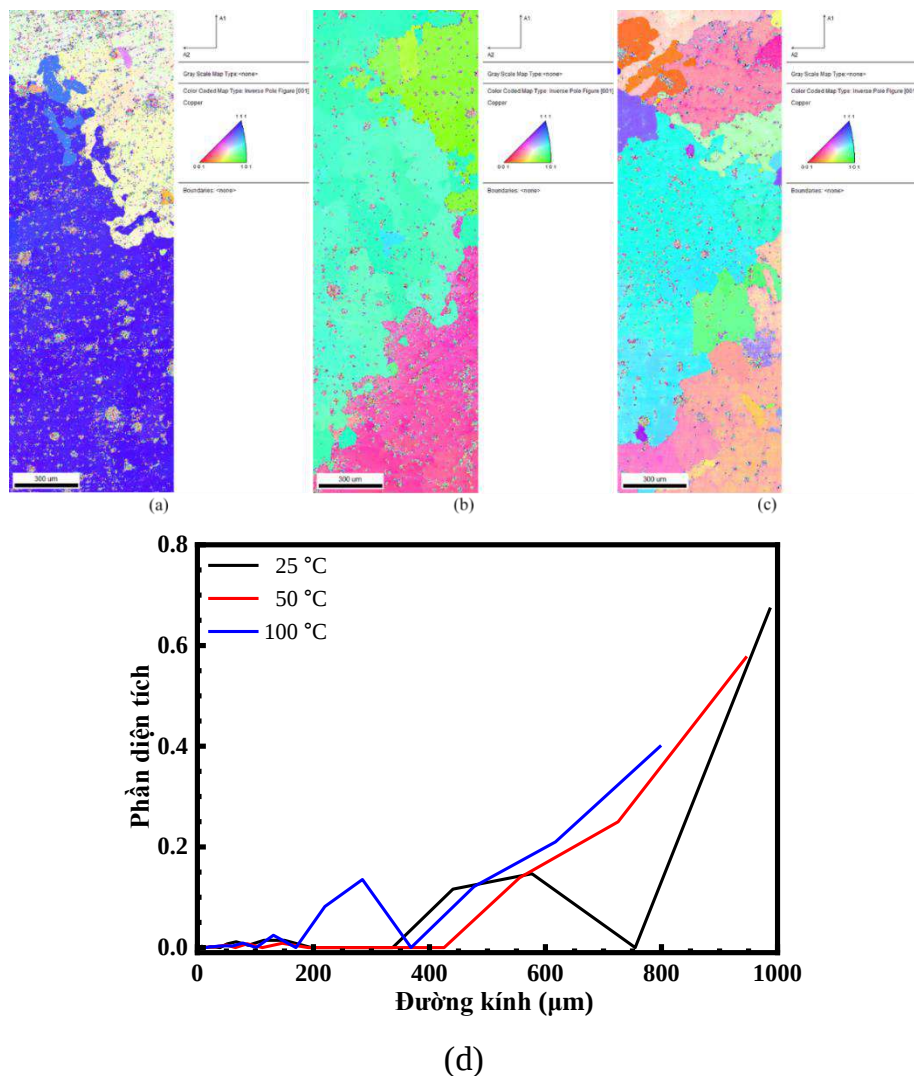
$\text{cm}^{-1}$ , mẫu được quét qua 24 lần trong vòng 2 phút, mỗi mẫu được thực hiện ít nhất ba điểm để đảm bảo độ ổn định và độ lặp lại của mỗi lần đo.

**Kết luận:** Nội dung về đối tượng và phương pháp luận trong nghiên cứu này được hệ thống hóa. Cụ thể, phôi vật liệu được chế tạo nghiêm ngặt dựa trên các khung tiêu chuẩn quốc tế và quốc gia gồm ASTM G5, ASTM E384 và TCVN 197-1:2014 trước khi đưa vào phân tích. Nhằm tối ưu hóa độ chính xác cho các phép đo và ngăn ngừa nguy cơ nhiễm tạp trong dung dịch thử nghiệm cũng như dung môi làm sạch, toàn bộ hóa chất độ tinh khiết cao đều được cung cấp bởi các thương hiệu uy tín như Thermo Fisher Scientific hay Merck Group. Quy trình và điều kiện thực nghiệm đều tuân thủ theo các quy chuẩn hiện hành. Các kỹ thuật phân tích được lựa chọn sở hữu ưu điểm về độ nhạy, thời gian phản hồi nhanh và khả năng tái lập. Đáng chú ý, mỗi thí nghiệm đều được tiến hành lặp lại, các số liệu báo cáo và biện luận trong bài là kết quả thu được dưới dạng giá trị trung bình kèm theo sai số.

### Chương 3. CẤU TRÚC, ĐỘ CỨNG VÀ ĂN MÒN XUNG QUANH VỊ TRÍ MỐI HÀN ĐỒNG

#### 3.1. Kết quả phân tích cấu trúc

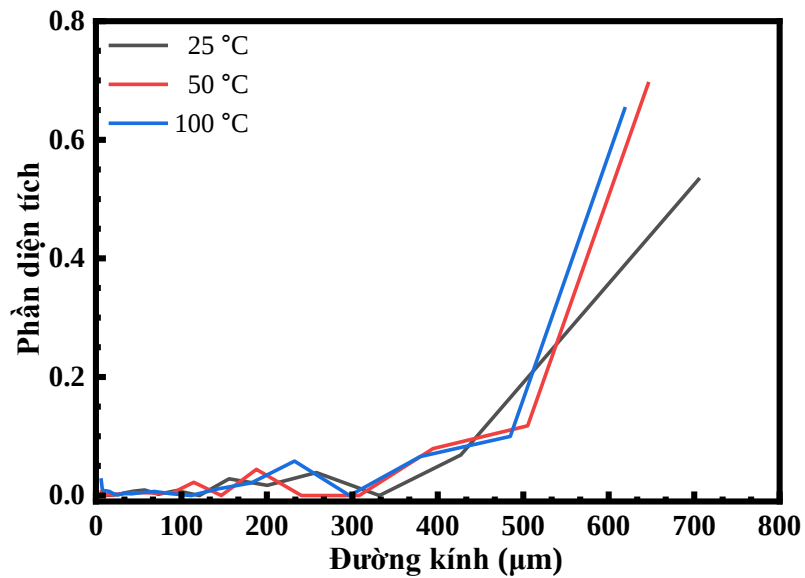
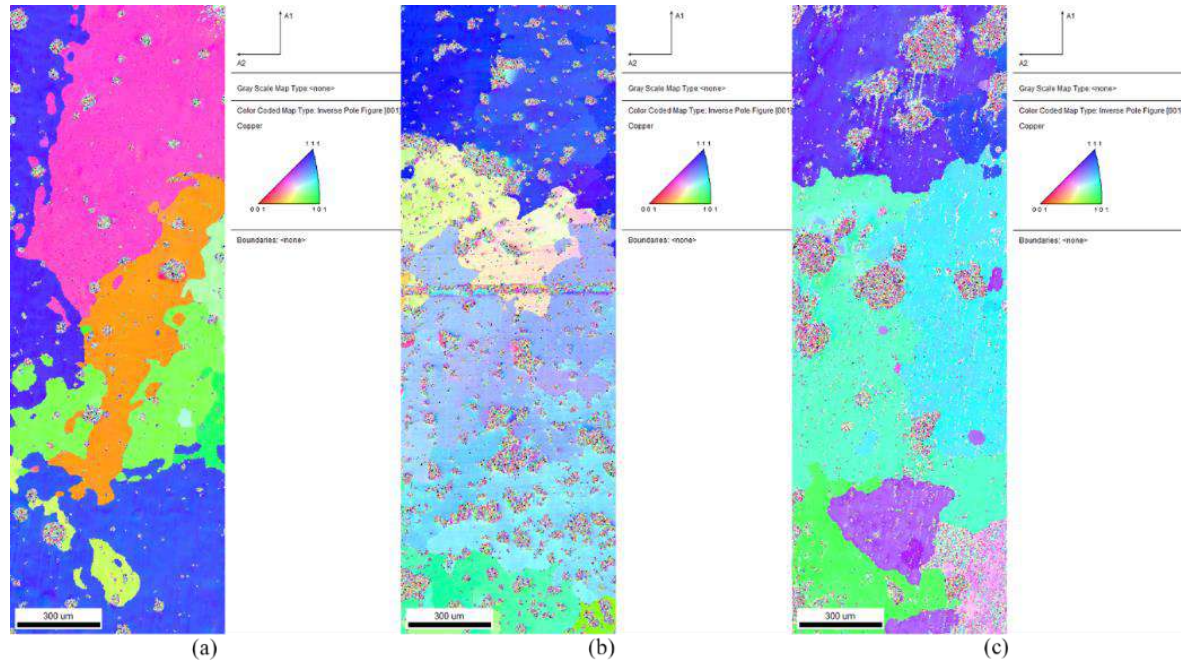
Kết quả phân tích nhiễu xạ điện tử tán xạ ngược (EBSD) của mẫu hợp kim nền, vùng ảnh hưởng nhiệt và vùng hàn, cũng như ảnh hưởng của nhiệt độ xử lý mẫu lên cấu trúc hợp kim được tóm tắt trong Hình 3.1 - 3.3. Hình 3.1(a-c) thể hiện kết quả phân tích EBSD của hợp kim nền ban đầu và xử lý nhiệt ở 50 và 100 °C. Kết quả cho thấy định hướng hạt phân tán theo khu vực và sắp xếp xen kẽ trong cấu trúc của hợp kim.



**Hình 3.1.** Phân tích EBSD của hợp kim nền: (a) ban đầu (25 °C), xử lý nhiệt ở (b) 50, (c) 100 °C và (d) phân bố diện tích của các hạt.

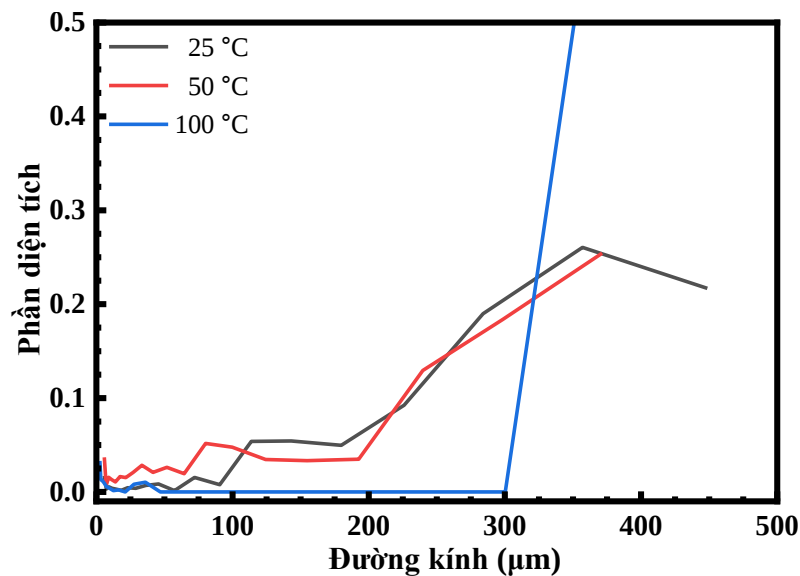
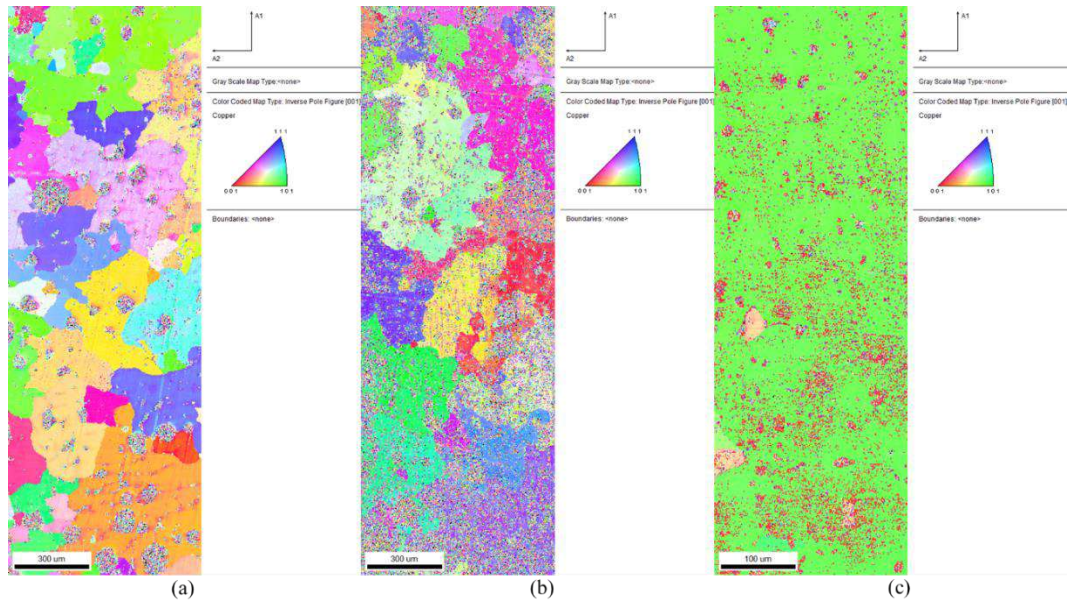
Cả pha  $\alpha$ -Cu và kết tủa đều được hiển thị trong kết quả phân tích của mẫu hợp kim đồng không và có xử lý nhiệt. Các mẫu xử lý nhiệt xuất hiện sự thay đổi đáng kể định hướng (phương mạng) của các hạt, điều này có thể do ảnh hưởng của sự co giãn vật lý của các hạt ở nhiệt độ 50 và 100 °C. Như đã trình bày ở phần trên, 50 và 100 °C, cũng như chu kỳ ảnh hưởng nhiệt trong 240 giờ được lựa chọn để mô phỏng ảnh hưởng của thời tiết nắng nóng trong thực tế tại vùng chuyển tiếp giữa Đông Nam Bộ và Tây Nam Bộ. Xử lý nhiệt ở 50 và 100 °C không đủ để hợp kim đồng tạo mầm, kết tinh hay chuyển pha do nhiệt độ nóng chảy của đồng lớn hơn rất nhiều. Kết quả thực nghiệm cho thấy, sự thay đổi cấu trúc hợp kim chỉ có thể được giải thích bằng cơ chế co giãn vật lý dưới tác động của nhiệt độ. Quá trình xử lý nhiệt này đồng thời thúc đẩy sự thu nhỏ kích thước hạt và tái định hướng cấu trúc tinh thể. Minh chứng là ở Hình 3.1(d), mặc dù các hạt kích thước lớn vẫn chiếm ưu thế trong tất cả các mẫu, xu hướng giảm kích thước hạt khi tăng nhiệt độ là rất rõ rệt. Thêm vào đó, đồ thị phân bố cũng khẳng định rằng nhiệt độ càng cao thì lượng hạt kích thước bé xuất hiện càng nhiều, dẫn đến sự gia tăng đáng kể về mặt diện tích của chúng trong tổ chức hợp kim. Trong khi đó, kích thước hạt trung bình trong khu vực thử nghiệm của mẫu hợp kim ban đầu đạt 208,37; 201,16 và 174,60  $\mu\text{m}$  đối với các mẫu như tóm tắt trong Bảng 2.1. Bảng 2.1 cũng cho thấy xu hướng giảm kích thước hạt trung bình trong khu vực thử nghiệm của mẫu hợp kim tại vùng ảnh hưởng nhiệt và mẫu hàn đối với mẫu không xử lý nhiệt, mẫu xử lý nhiệt ở nhiệt độ 50 và 100 °C. Về tổng thể thì kích thước hạt trung bình của mẫu giảm dần theo thứ tự mẫu hợp kim ban đầu > mẫu hợp kim tại vùng ảnh hưởng nhiệt > mẫu tại mối hàn. Kích thước hạt tại vùng hàn giảm là do hợp kim được nối với nhau đồng đều dưới tác động của ngọn lửa, vật liệu que hàn cũng chính là vật liệu ban đầu và chúng được tái hóa lỏng trong quá trình hàn. Quá trình này thúc đẩy sự tái kết tinh và sắp xếp lại của các hạt cũng như pha thứ cấp, dẫn đến sự thu hẹp kích thước của pha  $\alpha$ -Cu, đồng thời làm cho các pha kết tủa phân bố liên tục hơn dọc theo biên giới hạt. Tại vùng HAZ, xu hướng giảm kích thước này xảy ra do sự giao thoa cấu trúc giữa kim cơ bản và kim loại mối hàn mới hình thành. Song song với đó, các hướng mạng tinh thể chủ yếu phân bố tập trung tại các mặt (111), (001) và (101), đi kèm với một lượng nhỏ các phương mạng xen kẽ lẫn nhau trong

các vùng này, như được minh chứng ở Hình 3.2(a-c). Kết quả thực nghiệm còn chỉ ra, việc thay đổi nhiệt độ ở mức 50 và 100 °C đã làm dịch chuyển đáng kể định hướng mạng tinh thể của các hạt. Sự thay đổi này trực tiếp tác động đến tổ chức vi cấu trúc của hợp kim, đặc biệt là biến đổi kích thước hạt và mật độ pha kết tủa tại biên hạt.



**Hình 3.2.** Phân tích EBSD của mẫu hợp kim tại vùng ảnh hưởng nhiệt: (a) ban đầu (25 °C), xử lý nhiệt ở (b) 50, (c) 100 °C và (d) biểu đồ mô tả phân bố diện tích của các hạt.

Hình 3.3(a-c) tóm tắt kết quả EBSD của các mẫu mối hàn. Kết quả cho thấy phương mạng các hạt được phân bố khá đồng đều và sắp xếp xen kẽ trong cấu trúc ở tất cả các điều kiện nghiên cứu. Các kết tủa xuất hiện ở trong các hạt  $\alpha$ -Cu và tập trung nhiều ở ranh giới các hạt. Không có sự thay đổi đáng kể phương mạng của các mẫu ở các điều kiện khác nhau, hiện tượng này cho thấy cấu trúc hợp kim của mẫu hàn khá ổn định do hợp kim được tái hóa lỏng trong quá trình hàn.



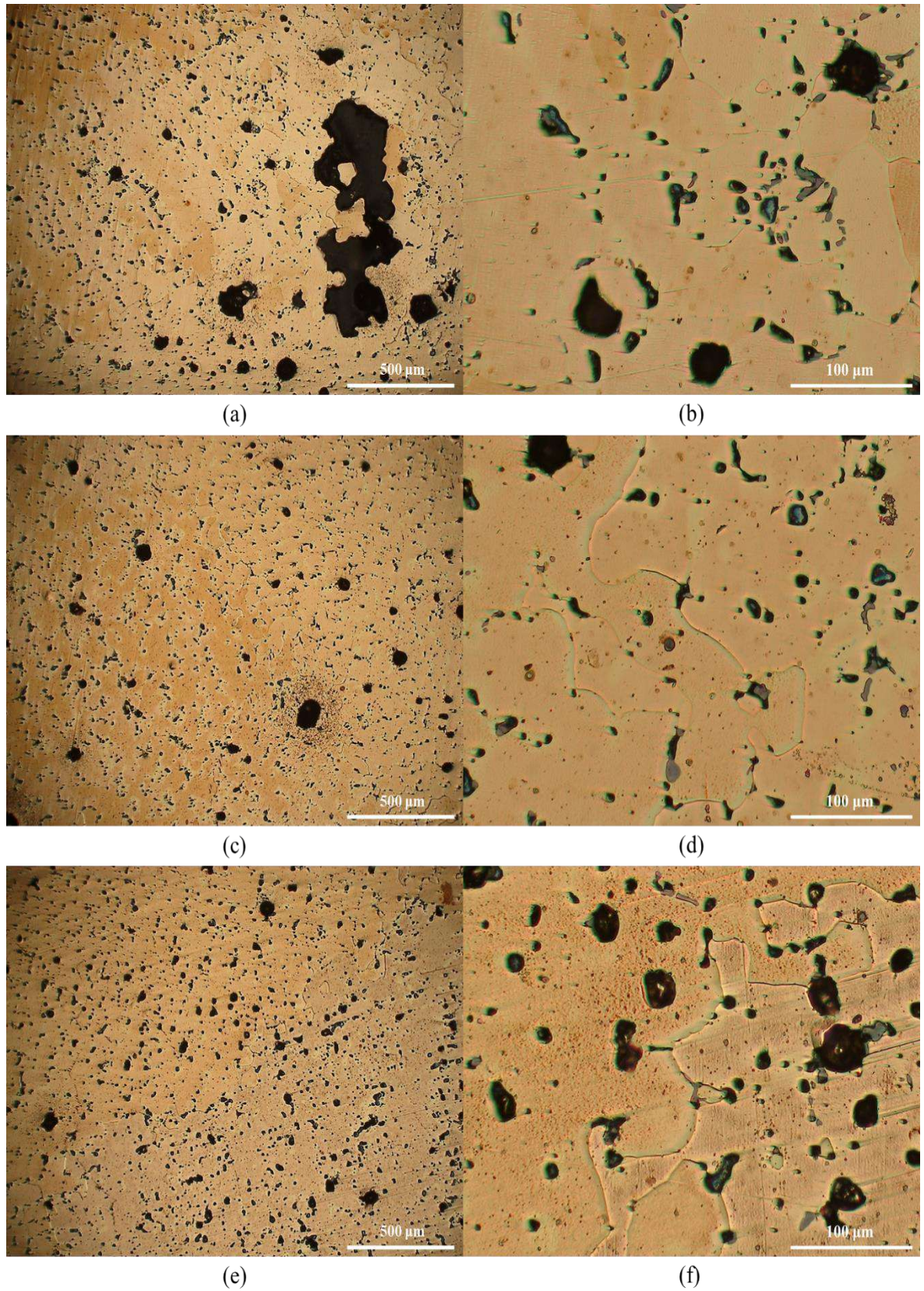
**Hình 3.3.** Phân tích EBSD của mẫu hợp kim tại vùng hàn: (a) ban đầu (25 °C), xử lý nhiệt ở (b) 50, (c) 100 °C và (d) biểu đồ mô tả phân bố diện tích của các hạt.

Trong khi đó, hiện tượng co giãn vật lý cũng đã xảy ra do kích thước hạt giảm khi tăng nhiệt độ xử lý mẫu từ 25 lên 100 °C. Mẫu xử lý ở 100 °C xuất hiện hạt có kích thước khá lớn, điều này có thể là do vị trí cắt mẫu chưa được đồng nhất và đồng bộ, đồng thời tính không đồng nhất của mẫu rất dễ xảy ra. Mặc dù vậy, yếu tố này không gây tác động đáng kể đến các dữ liệu thu được về định hướng mạng, quy luật phân bố tinh thể, cũng như kích thước của hạt và pha kết tủa trong cấu trúc hợp kim. Các Hình từ 3.4 đến 3.6 khái quát kết quả phân tích cấu trúc ở hai thang đo kích thước khác nhau là 500 và 100  $\mu\text{m}$  của các mẫu: hợp kim nền, vùng HAZ, mối hàn và mẫu sau khi nhiệt luyện. Trong khi thang đo 500  $\mu\text{m}$  cung cấp toàn cảnh về hình thái cấu trúc vật liệu, thì thang đo 100  $\mu\text{m}$  lại làm rõ đặc điểm của các hạt  $\alpha\text{-Cu}$ , pha kết tủa, ranh giới hạt cùng sự sắp xếp của chúng. Sự tương thích cao giữa hai phương pháp đánh giá cho thấy, ảnh chụp hiển vi quang học đã xác thực một cách đáng tin cậy cho các kết quả phân tích EBSD trước đó ở Hình 3.1 - 3.3. Sau cùng, thực nghiệm chứng minh rằng quá trình hàn và nhiệt độ xử lý nhiệt chi phối mạnh đến sự thay đổi cấu trúc, bao gồm việc thu nhỏ kích thước hạt, tinh chế tổ chức và tăng tính liên tục của các pha kết tủa tại biên hạt, những tác nhân trực tiếp quyết định đến độ cứng cùng khả năng kháng ăn mòn xung quanh khu vực mối hàn.

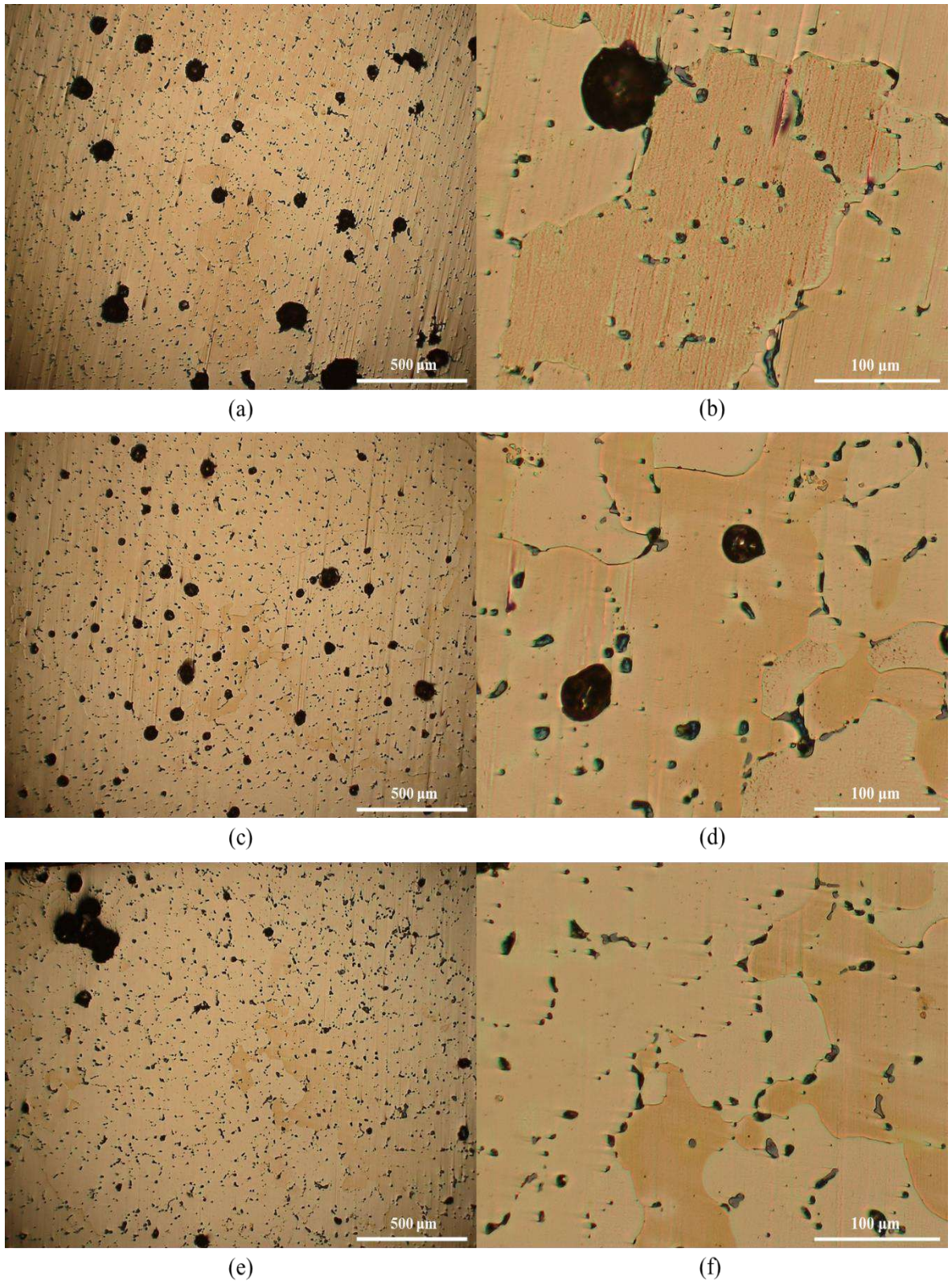
**Bảng 3.1.** Kích thước hạt của mẫu nền, hợp kim tại vùng ảnh hưởng nhiệt, mẫu hợp kim tại vùng hàn (a) ban đầu (25 °C), xử lý nhiệt ở (b) 50 và (c) 100 °C.

| Mẫu xử lý nhiệt | Hợp kim nền ( $\mu\text{m}$ ) | Hợp kim tại vùng ảnh hưởng nhiệt ( $\mu\text{m}$ ) | Hợp kim tại vùng hàn ( $\mu\text{m}$ ) |
|-----------------|-------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------|
| Ban đầu         | 208,37                        | 157,61                                             | 108,64                                 |
| 50 °C           | 201,16                        | 146,54                                             | 93,27                                  |
| 100 °C          | 174,60                        | 141,40                                             | 83,60                                  |

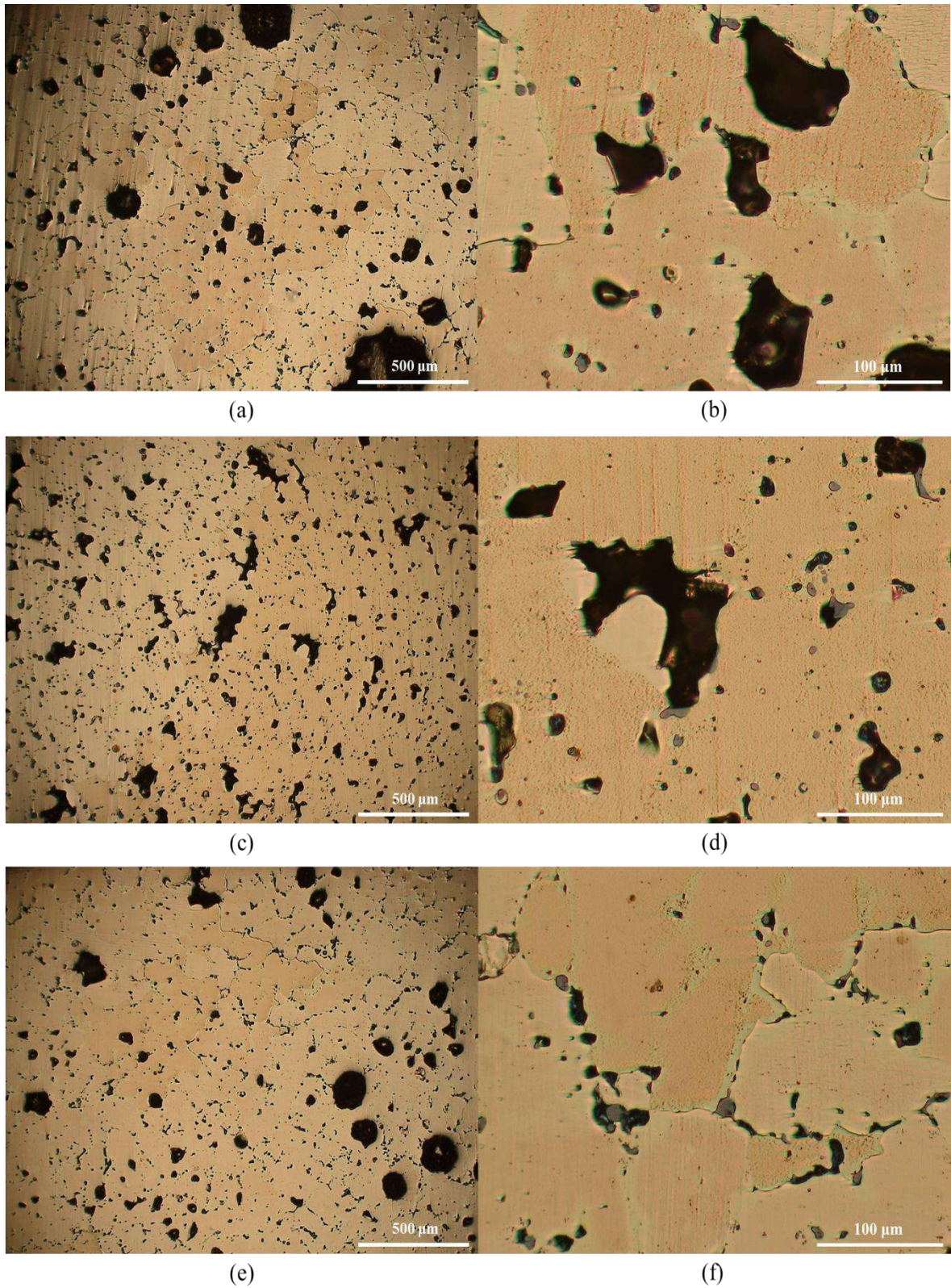
Hình 3.4 mô tả kết quả phân tích kính hiển vi quang học. Ở độ phóng đại 500  $\mu\text{m}$  cho thấy tổng thể cấu trúc hợp kim và thể hiện rõ các hạt  $\alpha\text{-Cu}$  và các kết tủa màu đen kết tụ tại vùng ranh giới hạt. Phân bố các hạt kết tủa này không đồng đều và có hình dạng khác nhau. Đặc biệt có sự kết tụ tại một số hạt rất lớn trong cấu trúc. Các hạt kết tụ này lại ít xuất hiện trong cấu trúc của hợp kim được xử lý nhiệt, kích thước các hạt kết tủa giảm dần khi tăng nhiệt độ (Hình 3.4(a, c và e)).



**Hình 3.4.** Phân tích OM tại hai độ phóng đại khác nhau của hợp kim nền: (a và b) không xử lý nhiệt (25 °C), (c và d) 100 và (e và f) 50 °C.



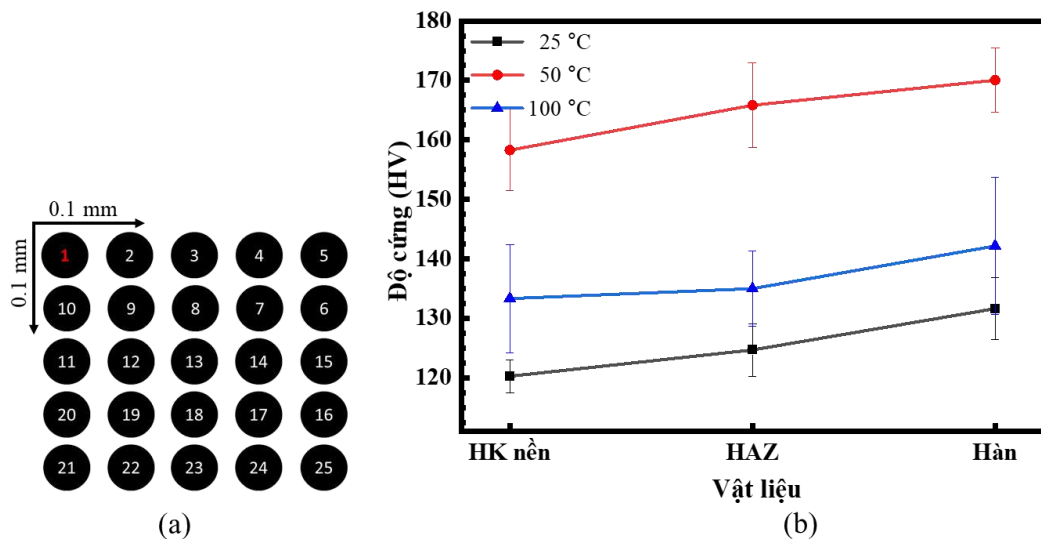
**Hình 3.5.** Phân tích hiển vi quang học tại hai độ phóng đại khác nhau của mẫu hợp kim tại vùng ảnh hưởng nhiệt: (a và b) không xử lý nhiệt (25 °C), (c và d) 100 và (e và f) 50 °C.



**Hình 3.6.** Phân tích hiển vi quang học tại hai độ phóng đại khác nhau của mẫu hợp kim tại vùng hàn: (a và b) không xử lý nhiệt (25 °C), (c và d) 100 và (e và f) 50 °C.

Ở độ phóng đại 100  $\mu\text{m}$ , kết quả thực nghiệm chỉ ra rằng quá trình xử lý nhiệt ở nhiệt độ 100  $^{\circ}\text{C}$  làm suy giảm độ xếp chặt giữa pha  $\alpha\text{-Cu}$  và các pha kết tủa. Sự thay đổi hình thái này được dự đoán sẽ chi phối mạnh mẽ đến độ cứng cũng như động học ăn mòn của vật liệu [51,52]. Đối với vùng HAZ, cấu trúc ghi nhận sự xuất hiện của một số cụm hạt kết tủa kích thước lớn, trong khi hiện tượng này hầu như không được tìm thấy ở vùng kim loại mối hàn. Điều này chứng minh rằng quá trình tái nóng chảy bằng ngọn lửa hàn đã can thiệp đến tổ chức vi cấu trúc của hợp kim đồng. Thêm vào đó, hiện tượng co giãn vật lý diễn ra ở 100  $^{\circ}\text{C}$  đã gây ra những tác động tiêu cực đến cấu trúc nền, dẫn đến sự biến động về độ cứng và khả năng kháng ăn mòn của mẫu.

### 3.2. Kết quả phân tích độ cứng



**Hình 3.7.** (a) Giải đồ đo độ cứng Vickers và (b) độ cứng Vickers của mẫu hợp kim nền, hợp kim tại vùng ảnh hưởng nhiệt.

Hình 3.7 tóm tắt kết quả thử nghiệm độ cứng Vickers của các mẫu hợp kim. Kết quả thử nghiệm cho thấy độ cứng Vickers tăng dần theo thứ tự mẫu hợp kim ban đầu > mẫu tại vùng ảnh hưởng nhiệt > mẫu hợp kim tại mối hàn. Độ cứng Vickers tăng là do kích thước hạt  $\alpha\text{-Cu}$  và kết tủa giảm, phân bố đồng đều và có tính liên tục tại biên hạt. Độ cứng Vickers cũng tăng khi xử lý nhiệt ở 50 và 100  $^{\circ}\text{C}$  là do kích thước hạt  $\alpha\text{-Cu}$  và kết tủa giảm. Tuy nhiên, độ cứng Vickers của các mẫu giảm khi tăng nhiệt độ xử lý lên 100  $^{\circ}\text{C}$ , hiện tượng này là do sự co giãn vật lý của các hạt  $\alpha\text{-Cu}$  và kết tủa tại biên hạt làm giảm sự xếp chặt của cấu trúc.

### 3.3. Kết quả phân tích ăn mòn

Dựa trên các Hình 3.8(a, c và e), toàn bộ các mẫu đo đều đạt trạng thái cân bằng về điện thế mạch hở ( $E_{OCP}$ ) suốt 1 giờ. Sự thiết lập trạng thái ổn định này đảm bảo tính tin cậy và độ chính xác cho các phép đo điện hóa tiếp theo. Trong số các điều kiện khảo sát, các mẫu gồm hợp kim nền, vùng HAZ và kim loại mối hàn được xử lý ở 50 °C thể hiện các giá trị thế mạch hở tương đối tiệm cận nhau và dịch chuyển về vùng âm. Song song với đó, đường cong phân cực động thế (PD) của hệ mẫu sau 1 giờ đo OCP được thiết lập trong Hình 3.8(b, d và f). Hình thái tương đồng của các nhánh phân cực anode gợi mở cơ chế phản ứng khá phức tạp nhưng có tính đồng nhất, phản ánh quá trình hòa tan của đồng diễn ra qua nhiều giai đoạn trung gian khác nhau [110,111]. Đầu tiên, đồng có thể bị oxy hóa theo phương trình:



Quá trình oxy hóa ở anode (3-1) đến điện thế có mật độ dòng điện đạt đỉnh lớn ( $i_{peak}$ ) làm tăng mật độ dòng điện và đạt đỉnh tại  $i_{peak}$  tại một điện thế giống nhau đối với toàn bộ các mẫu. Kết quả khẳng định phản ứng oxy hóa (3-1) chỉ xảy ra tại một điện thế nhất định, nhưng ở mật độ dòng điện khác nhau và tùy thuộc vào tính chất của từng hợp kim. Giá trị  $i_{peak}$  thấp hơn chỉ ra quá trình oxy hóa đồng (3-1) bị hạn chế do cấu trúc xếp chặt và ít khuyết tật của hợp kim, trong khi giá trị  $i_{peak}$  cao hơn cho biết quá trình oxy hóa đồng theo phản ứng (3-1) nhanh hơn, chủ yếu có thể bị ảnh hưởng bởi lượng ion  $Cl^{-}$  và cấu trúc không xếp chặt và nhiều khuyết tật tồn tại trong cấu trúc hợp kim. Kết quả cho thấy toàn bộ mẫu xử lý ở 100 °C đều có  $i_{peak}$  lớn nhất khi so sánh với các mẫu ở điều kiện khác. Điều đó cho thấy, sự co giãn vật lý của các hạt  $\alpha$ -Cu và kết tủa tại biên hạt làm giảm sự xếp chặt của cấu trúc ảnh hưởng rất lớn đến quá trình oxy hóa bề mặt của các mẫu hợp kim. Sau khi mật độ dòng điện đạt  $i_{peak}$ , thì mật độ dòng điện có xu hướng giảm. Hiện tượng này xảy ra là do ion  $Cu^{+}$  kết hợp với ion  $Cl^{-}$  trong dung dịch nghiên cứu hình thành lớp  $CuCl$  không hòa tan trên bề mặt đồng theo phản ứng:



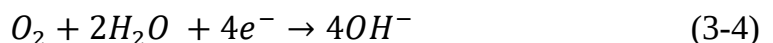
Quá trình (3-2) xảy ra từ điện thế tại  $i_{peak}$  đến điện thế tại vị trí mật độ dòng điện đạt đỉnh nhỏ ( $i_{min}$ ). Mật độ dòng điện giảm chứng tỏ quá trình thụ động hóa bề mặt

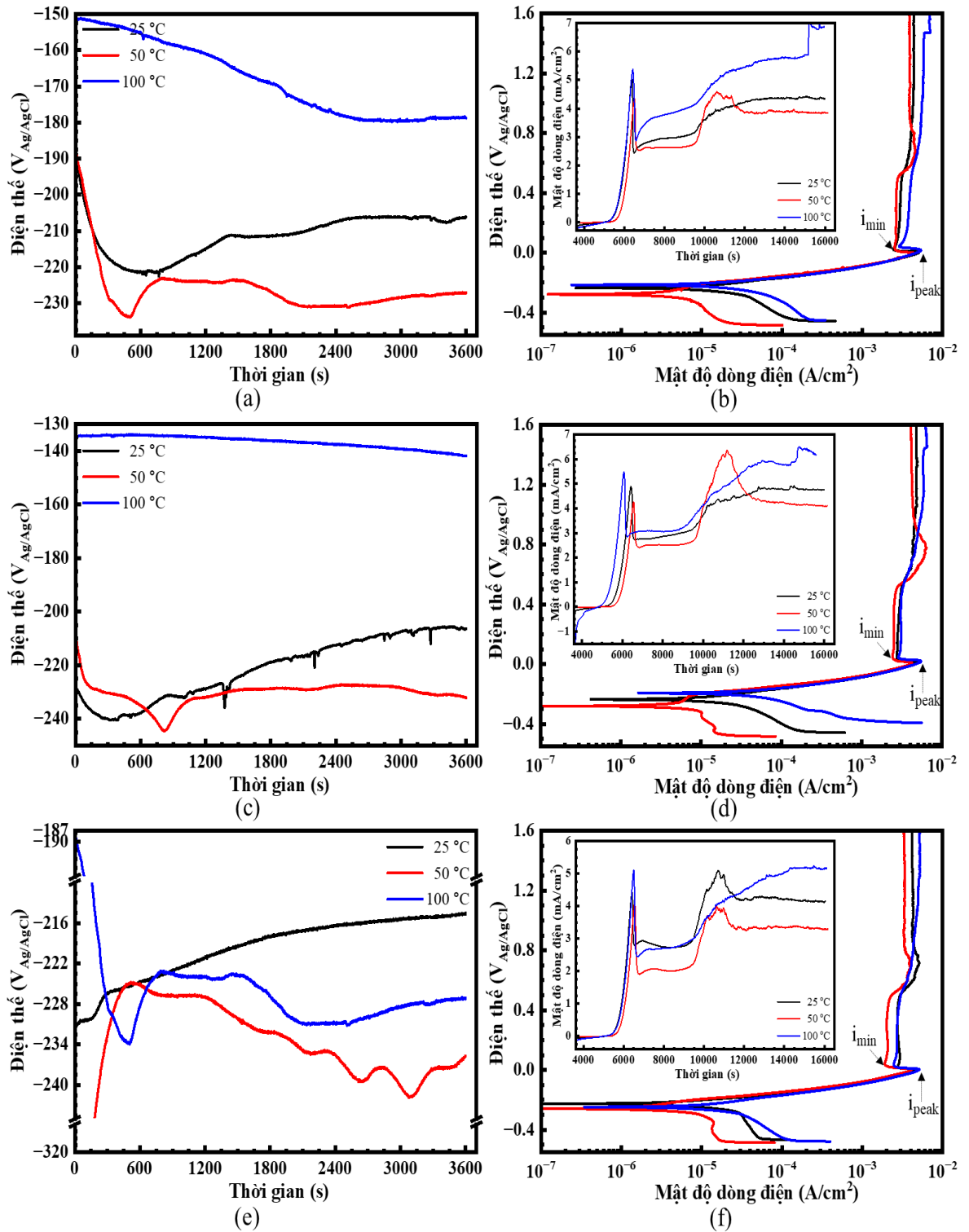
đồng xuất hiện lớp màng như quá trình (3-2). Mẫu xử lý ở 50 °C của toàn bộ các mẫu hợp kim ban đầu, vùng ảnh hưởng nhiệt và mối hàn đều đạt giá trị  $i_{min}$  nhỏ nhất. Khi so sánh giá trị  $i_{min}$  của mẫu hợp kim ban đầu, vùng ảnh hưởng nhiệt và mối hàn thì mẫu hợp kim hàn có giá trị  $i_{min}$  nhỏ nhất. Kết quả cho thấy kích thước hạt  $\alpha$ -Cu và kết tủa giảm, phân bố đồng đều và có tính liên tục tại biên hạt đã thúc đẩy quá trình thụ động hóa bề mặt đồng để hình thành lớp màng bảo vệ. Sau đó, lớp CuCl sẽ tiếp tục tương tác với ion  $Cl^-$  có sẵn trong dung dịch theo phản ứng như sau:



Quá trình này sẽ tạo thành một hợp chất hòa tan ( $CuCl_2^-$ ) giải phóng vào dung dịch, dẫn đến  $i$  tăng. Phản ứng này đều xảy ra tại điện thế nhánh anode như nhau cho tất cả các mẫu trong kết quả phân tích phân cực thế động. Kết quả cho thấy phản ứng hòa tan lớp CuCl tại một điện thế nhất định, nhưng ở mật độ dòng điện khác nhau và phụ thuộc vào cấu trúc của hợp kim đồng. Ngoài ra, mẫu hợp kim hàn có giá trị  $i_{min}$  nhỏ nhất, điều này cho biết lớp CuCl bền và ổn định trên bề mặt mẫu hàn như thể hiện trong Hình 3.8(f), làm giảm  $i_{corr}$ , giảm quá trình oxy hóa đồng (3-1) và lớp CuCl ổn định trên bề mặt đồng. Điều này dẫn đến làm chậm quá trình hình thành phức chất hòa tan  $CuCl_2^-$ . Các hiện tượng trên ảnh hưởng rất mạnh đến quá trình phân cực anode, làm cho mật độ dòng điện anode chuyển dần về bên trái và đạt giá trị thấp hơn khi so sánh với các mẫu hợp kim khác. Cuối cùng, quá trình hòa tan đồng là như nhau trong mọi điều kiện sau khi điện thế trên khoảng 50 mV<sub>Ag/AgCl</sub> tại nhánh anode và quá trình hòa tan này ở cùng tốc độ do sự khác nhau của mật độ dòng điện là không đáng kể.

Kết quả ở Hình 3.8(b, d và f) cho thấy không có sự khác biệt đáng kể của các nhánh cathode của kết quả phân cực thế động đối với toàn bộ các mẫu. Quá trình cathode của tất cả các mẫu tiếp xúc với dung dịch nghiên cứu cho thấy phản ứng khử oxygen (ORR) với sự kiểm soát truyền điện tích chiếm ưu thế như sau:





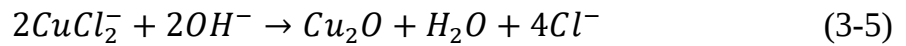
**Hình 3.8.** Kết quả phân tích thế mạch hở và PD của các mẫu hợp kim: (a và b) mẫu nền, (c và d) mẫu tại vùng ảnh hưởng nhiệt và (e và f) mẫu hàn (hình chèn trong hình b, d và f là kết quả thay đổi mật độ dòng điện).

**Bảng 3.2.**  $E_{\text{corr}}$ ,  $i_{\text{corr}}$ ,  $\beta_a$  và  $-\beta_c$  từ phép ngoại suy Tafel.

| Điều kiện                      | Lần đo | $E_{\text{corr}}$<br>(mV <sub>Ag/AgCl</sub> ) | $i_{\text{corr}}$<br>( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) | $\beta_a$<br>(mV/decade) | $-\beta_c$<br>(mV/decade) |
|--------------------------------|--------|-----------------------------------------------|----------------------------------------------------|--------------------------|---------------------------|
| Mẫu hợp kim nền                |        |                                               |                                                    |                          |                           |
| 25 °C                          | Lần 1  | -214                                          | 10,727                                             | 58                       | 143                       |
|                                | Lần 2  | -235                                          | 13,189                                             | 73                       | 146                       |
|                                | Lần 3  | -263                                          | 12,764                                             | 90                       | 174                       |
|                                | TB     | $-237,33 \pm 12,83$                           | $12,227 \pm 0,750$                                 |                          |                           |
| 50 °C                          | Lần 1  | -277                                          | 6,066                                              | 91                       | 190                       |
|                                | Lần 2  | -278                                          | 6,238                                              | 94                       | 170                       |
|                                | Lần 3  | -285                                          | 6,501                                              | 98                       | 156                       |
|                                | TB     | $-280,00 \pm 2,50$                            | $6,268 \pm 0,116$                                  |                          |                           |
| 100 °C                         | Lần 1  | -201                                          | 20,007                                             | 70                       | 179                       |
|                                | Lần 2  | -215                                          | 23,541                                             | 73                       | 183                       |
|                                | Lần 3  | -217                                          | 26,324                                             | 72                       | 118                       |
|                                | TB     | $-211,00 \pm 5,00$                            | $23,291 \pm 1,642$                                 |                          |                           |
| Mẫu vùng ảnh hưởng nhiệt (HAZ) |        |                                               |                                                    |                          |                           |
| 25 °C                          | Lần 1  | -227                                          | 16,670                                             | 59                       | 129                       |
|                                | Lần 2  | -263                                          | 15,437                                             | 100                      | 193                       |
|                                | Lần 3  | -236                                          | 16,222                                             | 83                       | 196                       |
|                                | TB     | $-242,00 \pm 10,50$                           | $16,110 \pm 0,336$                                 |                          |                           |
| 50 °C                          | Lần 1  | -249                                          | 11,685                                             | 87                       | 186                       |
|                                | Lần 2  | -252                                          | 9,221                                              | 93                       | 143                       |
|                                | Lần 3  | -277                                          | 8,114                                              | 100                      | 225                       |
|                                | TB     | $-259,33 \pm 8,83$                            | $9,673 \pm 1,006$                                  |                          |                           |
| 100 °C                         | Lần 1  | -201                                          | 28,022                                             | 75                       | 172                       |
|                                | Lần 2  | -194                                          | 26,268                                             | 57                       | 104                       |
|                                | Lần 3  | -186                                          | 27,766                                             | 64                       | 117                       |
|                                | TB     | $-193,67 \pm 3,83$                            | $27,352 \pm 0,542$                                 |                          |                           |
| Mẫu hàn                        |        |                                               |                                                    |                          |                           |
| 25 °C                          | Lần 1  | -226                                          | 9,938                                              | 73                       | 215                       |
|                                | Lần 2  | -243                                          | 9,020                                              | 69                       | 195                       |
|                                | Lần 3  | -232                                          | 8,161                                              | 67                       | 244                       |
|                                | TB     | $-233,67 \pm 4,67$                            | $9,040 \pm 0,449$                                  |                          |                           |
| 50 °C                          | Lần 1  | -293                                          | 2,777                                              | 40                       | 280                       |
|                                | Lần 2  | -242                                          | 3,767                                              | 65                       | 125                       |
|                                | Lần 3  | -258                                          | 2,519                                              | 77                       | 222                       |
|                                | TB     | $-264,33 \pm 14,33$                           | $3,021 \pm 0,373$                                  |                          |                           |

| Điều kiện | Lần đo | $E_{\text{corr}}$<br>(mV <sub>Ag/AgCl</sub> ) | $i_{\text{corr}}$<br>( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) | $\beta_a$<br>(mV/decade) | $-\beta_c$<br>(mV/decade) |
|-----------|--------|-----------------------------------------------|----------------------------------------------------|--------------------------|---------------------------|
| 100 °C    | Lần 1  | -232                                          | 10,688                                             | 78                       | 216                       |
|           | Lần 2  | -248                                          | 14,903                                             | 85                       | 223                       |
|           | Lần 3  | -247                                          | 16,968                                             | 90                       | 137                       |
|           | TB     | $-242,33 \pm 5,17$                            | $14,186 \pm 1,749$                                 |                          |                           |

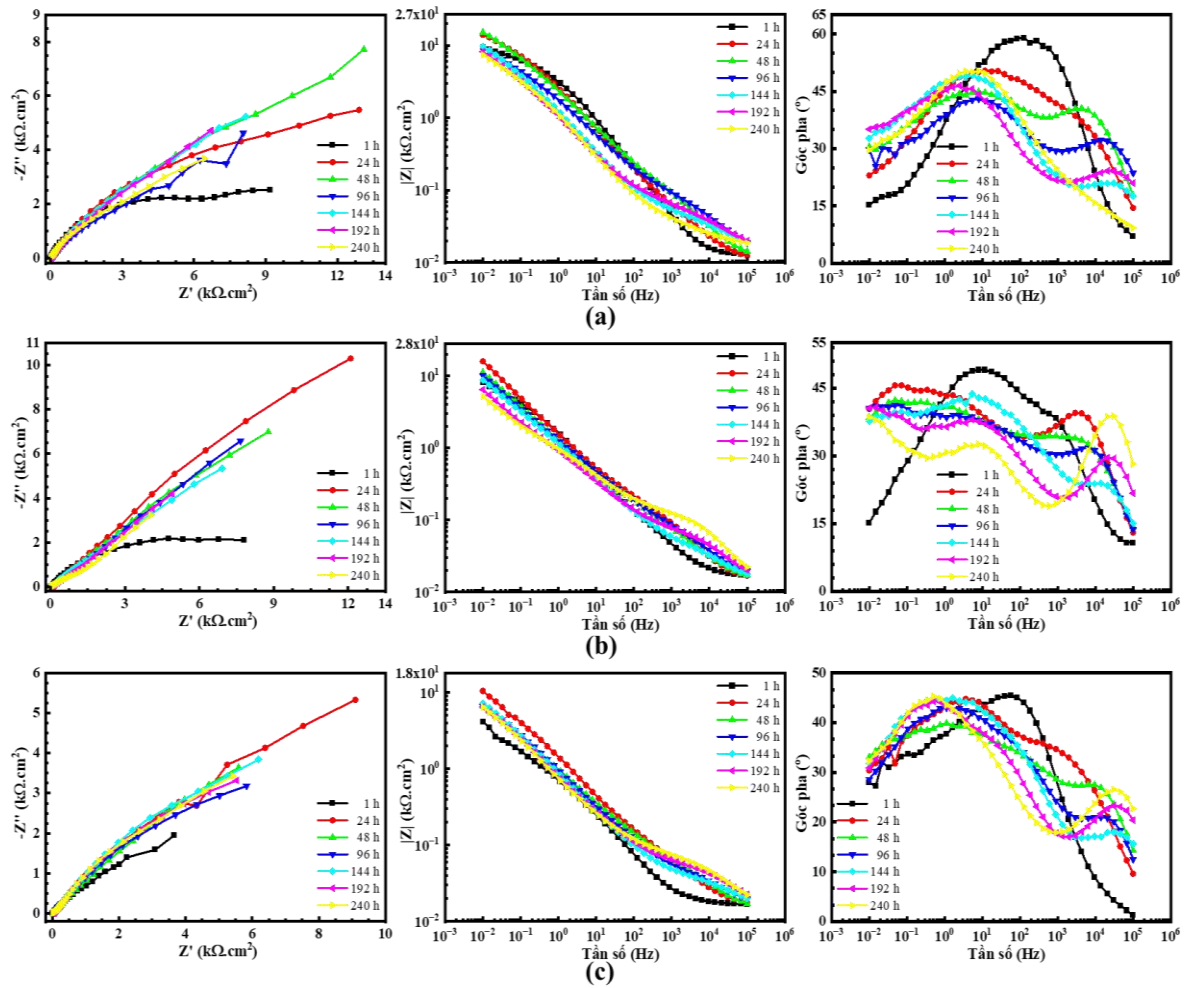
Các nhánh cathode cho thấy mẫu hợp kim đồng tiếp xúc với dung dịch NaCl 0,6 M có khả năng hình thành lớp màng oxide đồng như sau:



Ngoài ra, quá trình thoát khí hydrogen cũng xảy ra theo phản ứng:



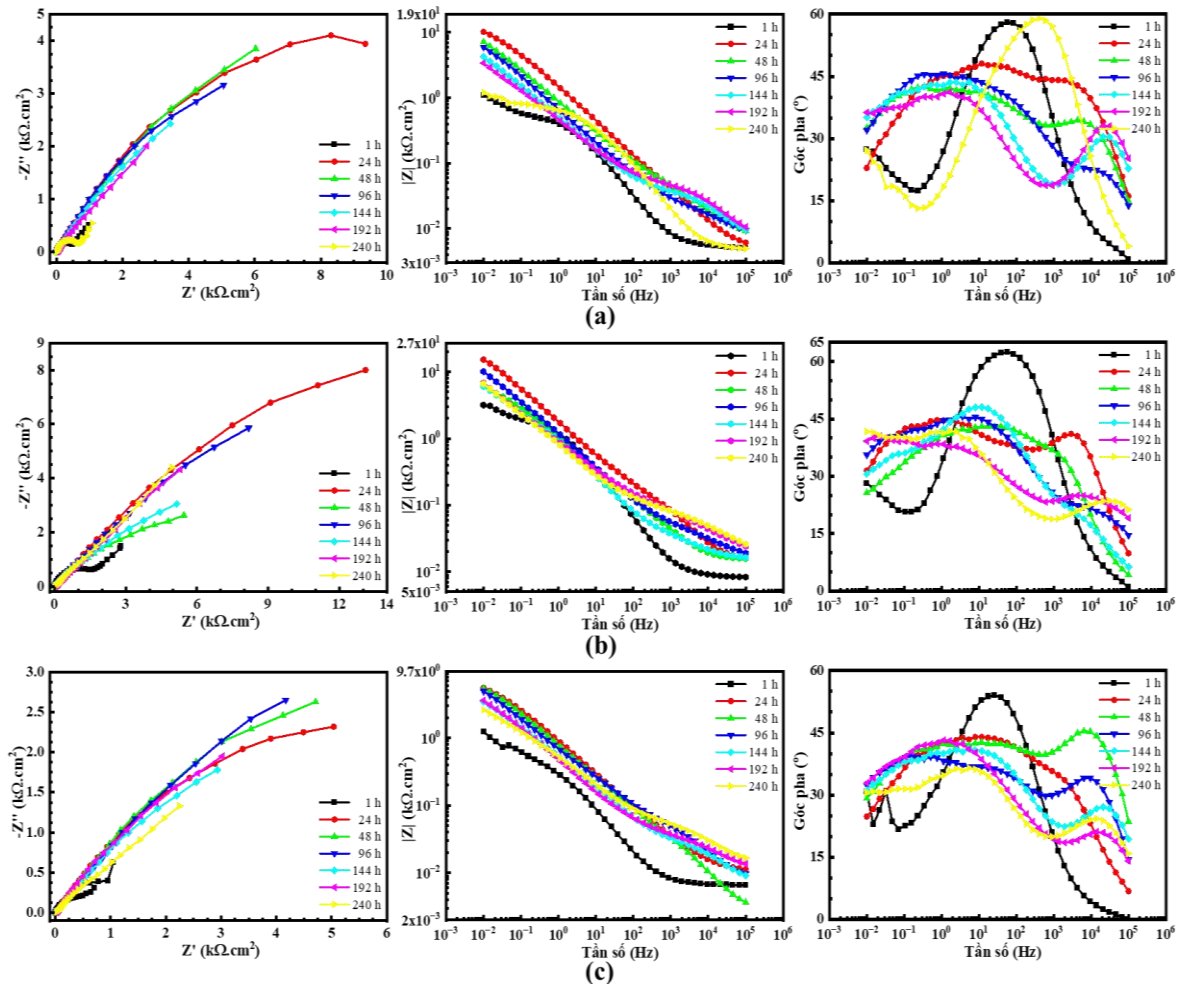
Quan sát nhánh cathode của kết quả phân cực thể động cho thấy, quá trình (3-5) có thể xảy ra rất chậm do thể hiện không rõ ràng. Tuy nhiên, các quá trình (3-4) và (3-6) được quan sát rõ ràng trên tất cả các kết quả của các mẫu hợp kim. Hiện tượng này dẫn đến mật độ dòng cathode chuyển dịch xuống giá trị thấp hơn. Hệ quả là, cả quá trình phân cực cathode và anode đều thúc đẩy sự sụt giảm của mật độ dòng ăn mòn tổng thể nhờ vào cấu trúc xếp chặt và sự giảm thiểu các khuyết tật mạng. Các thông số điện hóa đặc trưng bao gồm  $E_{\text{corr}}$ ,  $i_{\text{corr}}$ ,  $\beta_a$  và  $\beta_c$  được xác định thông qua phương pháp ngoại suy Tafel và được hệ thống hóa trong Bảng 3.2. Dữ liệu thực nghiệm chỉ ra khu vực mối hàn sở hữu giá trị  $i_{\text{corr}}$  thấp nhất, theo sau là mẫu hợp kim nền, trong khi vùng HAZ ghi nhận giá trị cao nhất. Xét về chế độ nhiệt luyện, mẫu ủ ở 50 °C đạt mức  $i_{\text{corr}}$  thấp nhất, kế đến là mẫu không xử lý nhiệt và đỉnh điểm là mẫu xử lý tại 100 °C. Do mật độ dòng ăn mòn tỷ lệ thuận với tốc độ phá hủy bề mặt, giá trị này càng nhỏ đồng nghĩa với tốc độ ăn mòn (CR) càng thấp [86]. Như vậy, tổ chức vi cấu trúc, mật độ khuyết tật nội tại và hiện tượng co giãn vật lý là những nhân tố quyết định đến động học ăn mòn của vật liệu. Khả năng chống ăn mòn vượt trội của kim loại mối hàn so với hợp kim nền và vùng HAZ xuất phát từ sự tinh chế kích thước hạt  $\alpha$ -Cu cùng tính liên tục của các pha kết tủa dọc theo biên giới hạt. Tương tự, độ bền ăn mòn cao của mẫu xử lý tại 50 °C cũng được bảo chứng bởi một cấu trúc đặc khít và ít khuyết tật.



**Hình 3.9.** Kết quả EIS theo thời gian ngâm của mẫu hợp kim ban đầu: (a) 25 °C, (b) 50 và (c) 100 °C.

Hình 3.9 - 3.11 mô tả sự thay đổi của trở kháng điện hóa giữa các mẫu và theo thời gian ngâm. Kết quả được biểu diễn bằng biểu đồ  $Z'$  -  $-Z''$  và  $|Z|$ /góc pha theo tần số. Kết quả cho thấy hình dạng hình bán nguyệt của các mẫu đều giống nhau, chứng tỏ các quá trình xảy ra trên bề mặt các mẫu là như nhau [112]. Ngoài ra, kết quả cũng cho thấy điện trở của dung dịch rất nhỏ và đạt giá trị khá gần nhau đối với toàn bộ các mẫu. Giá trị điện trở này rất nhỏ nên thể hiện gần 0 trong biểu đồ Nyquist. Hơn thế nữa, đường kính của đường cong hình bán nguyệt lớn cho biết giá trị trở kháng lớn và phản ứng điện hóa ăn mòn chậm. Kết quả cũng cho thấy mẫu xử lý ở 50 °C, đường kính lại tăng và sau đó giảm khi tăng nhiệt độ xử lý mẫu lên 100 °C. Những giờ đầu cho thấy khả năng chống ăn mòn tăng do sự hình thành các sản phẩm ăn mòn

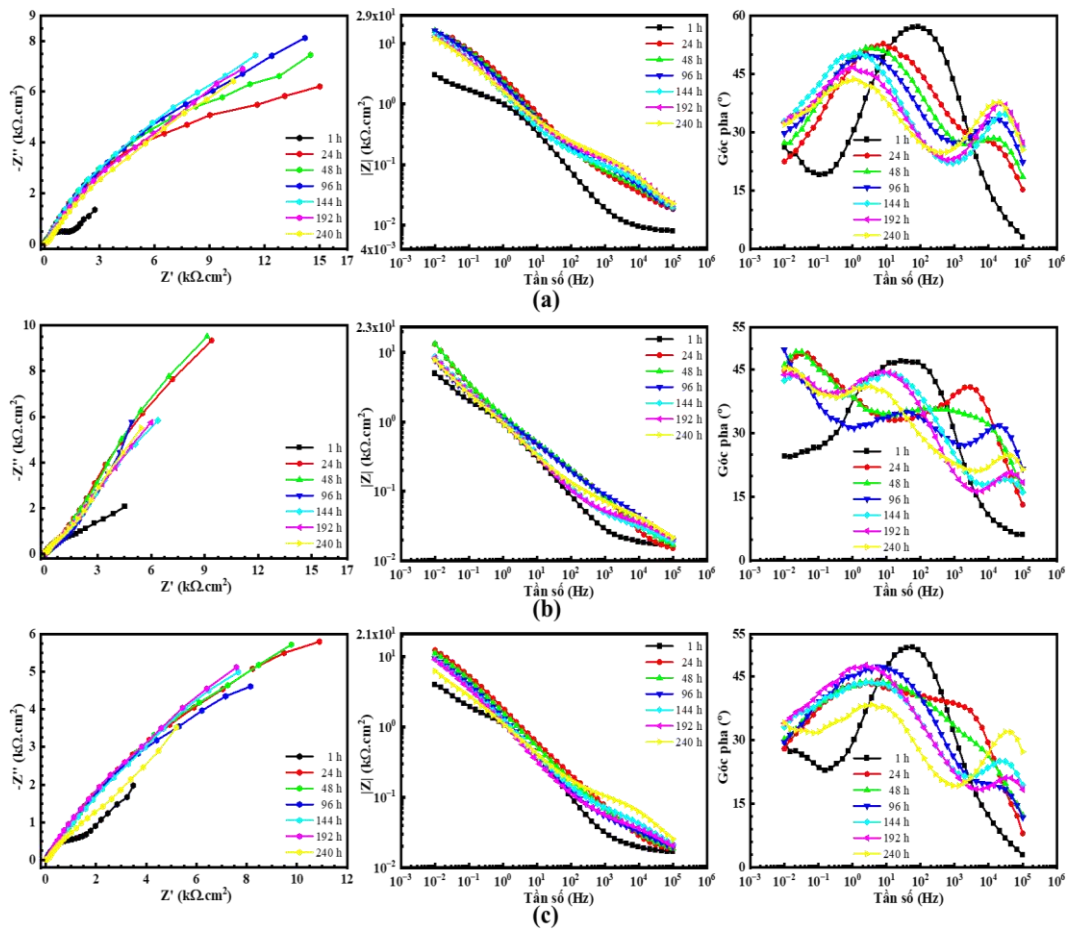
bao phủ bề mặt hợp kim và ngăn cản sự xâm nhập và tấn công của dung dịch ăn mòn vào bề mặt hợp kim. Lớp sản phẩm ăn mòn này liên quan đến CuCl không hòa tan theo phản ứng kết hợp giữa  $\text{Cu}^+$  và  $\text{Cl}^-$ . Do đó, khả năng chống ăn mòn tăng liên quan trực tiếp đến cơ chế bảo vệ này.



**Hình 3.10.** Kết quả EIS theo thời gian ngâm của mẫu hợp kim tại vùng ảnh hưởng nhiệt: (a) 25 °C, (b) 50 và (c) 100 °C.

Tuy nhiên, sau đó đường kính hình bán nguyệt bắt đầu giảm cho thấy khả năng chống ăn mòn bị suy giảm hoặc trở nên kém hiệu quả hơn theo thời gian. Thông qua phân tích phổ trở kháng điện hóa (EIS), động học ăn mòn tại khu vực mỗi hàn đồng được hệ thống theo các vùng tần số trên đồ thị Bode. Trong đó, miền tần số cao chỉ ra các hiện tượng diễn ra trên bề mặt điện cực, được định lượng bằng giá trị điện trở dung dịch ( $R_s$ ). Tiếp xúc xuống dải tần số trung bình, đáp ứng trở kháng phản ánh các

quá trình động học diễn ra bên trong lớp sản phẩm ăn mòn (đóng vai trò như lớp màng bảo vệ), vốn được đặc trưng bởi các đại lượng điện trở và điện dung tương ứng.



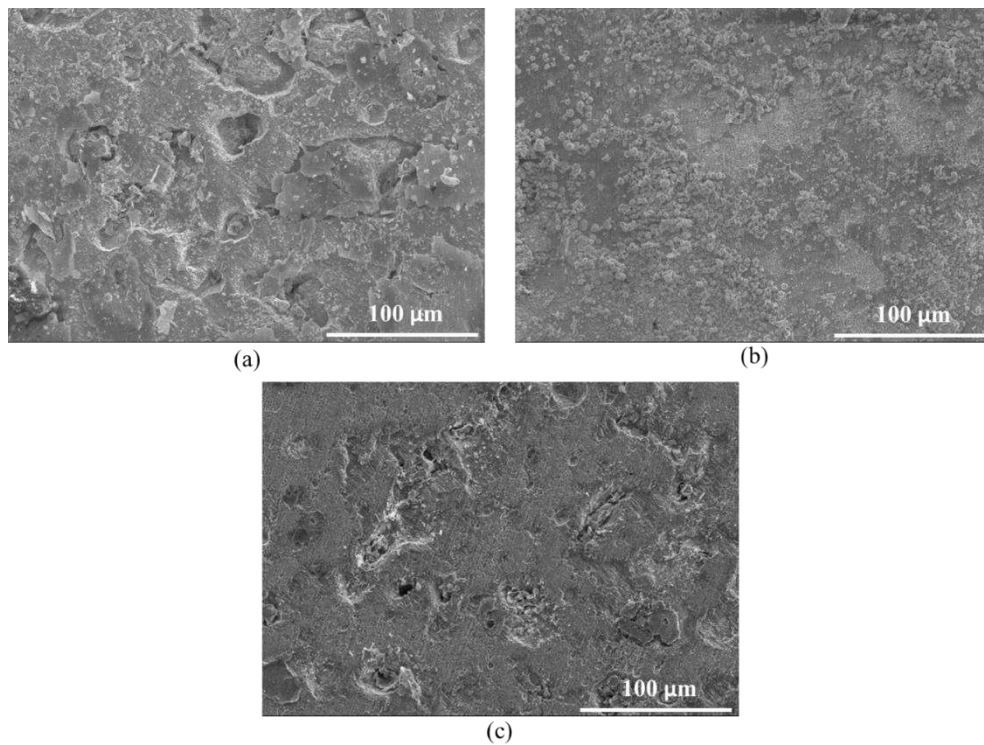
**Hình 3.11.** Kết quả EIS theo thời gian ngâm của mẫu hàn: (a) 25 °C, (b) 50 và (c) 100 °C.

Sau cùng, các phản ứng điện hóa xuất hiện tại ranh giới tiếp xúc giữa nền hợp kim đồng và lớp sản phẩm này sẽ được ghi nhận ở vùng tần số thấp, mang các thông số đặc trưng cho điện trở và điện dung của quá trình chuyển tải điện tích [112]. Sự tương thích giữa biểu đồ Bode ( $|Z|$  - tần số) từ Hình 3.9 đến 3.11 với biểu đồ Nyquist cho thấy biến động trở kháng tập trung chủ yếu ở dải tần số từ trung bình đến thấp. Điều này chứng minh động học của phản ứng ăn mòn xung quanh mỗi hàn đồng bị kiểm soát chủ yếu bởi các quá trình diễn ra tại lớp sản phẩm ăn mòn và lớp giao diện tiếp giáp. Biểu đồ Bode pha (góc pha - tần số) cũng phản ánh sự thay đổi của phản ứng ăn mòn tại các lớp màng bảo vệ này thông qua sự biến thiên của giá trị góc pha. Thêm

vào đó, việc ghi nhận hai hằng số pha trên cả hai dạng đồ thị Nyquist và Bode là cơ sở để đánh giá độ bền của hệ. Kết quả so sánh khẳng định mẫu hợp kim tại vị trí mối hàn được xử lý ở 50 °C có khả năng chống ăn mòn vượt trội so với hợp kim nền ban đầu, mẫu ở vùng ảnh hưởng nhiệt (HAZ), cũng như các mẫu được xử lý tại những mức nhiệt độ khác.

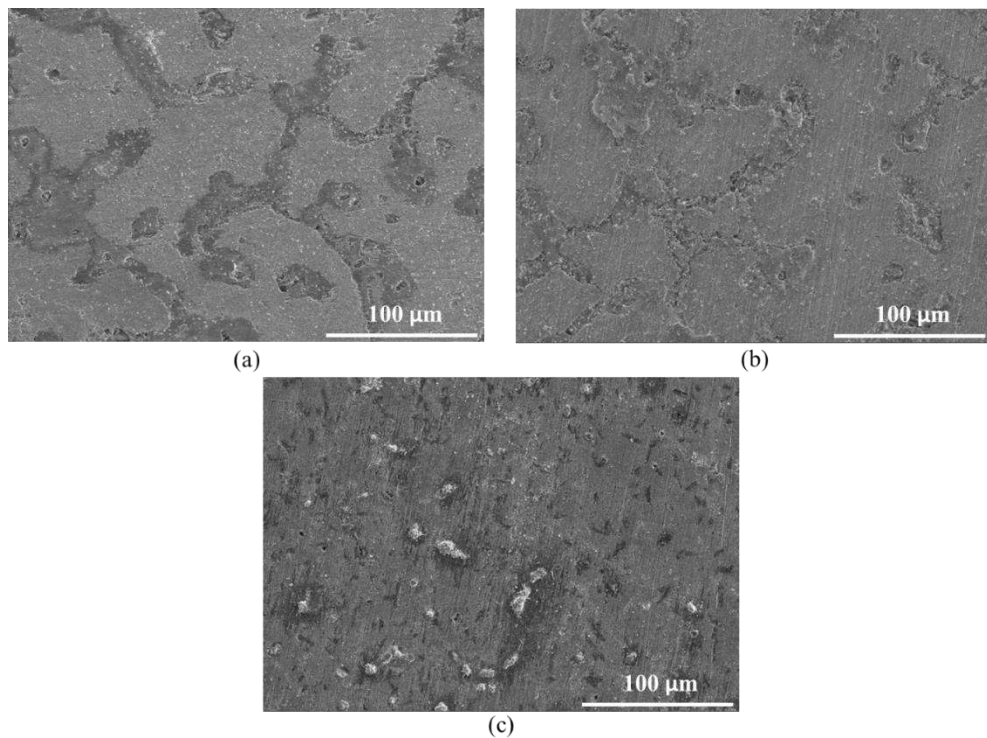
### 3.4. Kết quả phân tích bề mặt

Hình 3.12 tóm tắt kết quả phân tích SEM sau 240 OCP, Hình 3.12(a và c) cho thấy mẫu hợp kim nền ban đầu xuất hiện rất nhiều vị trí ăn mòn lỗ, vị trí ăn mòn cục bộ này tập trung hầu hết tại các kết tủa tạo ra hình dạng, độ sâu và độ rộng của các lỗ rất đa dạng. Bề mặt mẫu hợp kim nền ban đầu ở Hình 3.12(a và c) cho thấy nhiều lỗ rộng và sâu dạng hốc. Hiện tượng này là do phản ứng ăn mòn rất mạnh tại các kết tủa, hòa tan và theo thời gian sẽ ăn sâu xuống tạo lỗ. Tại vị trí các lỗ, nồng độ oxygen và pH thấp thúc đẩy quá trình hòa tan mạnh hơn, ăn sâu vào trong cấu trúc tạo lỗ sâu, tạo hốc như quan sát trong hình. Trong khi đó, Hình 3.12(b) cho thấy chỉ xuất hiện một vài lỗ nhỏ và có sản phẩm ăn mòn.



**Hình 3.12.** Kết quả EIS theo thời gian ngâm của mẫu hợp kim nền: (a) 25 °C, (b) 50 và (c) 100 °C.

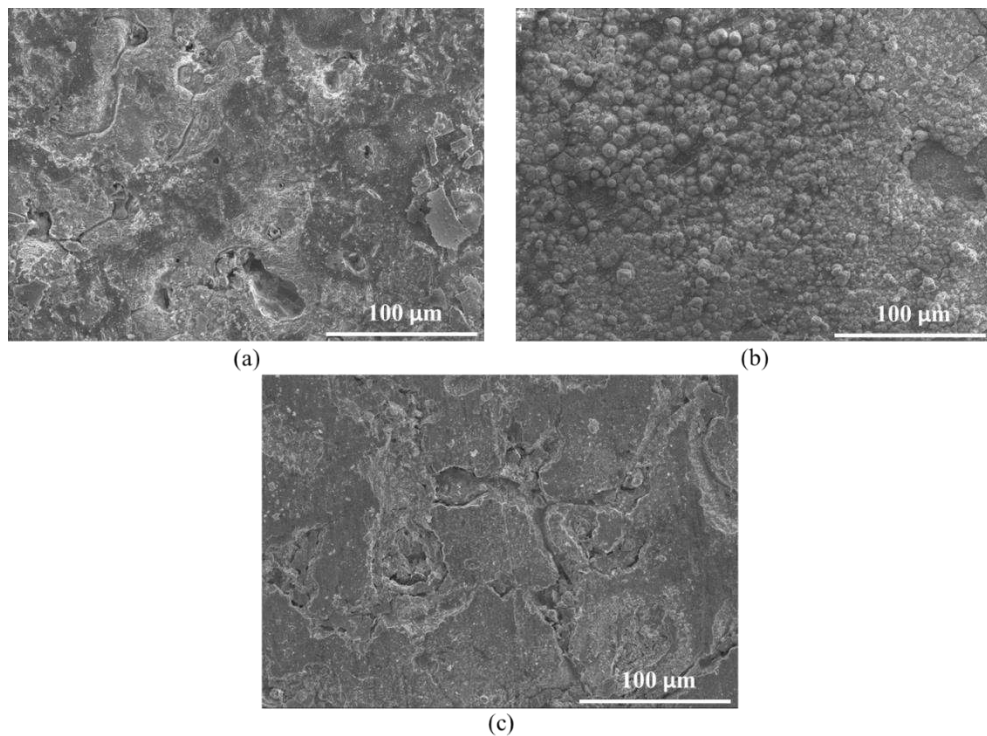
Kết quả cho thấy phản ứng ăn mòn trên bề mặt mẫu hợp kim được xử lý ở 50 °C xảy ra ở mức độ thấp hơn các mẫu hợp kim khác. Tương tự, kết quả SEM của mẫu hợp kim tại vùng ảnh hưởng nhiệt không xử lý nhiệt, xử lý nhiệt ở 50 và 100 °C sau 240 giờ ăn mòn ở nhiệt độ phòng cho thấy ăn mòn cũng tập trung tại các kết tủa, dấu vết ăn mòn, các lỗ đều xuất hiện tại các kết tủa này. Hình 3.13 mô tả kết quả SEM của mẫu hợp kim tại vùng ảnh hưởng nhiệt. Hình 3.13(a và b) cho thấy mẫu hợp kim tại vùng ảnh hưởng nhiệt ban đầu và xử lý nhiệt ở 50 °C xuất hiện dấu vết ăn mòn thể hiện qua cấu trúc bề mặt rỗ hay những lỗ nhỏ tập trung tại khu vực tồn tại của kết tủa. Hình 3.13(c) cho thấy dấu vết ăn mòn phân bố trên toàn bộ bề mặt mẫu do bề mặt bị rỗ và ăn mòn lỗ phân bố rải rác trên khắp bề mặt mẫu xử lý ở 100 °C.



**Hình 3.13.** Kết quả SEM theo thời gian ngâm của mẫu hợp kim tại vùng ảnh hưởng nhiệt: (a) 25 °C, (b) 50 và (c) 100 °C.

Kết quả thể hiện phản ứng ăn mòn trên bề mặt hầu hết tập trung tại vị trí kết tủa. Tương tự đối với hợp kim ban đầu (chưa xử lý nhiệt), 50 và 100 °C, ăn mòn đều tập trung tại vị trí kết tủa. Kết quả cho thấy ăn mòn mạnh nhất xảy ra đối với hợp kim được xử lý nhiệt tại 100 °C, sau đó đến mẫu ban đầu và ăn mòn ít nghiêm trọng xảy

ra đối với hợp kim ở 50 °C đối với hợp kim đồng ban đầu, hợp kim tại vùng ảnh hưởng nhiệt của mối hàn, cũng như cơ chế ăn mòn của hai hợp kim này khá tương đồng với nhau. Hình 3.14 thể hiện hình ảnh SEM của mẫu tại mối hàn. Hình 3.14(a và c) cho thấy mẫu hợp kim tại mối hàn ban đầu và xử lý tại 100 °C xuất hiện rất nhiều vị trí ăn mòn lỗ. Tương tự với mẫu hợp kim ban đầu và vùng ảnh hưởng nhiệt, các vị trí ăn mòn cục bộ tập trung hầu hết tại các kết tủa tạo ra hình dạng, độ sâu và độ rộng của các lỗ khác nhau.



**Hình 3.14.** Kết quả SEM theo thời gian ngâm của mẫu hợp kim tại vùng hàn: (a) 25 °C, (b) 50 và (c) 100 °C.

Bề mặt mẫu hàn trong Hình 3.14(a và c) cũng cho thấy nhiều lỗ rộng và sâu dạng hốc. Hiện tượng này là do cơ chế phản ứng ăn mòn tương tự như mẫu hợp kim bên trên, ăn mòn tập trung tại các kết tủa, hòa tan và theo thời gian sẽ ăn sâu xuống tạo lỗ. Như đã trình bày ở trên, nồng độ oxygen và pH giảm mạnh bên trong các lỗ sẽ thúc đẩy quá trình hòa tan mạnh hơn, ăn sâu vào trong cấu trúc tạo lỗ sâu và hốc. Mặt khác, quan sát từ Hình 3.14(b) minh chứng cho một lớp màng sản phẩm ăn mòn bền trên bề mặt mẫu mối hàn ở 50 °C sau 240 giờ ngâm thử nghiệm trong dung dịch NaCl 0,6 M. Nhờ đặc tính bám dính tốt và độ ổn định cao, lớp màng bảo vệ này đóng vai

trò như một rào cản vật lý, kìm hãm hiệu quả động học ăn mòn của vật liệu. Quy luật phân tích bề mặt này hoàn toàn tương thích và đồng nhất với các dữ liệu điện hóa thu được từ phép đo phổ trở kháng điện hóa (EIS) cũng như đường cong phân cực động thế (PD).

### 3.5. Cơ chế cải thiện độ cứng và kháng ăn mòn

Kết quả phân tích đã chứng minh: (i) kích thước hạt của mẫu hợp kim giảm dần theo thứ tự mẫu hợp kim ban đầu > mẫu hợp kim tại vùng ảnh hưởng nhiệt > mẫu tại mối hàn. Tăng nhiệt độ xử lý mẫu làm giảm kích thước hạt trung bình của hợp kim, trong khi độ cứng tăng khi xử lý mẫu ở nhiệt độ 50 °C và giảm ở 100 °C. Hợp kim đồng được nối với nhau thông qua việc nấu chảy bằng ngọn lửa và vật liệu bổ sung chính là hợp kim ban đầu. Việc hóa lỏng lần hai thúc đẩy quá trình tái sắp xếp cấu trúc, tăng sự phân mảnh dẫn đến việc sắp xếp phương mạng ((111), (001) và (101) trở nên đồng đều hơn, kích thước hạt ( $\alpha$ -Cu) giảm, kích thước kết tủa cũng giảm và tăng tính liên tục. Hiện tượng này làm cho cấu trúc mối hàn trở nên xếp chặt và giảm các khuyết tật trong cấu trúc, đặc biệt là làm giảm  $i_{\text{corr}}$ . Khi xử lý các mẫu tại 50 và 100 °C, các nhiệt độ này thấp hơn rất nhiều so với nhiệt độ chuyển pha của hợp kim đồng nên không có sự xuất hiện hiện tượng tạo mầm, kết tinh, hay chuyển pha mà chỉ có thể xuất hiện hiện tượng co giãn vật lý của các hạt. Khi xử lý mẫu ở 50 °C sẽ xảy ra hiện tượng co giãn vật lý ở mức độ đàn hồi, xảy ra liên tục với cả hạt  $\alpha$ -Cu và kết tủa tại biên hạt dẫn đến cấu trúc hợp kim xếp chặt hơn làm tăng độ cứng Vickers, cũng như giảm giá trị  $i_{\text{corr}}$  của hợp kim đã xử lý nhiệt. Tuy nhiên, khi tăng nhiệt độ xử lý mẫu lên 100 °C cũng sẽ xảy ra hiện tượng co giãn vật lý ở mức độ không đàn hồi đối với một số pha và xảy ra liên tục dẫn đến cấu trúc hợp kim kém xếp chặt làm giảm độ cứng Vickers và giá trị  $i_{\text{corr}}$  khi so sánh với mẫu được xử lý nhiệt ở 50 °C.

Cấu trúc thay đổi là do quá trình hàn giúp tinh chế chất kết tủa và giảm kích thước hạt  $\alpha$ -Cu. Các thành phần trong cấu trúc được tìm thấy bao gồm các kết tủa và pha  $\alpha$ -Cu, các thành phần này được thấy rõ trong kết quả phân tích OM. Thành phần của hợp kim có chứa Cu, Zn, Pb, Sn và một số nguyên tố khác, trong đó  $\alpha$ -Cu có điện thế dương nhất khi so sánh với các nguyên tố còn lại trong dãy thế điện cực chuẩn của

cặp oxy hóa - khử. Do đó,  $\alpha$ -Cu sẽ đóng vai trò cathode khi kết hợp với các nguyên tố Zn, Pb và Sn tạo pin galvanic. Như vậy, các pha liên kim và thành phần Zn, Pb và Sn dư trong quá trình tạo hợp kim sẽ đóng vai trò bị hòa tan. Do đó, quá trình hòa tan thường tập trung tại các vị trí của kết tủa được thể hiện qua kết quả SEM của mẫu hợp kim sau 240 giờ OCP.

Do đó, trong hợp kim chứa các tạp chất dưới dạng kết tủa tại biên hạt, kích thước của pha cơ bản và kết tủa, cũng như phân bố các kết tủa này trong cấu trúc hợp kim đóng vai trò rất quan trọng, ảnh hưởng chính đến độ cứng Vickers và khả năng chống chịu với các ion gây ăn mòn có trong dung dịch. Phân tích cấu trúc qua ảnh EBSD và hiển vi quang học (OM) cho thấy, phương pháp đúc truyền thống áp dụng cho hợp kim nền ban đầu là nguyên nhân khiến các hạt cơ sở và pha kết tủa có kích thước thô, đồng thời phân bố không đồng nhất trong cấu trúc. Ngược lại, quá trình tái nóng chảy dưới tác dụng của ngọn lửa hàn đã tinh chế đáng kể kích thước hạt và pha kết tủa, giúp chúng phân tán đồng đều hơn so với trạng thái đúc ban đầu. Sự chuyển biến tổ chức này là nhân tố quyết định, nâng cao khả năng kháng ăn mòn của vùng mối hàn trong môi trường xâm thực mạnh. Thêm vào đó, quá trình xử lý nhiệt đã kích hoạt hiện tượng co giãn vật lý: ở 50 °C, biến dạng đàn hồi thúc đẩy cấu trúc đạt độ xếp chặt cao, định hướng mạng tinh thể trở nên đồng nhất và đan xen, từ đó tối ưu hóa các đặc tính lý - hóa của hợp kim. Trái lại, chế độ ở 100 °C có thể đã gây ra biến dạng không đàn hồi (biến dạng dẻo), làm xuất hiện nhiều khuyết tật mạng; điều này tuy làm tăng độ cứng Vickers nhưng lại khiến khả năng chống ăn mòn bị suy giảm. Tóm lại, tổ chức cấu trúc hợp kim cũng như độ bền ăn mòn của vật liệu chịu sự chi phối bởi vị trí phân vùng lân cận mối hàn (kim loại nền, vùng HAZ, tâm mối hàn) và chế độ nhiệt độ xử lý.

**Kết luận** – Cấu trúc, độ cứng và tính chất ăn mòn của mối hàn đồng - đồng được nghiên cứu, kết quả cụ thể như sau:

- Cấu trúc hợp kim đồng bao gồm pha  $\alpha$ -Cu và pha liên kim có kích thước và hình dạng khác nhau sắp xếp trong cấu trúc hợp kim, đặc trưng bởi sự hiện diện của pha liên kim hình bán tròn phân bố rải rác tại ranh giới hạt và trong hạt  $\alpha$ -Cu. Mối hàn và vùng HAZ thể hiện sự phân mảnh của pha liên kim phân bố tại biên

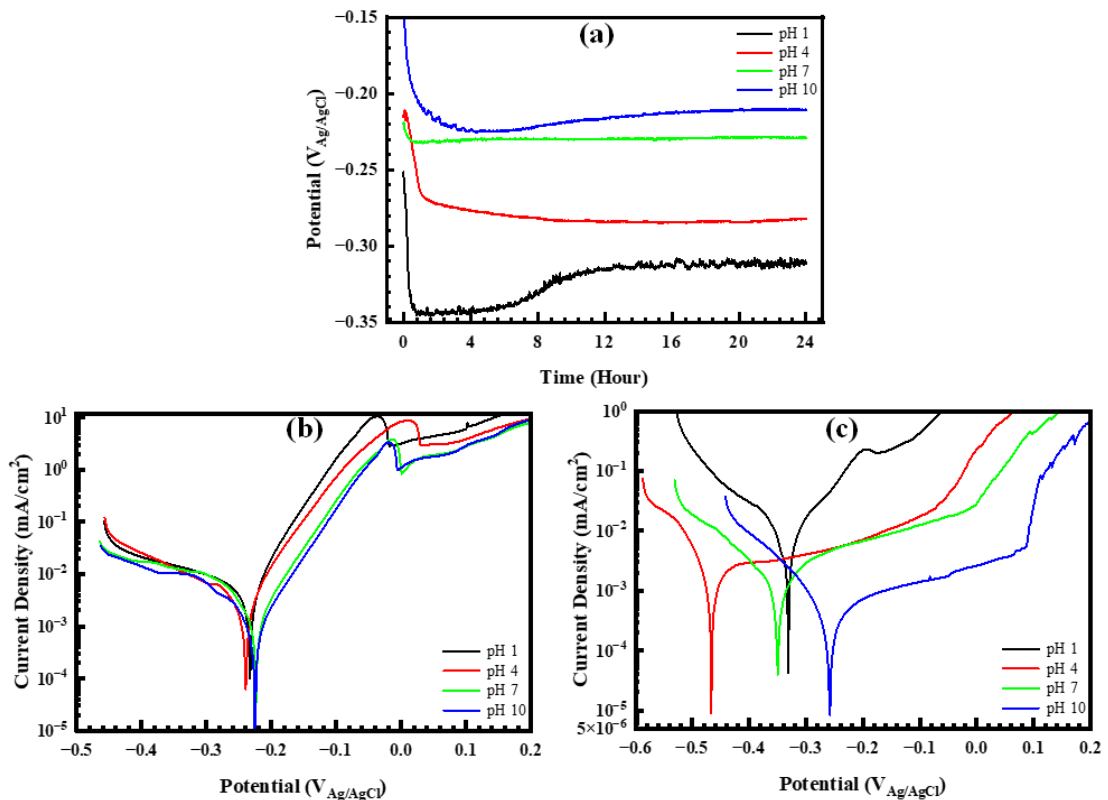
*hạt. Pha  $\alpha$ -Cu và pha thứ cấp của mối hàn có kích thước mịn và phân bố đều nhất. Trong khi các mẫu xử lý nhiệt cho thấy cấu trúc xếp chặt và ít khuyết tật hơn là do có sự khuếch tán.*

- *Độ cứng của mối hàn và vùng ảnh hưởng nhiệt có giá trị gần với độ cứng của hợp kim đồng ban đầu. Trong khi đó, toàn bộ các vị trí của mẫu được xử lý nhiệt có giá trị độ cứng lớn hơn so với độ cứng của mẫu ban đầu (25 °C).*
- *Thử nghiệm ăn mòn cho thấy mật độ dòng điện ăn mòn xung quanh vị trí mối hàn có giá trị tăng dần theo thứ tự: mối hàn ( $9,040 \pm 0,449; \mu A/cm^2$ ) > hợp kim nền ( $12,227 \pm 0,750; \mu A/cm^2$ ) > vùng ảnh hưởng nhiệt ( $16,110 \pm 0,336; \mu A/cm^2$ ). Tương ứng với kết quả trở kháng điện hóa tăng dần theo thứ tự mối hàn > hợp kim nền > vùng ảnh hưởng nhiệt. Hầu hết bề mặt mẫu đồng đều bị ăn mòn cục bộ và tập trung xung quanh pha liên kim. Mẫu xử lý nhiệt tại 50 °C cũng có khả năng chống ăn mòn tốt hơn so với các điều kiện khác.*

## Chương 4. ĂN MÒN GALVANIC GIỮA ĐỒNG VÀ INOX 304

### 4.1. Tính chất ăn mòn galvanic của cặp Cu-SS304

Hình 4.1(a) trình bày sự thay đổi điện thế mạch hở (OCP) của cặp điện cực Cu-SS304 khi ngâm liên tục 24 giờ tại pH lần lượt là 1, 4, 7 và 10. Kết quả cho thấy sự tăng rõ rệt giá trị OCP của các cặp điện cực khi pH dung dịch tăng từ 1 đến 10 và OCP tương đối ổn định theo thời gian. Tại pH 1, OCP duy trì ở mức thấp nhất và có sự dao động nhẹ do môi trường có tính acid mạnh, nồng độ ion  $H^+$  có trong môi trường cao, thúc đẩy quá trình oxy hóa kim loại. Điều này làm giảm giá trị OCP, cho thấy tốc độ phản ứng ăn mòn nhanh hơn ở pH thấp.



**Hình 4.1.** (a) Kết quả thế mạch hở OCP và đường cong PD của (b) Cu, (c) SS304 (từ cặp galvanic) ở các pH khác nhau.

Khi pH tăng lên (4, 7 và 10), môi trường trở nên trung tính hoặc kiềm, nồng độ  $H^+$  giảm và đồng thời lớp thụ động hình thành trên bề mặt của kim loại, giúp ngăn cản quá trình ăn mòn, điều này khiến cho OCP tăng lên theo nồng độ pH trong dung dịch và ổn định theo thời gian. Đặc biệt, ở pH kiềm (pH 10), lớp oxide hoặc hydroxide

kim loại hình thành tạo hàng rào điện hóa, giúp duy trì giá trị OCP ở mức cao nhất. Hình 4.1(b và c) mô tả kết quả PD của điện cực Cu-SS304 (từ cặp galvanic) khi pH thay đổi (1, 4, 7 và 10). Thông số điện hóa thu được từ phép ngoại suy Tafel được trình bày trong Bảng 4.1. Đầu tiên, các đường cong PD của điện cực Cu được thể hiện trong Hình 4.1(b), kết quả cho thấy mật độ dòng anode và cathode đều giảm đáng kể khi pH tăng, giá trị  $E_{\text{corr}}$  thay đổi không đáng kể khi pH thay đổi. Ngược lại, giá trị  $E_{\text{corr}}$  và mật độ dòng anode/cathode của điện cực SS304 lại có sự thay đổi rõ ở môi trường có pH khác nhau (Hình 4.1(c)). Sự khác biệt trên cho thấy cơ chế đảo cực anode - cathode giữa hai điện cực Cu và SS304 thay đổi chủ yếu trên hợp kim SS304, do nó không duy trì trạng thái điện hóa ổn định như Cu, mà phản ứng mạnh với môi trường có pH khác nhau, dẫn đến sự thay đổi vai trò cặp điện cực. Các nhánh anode biểu thị rõ sự phụ thuộc vào pH của môi trường, được thể hiện thông qua sự suy giảm mật độ dòng anode ở các khoảng điện thế áp vào khi pH của dung dịch tăng lên. Bên cạnh đó,  $i_{\text{anode}}$  tăng nhanh khi điện thế áp vào dương hơn và đạt đỉnh mật độ dòng trong khoảng  $-0,05 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$ , sau đó giảm khi tiếp tục tăng. Điều này cho thấy bề mặt Cu đang bị hoạt hóa mạnh, phản ánh quá trình hòa tan kim loại nhanh hơn so với việc tạo sản phẩm ăn mòn.

Đồng thời, tại giá trị điện thế gần  $0 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$ , mật độ dòng giảm mạnh, chỉ ra quá trình hòa tan kim loại Cu đã chuyển sang giai đoạn bị kiểm soát bởi lớp sản phẩm ăn mòn, cản trở sự tiếp tục của phản ứng oxy hóa, nhưng khi tiếp tục tăng điện thế,  $i_{\text{anode}}$  tăng vọt trở lại, tương ứng với lớp này bị phá vỡ [113]. Giá trị  $i_{\text{corr}}$  cũng giảm tương ứng, từ  $8,30 \pm 0,06 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  tại pH 1 xuống còn  $1,10 \pm 0,02 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  ở pH 10. Đồng thời giá trị  $\beta_a$  giảm theo, chứng minh quá trình hòa tan Cu giảm và lớp bảo vệ trở nên bền vững hơn khi tăng pH dung dịch. Điều đáng chú ý, hình dạng các nhánh phân cực cathode tương tự nhau giữa các điều kiện pH, phản ánh phản ứng khử không thay đổi nhiều.

Đối với hợp kim SS304 trong cặp điện cực, Hình 4.1(c) trình bày các đường cong PD của SS304 và cho thấy rõ sự đổi theo điều kiện môi trường khác nhau, đặc biệt nhánh anode. Dựa vào sự thay đổi hình dạng của đường cong phân cực anode có thể thấy vật liệu SS304 có xu hướng chuyển đổi tính chất điện cực từ hoạt động sang thụ

động khi nó hoạt động trong môi trường có độ pH cao và điều này đóng vai trò quan trọng trong việc giải thích cơ chế ăn mòn galvanic giữa SS304 và Cu. Ở pH 1, mật độ dòng của cả anode và cathode đều cao hơn so với các trường hợp còn lại, trong đó đường cong anode của SS304 tăng dần theo điện thế áp vào tăng, biểu hiện đặc trưng của vật liệu hoạt động. Đến giá trị điện thế khoảng  $-0,18 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$ , mật độ dòng giảm nhẹ, dấu hiệu hình thành sản phẩm ăn mòn, tương tự với điện cực Cu ở thế  $-0,05 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$  và mật độ dòng tăng trở lại khi điện thế áp vào tiếp tục tăng lên, chỉ ra lớp thụ động có dấu hiệu bị hòa tan ở điện thế khá cao, dưới sự tấn công liên tục của  $\text{Cl}^-$  có trong môi trường. Đây là trạng thái của vật liệu hoạt động và là một tín hiệu cho hiện tượng đảo cực khi pH cục bộ ở trạng thái trung hòa giảm do ăn mòn điện hóa trong hệ Cu-SS304 [114].

**Bảng 4.1.** Các thông số điện hóa của điện cực Cu và SS304 trong cặp điện cực Cu-SS304 sau 24 giờ OCP ở điều kiện pH khác nhau thu được suy ra từ phép ngoại suy Tafel.

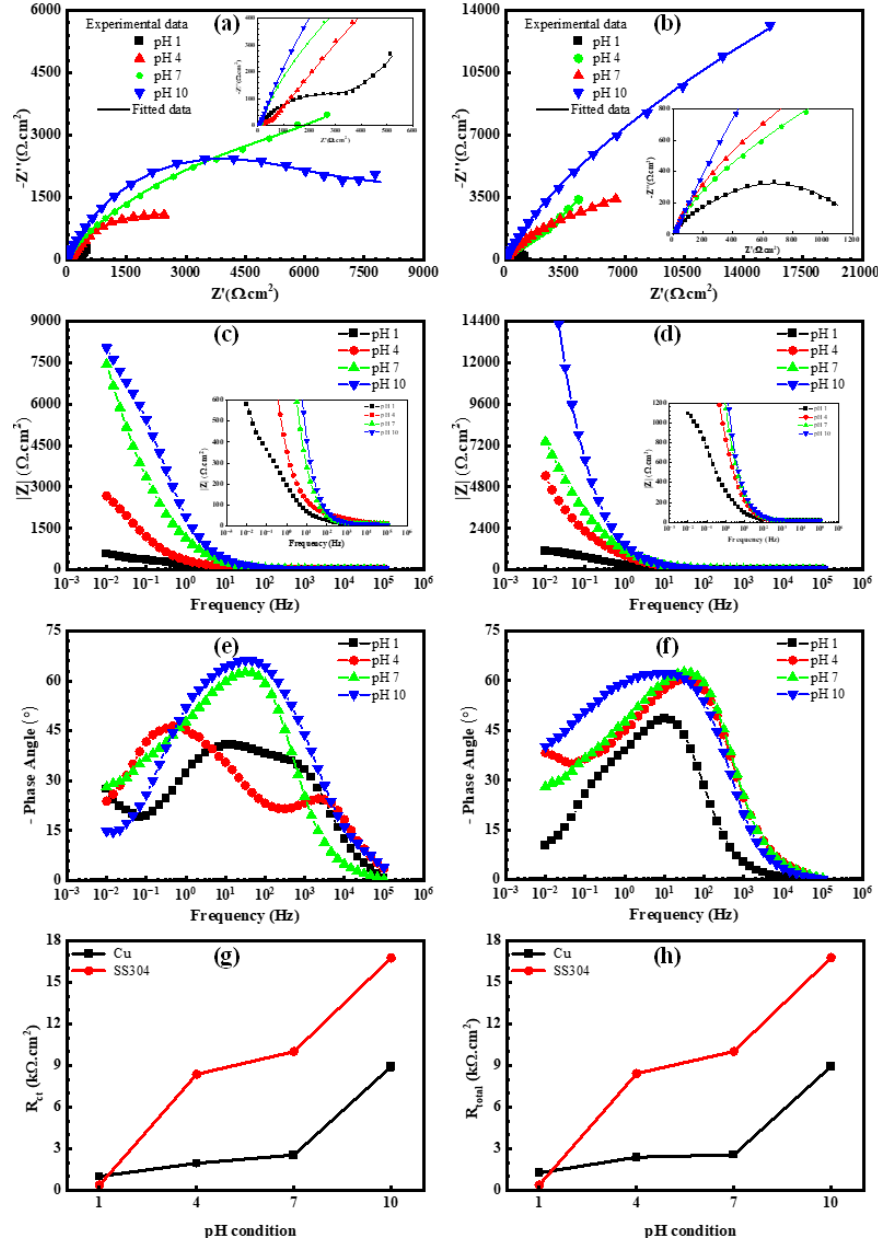
| Điện cực | pH | $E_{\text{corr}}$<br>( $\text{mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ ) | $i_{\text{corr}}$<br>( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) | $\beta_a$<br>( $\text{mV}_{\text{Ag/AgCl}}/\text{dec}$ ) | $-\beta_c$<br>( $\text{mV}_{\text{Ag/AgCl}}/\text{dec}$ ) |
|----------|----|-------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| Cu       | 1  | -224                                                  | $8,30 \pm 0,06$                                    | 110                                                      | 80                                                        |
|          | 4  | -234                                                  | $5,24 \pm 0,01$                                    | 103                                                      | 78                                                        |
|          | 7  | -243                                                  | $4,01 \pm 0,88$                                    | 95                                                       | 66                                                        |
|          | 10 | -253                                                  | $1,10 \pm 0,02$                                    | 87                                                       | 60                                                        |
| SS304    | 1  | -325                                                  | $11,56 \pm 0,01$                                   | 111                                                      | 93                                                        |
|          | 4  | -474                                                  | $4,25 \pm 0,24$                                    | 85                                                       | 89                                                        |
|          | 7  | -353                                                  | $1,56 \pm 0,05$                                    | 80                                                       | 81                                                        |
|          | 10 | -263                                                  | $0,51 \pm 0,02$                                    | 75                                                       | 79                                                        |

Hơn nữa, đến một khoảng giá trị nhất định, mật độ dòng của điện cực trong cả ba môi trường pH cao đều có xu hướng tăng mạnh, phản ánh quá trình thụ động bề mặt kim loại bị phá vỡ hoặc vượt ngưỡng chịu đựng của lớp thụ động. Khi đó, SS304 bắt đầu quá trình ăn mòn trở lại, dẫn đến tăng mật độ dòng anode, tương ứng với tốc độ hoà tan kim loại mạnh. Hiện tượng này thường được gọi là quá trình phá vỡ lớp thụ động và đánh dấu cho quá trình chuyển tiếp từ điện thế thụ động sang vùng hoạt động. Thêm vào đó, điện thế ăn mòn ( $E_{\text{corr}}$ ) có sự biến thiên đáng kể, trong đó ở pH 4 và 7 giá trị này giảm (đặc biệt ở nồng độ pH 7), trong khi đó tại pH 10 giá trị  $E_{\text{corr}}$  lại tăng.

Trong trường hợp pH 10,  $i_{\text{corr}}$  và  $E_{\text{corr}}$  tăng, cho thấy hiệu quả thụ động hóa bề mặt kim loại được cải thiện khi hoạt động trong môi trường này. Khi điện thế tăng, chúng tỏ điện cực trở nên thụ động hơn, ít có xu hướng bị oxy hóa và vật liệu càng ổn định về mặt điện hóa. Ngoài ra, giá trị  $i_{\text{corr}}$  giảm từ  $11,56 \pm 0,01 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  ở pH 1 (cao hơn giá trị  $i_{\text{corr}}$  của điện cực Cu ở cùng nồng độ pH) xuống còn  $0,51 \pm 0,02 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  ở pH 10 như tóm tắt trong Bảng 4.1. Điều này chứng minh rằng tính chất ăn mòn tổng thể của SS304 giảm dần khi pH tăng, chủ yếu nhờ vào tính ổn định của màng oxide thụ động trong môi trường trung tính và kiềm.

Như vậy, kết quả phân tích PD cho thấy sự phân bố vai trò anode và cathode trong cặp điện cực SS304 phụ thuộc vào pH của môi trường điện ly. Cụ thể, trong điều kiện trung tính (pH 7) và kiềm (pH 10), điện cực SS304 có xu hướng đóng vai trò cathode, trong khi điện cực Cu hoạt động như anode. Đây là một hiện tượng quan trọng vì nó cho thấy vai trò điện hóa của từng vật liệu không cố định mà phụ thuộc vào pH của môi trường. Trên thực tế, pH môi trường có pH thấp hơn ngưỡng trung tính ( $\text{pH} < 7$ ), do đó, hiện tượng đảo cực có khả năng do giảm pH cục bộ tại vị trí ăn mòn điện hóa [115] có thể dẫn đến sự mất ổn định của lớp thụ động của các chi tiết nối SS304, khiến chúng trở thành một anode tức thời, làm giảm độ bền vị trí chi tiết nối của công trình. Tuy nhiên, việc ghép cặp hai vật liệu này cũng không có dấu hiệu gia tốc mật độ dòng ăn mòn của điện cực Cu trong trường hợp làm việc riêng rẽ (thậm chí kể cả SS304). Do đó, việc lựa chọn SS304 làm các chi tiết nối hay giữ trong tổng thể công trình bằng đồng khá phù hợp về mặt cơ học và điện hóa.

Kết quả phổ trở kháng điện hóa (EIS) tại OCP của hai điện cực Cu và SS304 trong hệ ghép galvanic Cu-SS304 sau khi ngâm trong dung dịch điện ly ở các nồng độ pH khác nhau, được thể hiện trong Hình 4.2. Kết quả thu được cho thấy pH ảnh hưởng đến đặc tính điện hóa bề mặt và hoạt động ăn mòn của từng điện cực trong hệ galvanic khi hoạt động trong môi trường NaCl 0,6 M. Biểu đồ Nyquist là một dạng biểu diễn phổ trở kháng điện hóa, cho phép đánh giá điện trở của hệ, đặc tính tụ điện của lớp điện hóa kép, cũng như hiện tượng khuếch tán ion hoặc phân tử trong hệ.



**Hình 4.2.** Kết quả phân tích EIS của cặp điện cực Cu-SS304 sau 24 giờ OCP, gồm: (a,b) biểu đồ Nyquist của Cu và SS304; (c,d) biểu đồ Bode về module trở kháng, (e,f) góc pha của từng điện cực; (g) kết quả tính toán  $R_{ct}$  và (h)  $R_{tổng}$  trích được từ dữ liệu EIS.

Tốc độ hòa tan hai hợp kim đều tăng khi hoạt động trong môi trường có độ pH cao, khi cả hai giá trị  $Z'$  và  $-Z''$  đều tăng sau 24 giờ ngâm mẫu trong dung dịch ăn mòn (Hình 4.2(a và b)). Trong cả hai trường hợp, sự xuất hiện của hình bán nguyệt đều được ghi nhận, tức tại giao diện bề mặt kim loại với môi trường điện ly đang diễn ra một quá trình điện hóa đặc trưng, thường là quá trình oxy hóa-khử được chi phối bởi

động học điện hóa và có sự hình thành đa lớp trên bề mặt điện cực. Trong môi trường NaCl có pH  $\sim 1$ , khi đó, cả hai hợp kim đều có giá trị  $Z'$  và  $-Z''$  thấp nhất. So với các trường hợp còn lại, mặc dù lớp oxide hình thành, độ ổn định không đủ để có thể hạn chế quá trình ăn mòn diễn ra trên bề mặt của hợp kim. Điều đáng chú ý, trong hầu hết các trường hợp (trừ SS304 tại pH 1), quá trình khuếch tán tại mặt tiếp xúc được ghi nhận, biểu hiện bởi đường xiên đặc trưng ở tần số thấp trên biểu đồ Nyquist. Tuy nhiên, hiện tượng này lại không được ghi nhận trong trường hợp của SS304 tại pH 1, cho thấy quá trình điện hóa tại bề mặt SS304 không bị chi phối bởi động học điện hóa. Sự khác biệt giữa Cu và SS304 trong cùng điều kiện môi trường phản ánh rõ vai trò của lớp thụ động trong việc giảm thiểu ăn mòn. Trong điều kiện môi trường có pH cao, đường cong Nyquist có xu hướng tăng mạnh, phản ánh điện trở chuyển điện tích ( $R_{ct}$ ) gia tăng. Điều này chỉ ra rằng cả hai vật liệu đều hình thành lớp thụ động bền hơn trong môi trường kiềm, giúp ngăn cản sự tương tác trực tiếp giữa bề mặt kim loại và dung dịch điện ly.

Biểu đồ Bode (Hình 4.2(c và d)) biểu diễn module trở kháng  $|Z|$  ( $|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2}$ ) thay đổi theo giá trị tần số có xu hướng tăng khi hệ điện hóa ngâm trong môi trường có độ pH tăng dần. Tại tần số thấp ( $f < 1$  Hz), giá trị  $|Z|$  của cả hai vật liệu đạt giá trị cao nhất ở pH 10, phản ánh rõ mức độ bảo vệ bề mặt kim loại trong môi trường kiềm và quá trình ăn mòn đã bị hạn chế đáng kể, đặc biệt là mẫu SS304. Ngược lại, tại pH 1,  $|Z|$  của đạt mức thấp nhất, cho thấy hệ đang ở trạng thái hoạt hóa mạnh. Tại khoảng tần số trung, độ dốc của đường cong  $|Z|$  từ khoảng tần số 10 đến  $10^{-1}$  (Hz) tăng mạnh trong môi trường kiềm (pH 10), phản ánh bề mặt chuyển sang tính điện dung rõ rệt hơn, đáp ứng trở kháng trong vùng tần số trung, được chi phối chủ yếu do sự hình thành và ổn định của lớp màng thụ động oxide trên mặt mẫu.

Ở pH cao, lớp màng oxide/hydroxide của Cu và SS304 trở nên bền, đồng đều và ít khuyết tật hơn, làm tăng điện trở bề mặt, đồng thời khiến phần tử điện dung tiến gần đến tụ lý tưởng. Kết quả là góc pha trong vùng tần số trung tiến gần giá trị  $-90^\circ$  và độ dốc đường cong  $|Z|$  cũng tăng theo. Tại vùng tần số cao từ  $10^2$  đến  $10^5$ , giá trị  $|Z|$  gần như đạt giá trị thấp nhất ở cả 4 điều kiện môi trường, nơi thể hiện cho mặt tiếp xúc giữa lớp thụ động và dung dịch điện ly, ảnh hưởng bởi điện trở dung dịch. Cuối cùng là

đồ thị Bode của góc pha (Hình 4.2(e và f)), cho thấy góc pha cực đại mở rộng và đạt giá trị cao nhất, khoảng  $-80^\circ$  ở điều kiện pH 10, chỉ ra hệ có xu hướng mang tính điện dung lý tưởng, tương ứng với độ ổn định, độ đồng đều và khả năng cách ly tốt với môi trường. Ngược lại, tại pH 1, góc pha cực đại thu hẹp và chỉ đạt  $\sim -40^\circ$ , chỉ ra sự suy giảm rõ rệt của tính chất điện dung.

$R_{ct}$  và  $R_{tổng}$  của cặp galvanic trong các môi trường khác nhau được tóm tắt trong Hình 4.2(g và h). Các thông số khác từ dữ liệu EIS được trình bày trong Bảng 4.2. Kết quả cho thấy, xu thế và giá trị của tổng điện trở và điện trở truyền điện tích khá tương đồng, giá trị của điện trở dung dịch và điện trở lớp thụ động thứ cấp khá nhỏ trong quá trình ăn mòn của cặp galvanic Cu-SS304. Theo chiều tăng của pH, cơ chế điện hóa chuyển tiếp từ sự hấp phụ đa lớp thành đơn lớp ở cả hai điện cực. Từ đó, lớp sản phẩm ăn mòn khá ổn định ở pH 10, dẫn đến một bề mặt đồng nhất thay vì xuất hiện những mảnh xộp thứ cấp với giá trị  $R_{film}$  như trường hợp pH 1 và 4. Thêm nữa, ở điện cực SS304 trong môi trường pH 1 không có sự xuất hiện của tín hiệu Warburg, cho thấy sự di chuyển nhanh của các phần tử ăn mòn đến bề mặt điện cực, biểu hiện của vật liệu hoạt động (tương ứng với kết quả PD). Thậm chí, trong trường hợp này, SS304 có  $R_{ct}$  và  $R_{total}$  thấp hơn cả điện cực Cu (SS304:  $1005 \pm 4 \Omega.cm^2 > Cu: 368 \pm 18 \Omega.cm^2$ ), trong khi những điều kiện pH còn lại SS304 luôn thể hiện sự vượt trội về tổng điện trở.

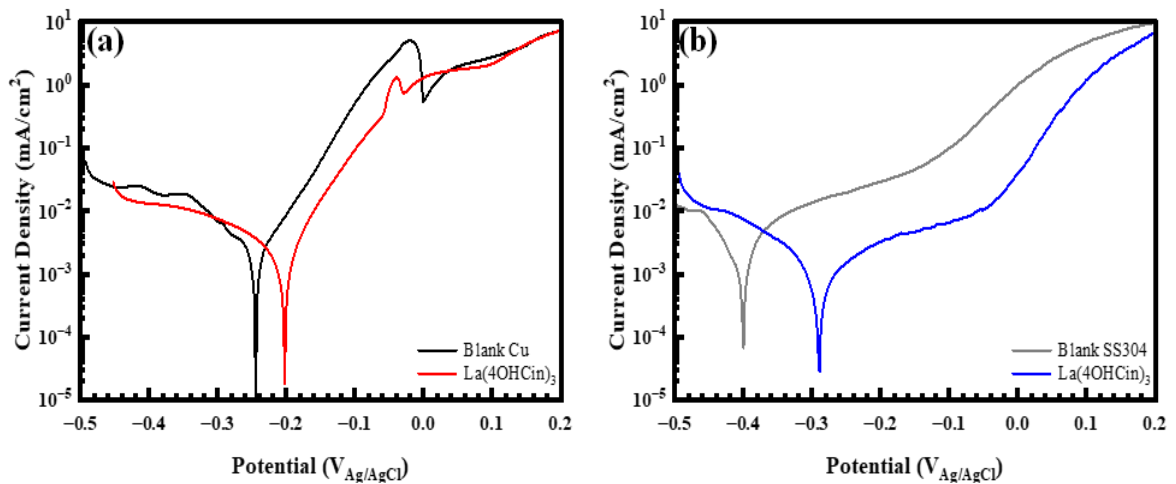
Kết quả cho thấy tốc độ ăn mòn của hệ Cu-SS304 ở môi trường trung tính tương đối thấp, chứng tỏ việc lựa chọn hai vật liệu có thể được xem là phù hợp trong điều kiện môi trường thực tế, đặc biệt là môi trường khí quyển hoặc nước mưa không chứa nhiều ion ăn mòn. Đồng thời, các dữ liệu điện hóa cũng chỉ ra nguy cơ tiềm ẩn của hiện tượng đảo cực ngay cả khi ở trong môi trường trung tính, do sự giảm pH cục bộ tại vị trí ăn mòn lỗ hay các khe hở hoặc vùng đọng nước. Khi pH cục bộ giảm xuống dưới ngưỡng ổn định của lớp thụ động, SS304 có thể bị hoạt hóa cục bộ, trở thành anode trong cặp galvanic, từ đó thúc đẩy quá trình ăn mòn cục bộ và làm suy giảm độ bền lâu dài của SS304 trong cặp galvanic.

**Bảng 4.2.** Kết quả phân tích dữ liệu EIS cho điện cực Cu và SS304 trong cặp điện cực Cu-SS304 sau 24 giờ OCP.

| Điện cực | pH | $CPE_{film} \times 10^{-3}$<br>( $F.s^{\alpha-1}$ ) | $\alpha_{film}$ | $R_{film}$<br>( $\Omega.cm^2$ ) | $CPE_{dl} \times 10^{-3}$<br>( $F.s^{\alpha-1}$ ) | $\alpha_{dl}$   | $R_{ct}$<br>( $\Omega.cm^2$ ) | $W$<br>( $\Omega.s^{-1/2}$ ) | $R_{total}$<br>( $\Omega.cm^2$ ) |
|----------|----|-----------------------------------------------------|-----------------|---------------------------------|---------------------------------------------------|-----------------|-------------------------------|------------------------------|----------------------------------|
| Cu       | 1  | $0,32 \pm 0,01$                                     | $0,83 \pm 0,01$ | $248,7 \pm 7,1$                 | $1,15 \pm 0,13$                                   | $0,58 \pm 0,02$ | $1005 \pm 4$                  | $12,12 \pm 0,22$             | $1262 \pm 11$                    |
|          | 4  | $0,15 \pm 0,02$                                     | $0,80 \pm 0,02$ | $427,8 \pm 13,5$                | $0,91 \pm 0,01$                                   | $0,60 \pm 0,01$ | $1954 \pm 5$                  | $34,90 \pm 0,51$             | $2392 \pm 19$                    |
|          | 7  | $0,10 \pm 0,04$                                     | $0,76 \pm 0,02$ | $507,8 \pm 22,1$                | $0,10 \pm 0,01$                                   | $0,76 \pm 0,01$ | $2555 \pm 33$                 | $1,83 \pm 0,08$              | $3063 \pm 63$                    |
|          | 10 | -                                                   | -               | -                               | $0,11 \pm 0,01$                                   | $0,75 \pm 0,01$ | $8933 \pm 329$                | $1,81 \pm 0,03$              | $8951 \pm 329$                   |
| SS304    | 1  | $0,13 \pm 0,02$                                     | $0,79 \pm 0,01$ | $23,4 \pm 2,7$                  | $1,25 \pm 0,02$                                   | $0,60 \pm 0,01$ | $368 \pm 18$                  | -                            | $391 \pm 16$                     |
|          | 4  | $0,05 \pm 0,01$                                     | $0,72 \pm 0,01$ | $46,6 \pm 1,1$                  | $0,32 \pm 0,01$                                   | $0,63 \pm 0,03$ | $8379 \pm 90$                 | $0,71 \pm 0,03$              | $8426 \pm 85$                    |
|          | 7  | $0,007 \pm 0,001$                                   | $0,70 \pm 0,01$ | $76,6 \pm 1,7$                  | $0,14 \pm 0,01$                                   | $0,78 \pm 0,01$ | $10018 \pm 35$                | $0,57 \pm 0,03$              | $10025 \pm 22$                   |
|          | 10 | -                                                   | -               | -                               | $0,15 \pm 0,01$                                   | $0,76 \pm 0,01$ | $16775 \pm 8$                 | $0,17 \pm 0,01$              | $16789 \pm 15$                   |

#### 4.2. Đánh giá hiệu quả ức chế ăn mòn của $\text{La(4OHCin)}_3$ lên từng điện cực đồng và SS304

Để so sánh ảnh hưởng của chất ức chế đến nhiệt động lực học và động học phản ứng của hợp kim Cu và SS304 sẽ được phân tích lần lượt bằng kỹ thuật PD (Hình 4.3(a và b)) sau 24 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 0,6 M không có và có  $\text{La(4OHCin)}_3$  0,63 mM. Mật độ dòng trong vùng anode và cathode đều giảm rõ rệt khi bổ sung chất ức chế, khẳng định vai trò của  $\text{La(4OHCin)}_3$  trong việc làm chậm phản ứng điện hóa ở cả điện cực Cu và SS304, theo hiệu ứng tác động hỗn hợp anode-cathode.



**Hình 4.3.** Kết quả PD của (a) Cu và (b) SS304 sau 24 giờ OCP.

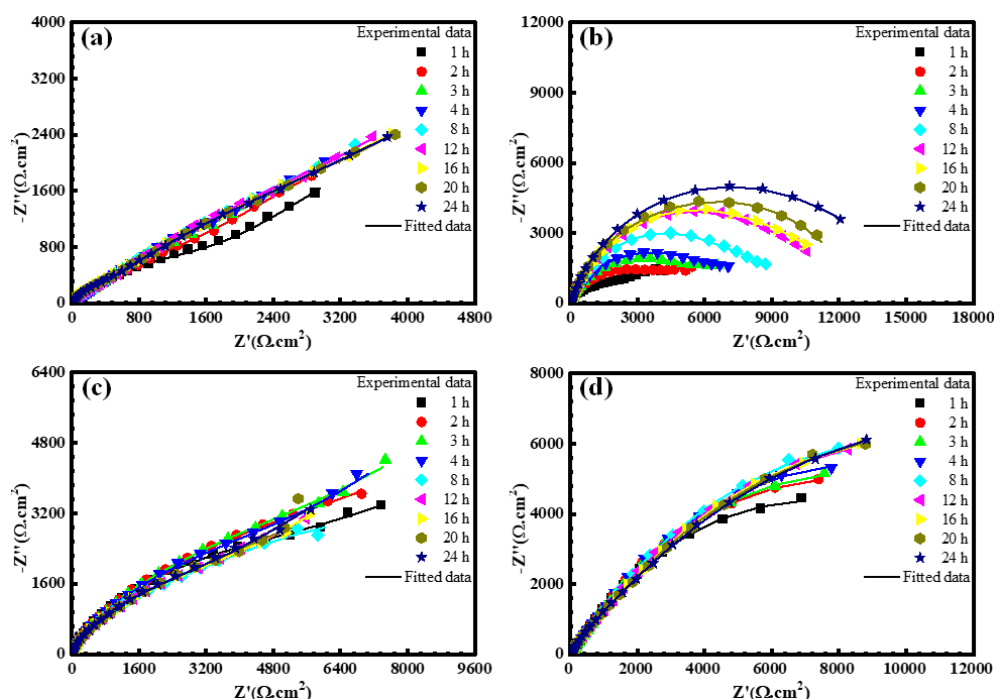
Hình dạng nhánh anode giữa hai kim loại có sự khác nhau, trong khi mẫu Cu, mặc dù có dấu hiệu giảm mật độ dòng, quá trình hòa tan vẫn mạnh khi giá trị điện thế tăng từ OCP đến khoảng  $-0,08 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$  và sau đó giảm đột ngột tại giá trị điện thế gần  $0 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$ . Hiện tượng này là do lớp oxide bắt đầu hình thành tại điện thế cố định, nó tạo ra rào cản khuếch tán và ức chế quá trình hòa tan kim loại, kết quả là  $i_{\text{corr}}$  giảm. Khi có chất ức chế ( $\text{La(4OHCin)}_3$ ), đặc tính này vẫn tiếp tục duy trì ngay cả khi có chất ức chế, điều đó cho thấy hiệu quả chủ yếu nằm ở việc làm chậm quá trình oxy hóa khử ban đầu. Đặc tính này có thể đến từ khả năng tạo liên kết với các vị trí hoạt động trên bề mặt mẫu thông qua các nhóm hydroxyl và vòng thơm. Ngoài ra, khi điện thế tăng cao, năng lượng bề mặt vượt quá ngưỡng ổn định của lớp bảo vệ, khiến chúng bị giải hấp hoặc bị phá vỡ liên kết, từ đó cho phép quá trình oxy hóa Cu tiếp tục diễn

ra. Đồng thời, sự hình thành lớp thụ động oxide đồng vẫn xảy ra như một phản ứng tự nhiên của đồng trong môi trường trung tính và lớp oxide này cũng không ổn định, dễ bị hòa tan hoặc phá vỡ.

**Bảng 4.3.** Kết quả ngoại suy Tafel cho điện cực Cu và SS304 sau 24 giờ OCP.

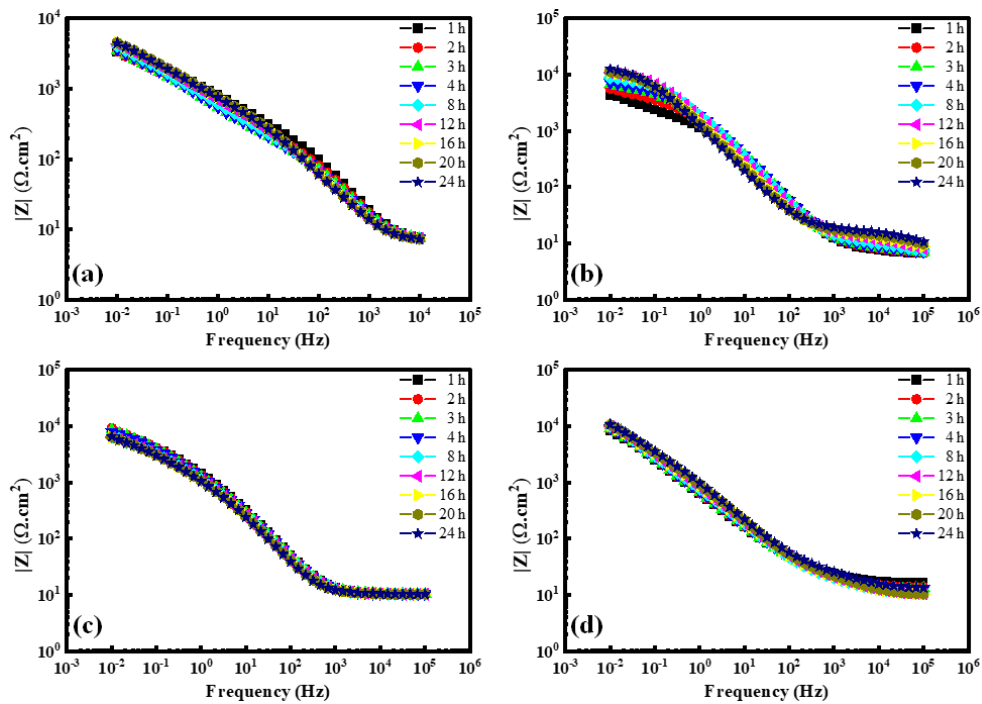
| Điện cực | Điều kiện               | $E_{\text{corr}}$<br>(mV <sub>Ag/AgCl</sub> ) | $i_{\text{corr}}$<br>( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) | $\beta_a$<br>(mV/dec) | $-\beta_c$<br>(mV/dec) | $\eta$<br>(%)    |
|----------|-------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------------------------------|-----------------------|------------------------|------------------|
| Cu       | 0                       | -224                                          | $3,30 \pm 0,06$                                    | 111                   | 162                    | -                |
|          | La(4OHCin) <sub>3</sub> | -253                                          | $0,82 \pm 0,30$                                    | 90                    | 125                    | $75,16 \pm 0,65$ |
| SS304    | 0                       | -405                                          | $1,56 \pm 0,01$                                    | 92                    | 140                    | -                |
|          | La(4OHCin) <sub>3</sub> | -283                                          | $0,21 \pm 0,02$                                    | 75                    | 132                    | $86,54 \pm 0,32$ |

Tương tự đối với mẫu SS304 (Hình 4.3(b)), khi chưa và đã bổ sung chất ức chế, mật độ dòng của cả anode và cathode đều giảm, hình dạng của các nhánh không có sự thay đổi, cho thấy chất ức chế phát huy hiệu quả làm chậm quá trình điện hóa, nhưng không làm thay đổi cơ chế phản ứng cơ bản của SS304 trong môi trường NaCl với pH 7. Cụ thể, ở nhánh anode, SS304 vẫn duy trì vùng thụ động ổn định ở khoảng điện thế từ -0,25 đến -0,1 V<sub>Ag/AgCl</sub>, khi mật độ dòng trong khoảng này có sự biến thiên nhẹ. Một điểm chung khác của cả hai hệ là  $E_{\text{corr}}$  tăng khi có chất ức chế.



**Hình 4.4.** Biểu đồ Nyquist của (a) Cu, (b) SS304, (c) Cu - La(4OHCin)<sub>3</sub>, (d) SS304 - La(4OHCin)<sub>3</sub> khi ngâm liên tục 24 giờ.

Về mặt điện hóa, khi  $E_{\text{corr}}$  dịch chuyển theo chiều dương, điều đó chứng minh rằng phản ứng anode đã được làm chậm tương đối so với phản ứng cathode (thường là khử oxygen hoặc hydrogen). Bên cạnh đó, kết quả ngoại suy Tafel tiếp tục xác nhận cho hiệu quả của chất ức chế khi mật độ dòng ăn mòn  $i_{\text{corr}}$  của Cu giảm từ  $4,01 \pm 0,88 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  ở mẫu không ức chế xuống  $0,82 \pm 0,30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  khi có ức chế, đồng thời hệ số dốc Tafel  $\beta_a$  giảm tương ứng như thể hiện trong Bảng 4.3, khẳng định tốc độ hòa tan anode bị hạn chế rõ rệt. Tuy nhiên, ở mẫu có  $\text{La}(\text{4OHCin})_3$ , mật độ dòng giảm nhẹ và độ dốc  $-\beta_c$  nhỏ hơn, cho thấy chất ức chế cũng góp phần làm chậm quá trình khử oxygen trên bề mặt Cu và ngăn chặn sự khuếch tán của oxygen đến bề mặt điện cực.



**Hình 4.5.** Biểu đồ Bode biểu diễn module trở kháng  $|Z|$  của (a) Cu, (b) SS304, (c) Cu -  $\text{La}(\text{4OHCin})_3$  và (d) SS304 -  $\text{La}(\text{4OHCin})_3$  sau 24 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 0,6 M.

Các biểu đồ Nyquist (Hình 4.4) và Bode (Hình 4.5, 4.6) là kết quả từ quá trình phân tích EIS nhằm so sánh động học phản ứng các điện điện cực trong môi trường chứa  $\text{La}(\text{4OHCin})_3$  và môi trường nban đầu. Hình thái khác biệt giữa các đường cong ở biểu đồ Nyquist đã phản ánh sự khác nhau về hiện tượng nhiệt động học tại bề mặt

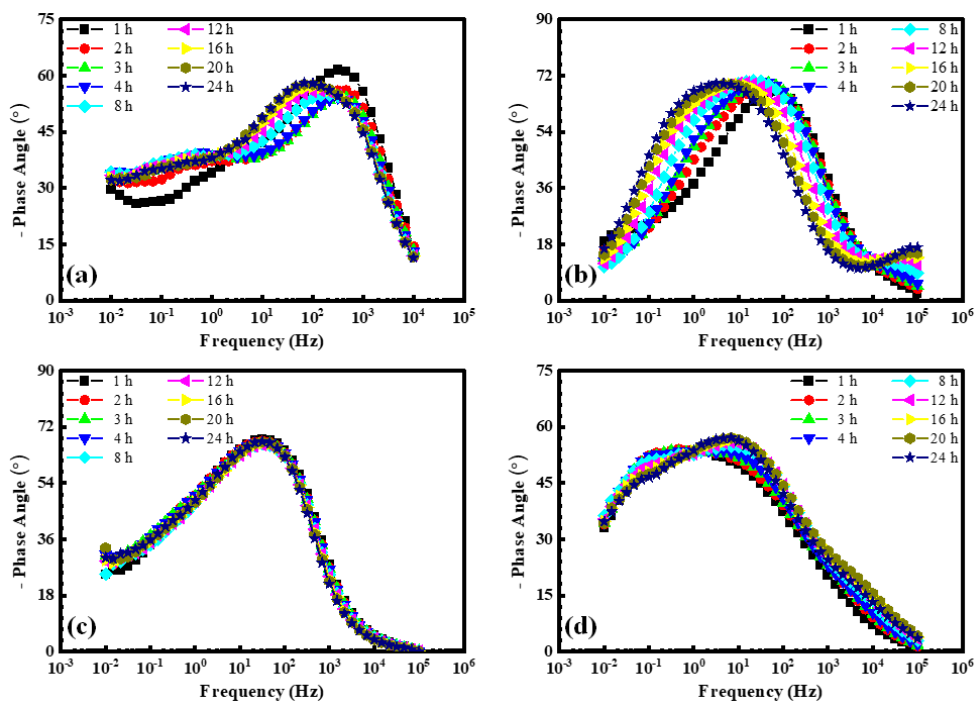
tiếp xúc điện cực - dung dịch. Khảo sát trên bề mặt Cu cho thấy, ngoài sự thay đổi nhẹ giữa giờ đầu tiên và các giờ tiếp theo, phản ứng diễn ra khá tương đồng. Đáng chú ý, đường dốc xuất hiện ở vùng tần số thấp là tín hiệu của quá trình khuếch tán; đây là nơi các ion kim loại và tác nhân xâm thực từ môi trường khuếch tán qua lại lớp màng bảo vệ tự hình thành trên bề mặt nền đồng.

Sự ổn định của trở kháng trong phổ EIS, cùng với sự xuất hiện của thành phần khuếch tán ở tần số thấp, chứng minh cho lớp thụ động không bị phá vỡ hoàn toàn, nhưng cũng không đủ bền để ngăn chặn hiệu quả của các tác nhân gây ăn mòn. Trong khi đó, dấu hiệu về khuếch tán không được ghi nhận trong trường hợp của hợp kim SS304, thậm chí ở trong điều kiện không có chất ức chế, vòng bán nguyệt trong biểu đồ vẫn có xu hướng tăng theo thời gian và có khả năng tiếp tục tăng sau 24 giờ. Sự gia tăng này cho thấy điện trở truyền điện tích ( $R_{ct}$ ) tăng lên, nhờ vào quá trình tăng cường lớp thụ động oxide trên bề mặt kim loại, nó hoạt động như một rào cản điện hóa.

Việc vòng bán nguyệt tăng liên tục trong 24 giờ cho thấy lớp thụ động không chỉ ổn định mà còn có khả năng phát triển thêm theo thời gian, đặc biệt trong điều kiện không bị phá vỡ bởi các yếu tố gây ăn mòn, phản ánh khả năng tự bảo vệ của SS304 trong môi trường NaCl trung tính. Khi bổ sung  $\text{La}(\text{4OHCin})_3$  vào trong môi trường, cả hai hệ Cu và SS304 đều có sự thay đổi, đặc biệt Cu, mặc dù vẫn xuất hiện dấu hiệu khuếch tán, nhưng cả hai giá trị  $Z'$  và  $-Z''$  đều tăng đáng kể (Hình 4.4(c-d)). Hình dạng đường cong bán nguyệt được thấy rõ hơn ở vùng tần số cao, đặc điểm đặc trưng cho các phản ứng trao đổi điện tích tại mặt tiếp xúc trực tiếp với dung dịch điện ly. Sự thay đổi đặc tính này cùng với sự gia tăng giá trị của cả  $Z'$  và  $-Z''$ , phản ánh khả năng ức chế quá trình điện hóa, nâng cao khả năng chống chịu với sự tấn công của các yếu tố bên ngoài. Đối với SS304, mặc dù không có dấu hiệu khuếch tán rõ như Cu, nhưng sự thay đổi về kích thước vòng bán nguyệt và giá trị  $-Z''$  có sự tăng nhẹ ở vùng tần số thấp, cho thấy lớp màng thụ động oxide trên bề mặt SS304 được củng cố và trở nên hiệu quả hơn trong việc ngăn cản sự xâm nhập của các ion ăn mòn.

Biểu đồ Bode biểu diễn module trở kháng  $|Z|$  của hệ Cu và SS304 tiếp tục khẳng định về khả năng ức chế ăn mòn của  $\text{La}(\text{4OHCin})_3$ . Đầu tiên là mẫu Cu (Hình 4.5(a

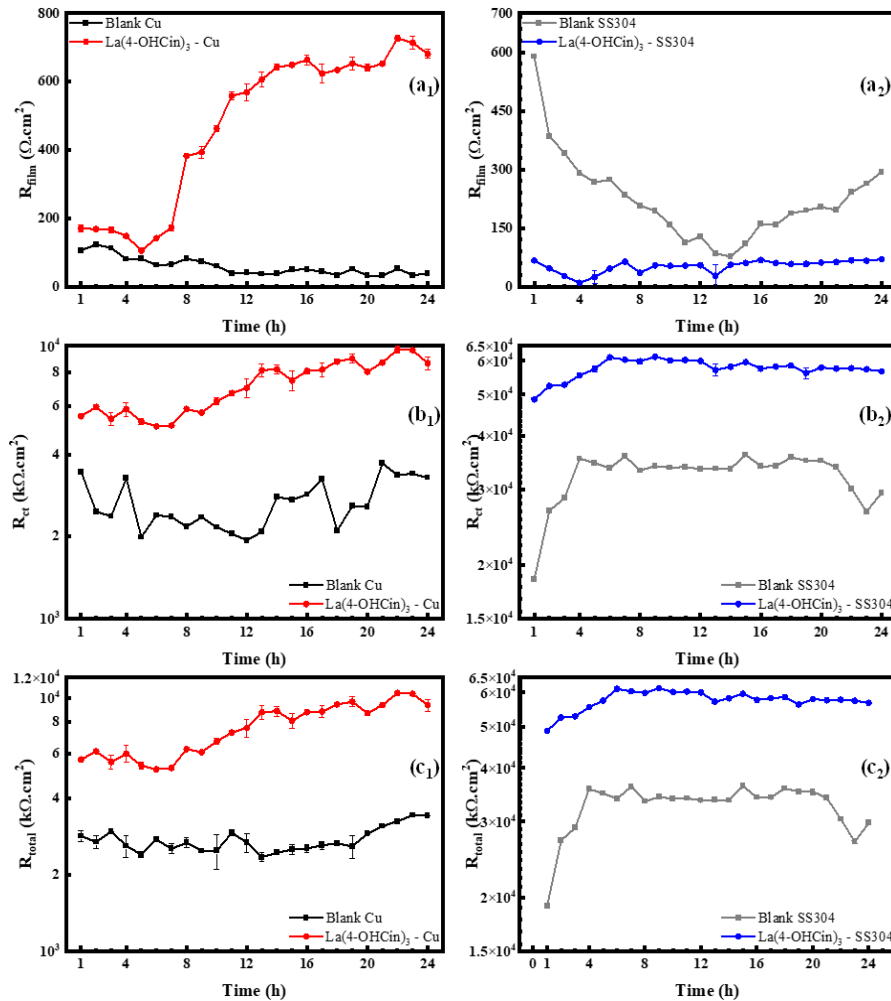
và c)), ở vùng tần số thấp, giá trị module  $|Z|$  vẫn duy trì ổn định ở khoảng  $10^4$  ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ), tức không có sự thay đổi đáng kể trong khả năng chống ăn mòn tổng thể của hệ. Tuy nhiên, ở khoảng tần số cao, mặc dù giá trị  $|Z|$  tại tần số này vẫn duy trì ở mức tương đương giữa hai trường hợp, nhưng điểm khác biệt nằm ở khoảng tần số mà giá trị này được giữ ổn định. Trong mẫu có chất ức chế, giá trị  $|Z|$  được duy trì trong khoảng tần rộng từ  $10^3$  đến  $10^5$  Hz, trong khi mẫu không có chất ức chế lại chỉ đạt giá trị này ở vùng tần số cao nhất là  $10^5$  Hz. Đặc điểm này cho thấy  $\text{La}(\text{4OHCin})_3$  đã làm tăng điện trở bề mặt của Cu, giúp ức chế năng lượng hoạt hóa bề mặt của Cu.



**Hình 4.6.** Biểu đồ Bode góc pha của (a) Cu, (b) SS304, (c) Cu -  $\text{La}(\text{4OHCin})_3$ , (d) SS304 –  $\text{La}(\text{4OHCin})_3$  sau 24 giờ ăn mòn.

Đối với SS304 (Hình 4.5(b và d)), đặc tính này ngược lại khi trong hệ không có chất ức chế, khi giá trị  $|Z|$  tại vùng tần số thấp lại có sự thay đổi theo thời gian, tương ứng với quá trình tăng cường thụ động bề mặt. Giá trị  $|Z|$  tăng, tức hệ SS304 đang chuyển dịch theo hướng ổn định hơn theo thời gian. Đây là những vị trí các quá trình chậm như hấp phụ, tái tổ chức màng thụ động và quá trình trao đổi điện tích qua lớp oxide. Nhưng khi chất ức chế được thêm vào, giá trị trở kháng  $|Z|$  tại vùng này lại duy trì ổn định ngay từ đầu, cả khi thời gian ngâm mẫu tăng lên. Kết quả cho thấy

chất ức chế đã phát huy hiệu quả ngay từ giai đoạn đầu, làm ổn định lớp màng thụ động và ngăn chặn các phản ứng điện hóa.



**Hình 4.7.** Dữ liệu phân tích EIS của điện cực Cu (1) và SS304 (2), bao gồm:  $R_{\text{film}}$  (a),  $R_{\text{ct}}$  (b) và  $R_{\text{total}}$  (c).

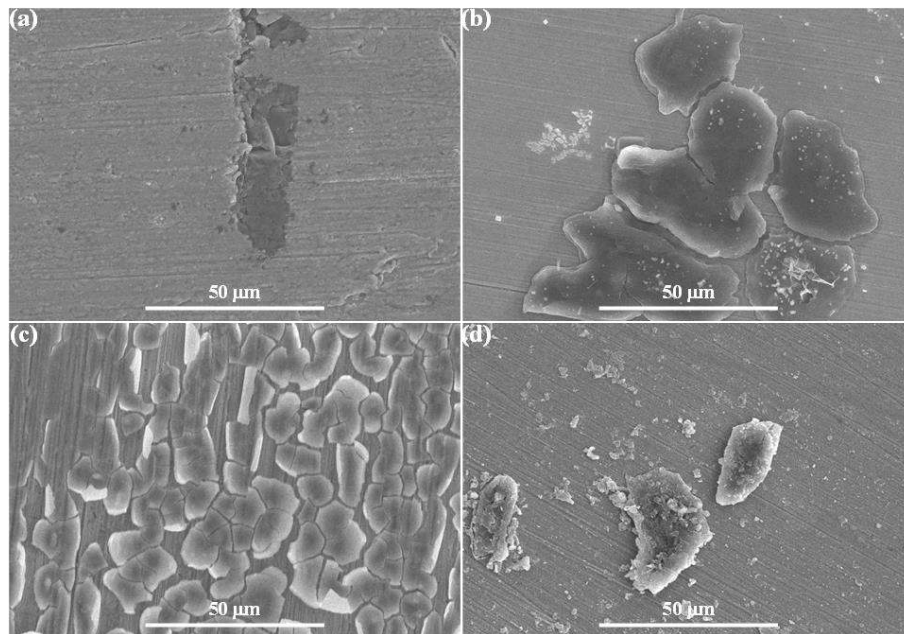
Kết quả góc pha (Hình 4.6) giữa các mẫu ức chế và không ức chế, cung cấp rõ hơn về các quá trình diễn ra song song cũng như đánh giá về đặc tính của lớp thụ động trong các mẫu ở điều kiện khác nhau. Hình 4.6(a) cho thấy sự phân tách góc pha thể hiện rõ, gồm một góc pha cực đại đạt khoảng  $-60^\circ$  tại khoảng tần  $10^3$  Hz, đặc trưng cho lớp chuyển điện tích sơ cấp và đạt khoảng  $-40^\circ$  tại vùng tần số thấp 1 Hz. Điều này phản ánh bề mặt điện cực không đồng nhất trên bề mặt Cu, dễ bị ion  $\text{Cl}^-$  xuyên phá và tạo ra nhiều điểm ăn mòn cục bộ. Ngược lại, khi có  $\text{La(4-OHCin)}_3$ , góc pha mở rộng gần như đồng nhất cả hai đỉnh và đạt cực đại trong khoảng  $-70^\circ$  ở tần số  $10^2$  Hz,

chúng tỏ bề mặt vật liệu vẫn tuân theo cơ chế hấp phụ đa lớp nhưng đồng đều hơn (Hình 4.6(c)). Đối với điện cực SS304 (Hình 4.6(b)), đỉnh góc pha có xu hướng mở rộng theo thời gian, mô tả quá trình phát triển của lớp thụ động đồng nhất và liên tục. Trong khi thêm  $\text{La(4OHCin)}_3$  vào dung dịch, phản ứng diễn ra theo xu hướng xen phủ với lớp oxide bằng các phức chất hữu cơ nằm ở lớp thứ cấp. Tuy đỉnh góc pha có xu hướng giảm do sự hấp phụ bất định hướng của các phối trí cinnamate dẫn tới bề mặt kém đồng nhất và tích nhiều điện tích trên giao diện, nhưng lớp bảo vệ này có độ bền nhất định về mặt nhiệt động, dẫn đến sự tăng trở kháng và cải thiện hiệu quả ức chế ăn mòn.

Thông số điện hóa trong phân tích EIS của cả hai điện cực được trích xuất và trình bày trong Hình 4.7. Đối với điện cực Cu (Hình 4.7(a<sub>1</sub>, b<sub>1</sub>, c<sub>1</sub>)), các giá trị  $R_{\text{film}}$ ,  $R_{\text{ct}}$  và  $R_{\text{total}}$  đồng loạt tăng đáng kể khi có sự xuất hiện của  $\text{La(4OHCin)}_3$  trong dung dịch ăn mòn, cho thấy quá trình hình thành lớp sản phẩm bề mặt giàu  $\text{Cu}_2\text{O/CuO}$ , được gia cố bởi sự xen phủ của lanthanum oxide và phức chất Cu-cinnamate. Sự kết hợp này tạo nên lớp màng bảo vệ ổn định, đồng nhất và ít khuyết tật hơn so với sản phẩm chloride như trong trường hợp không có chất ức chế. Điều này phù hợp với sự mở rộng của góc pha trong phổ Bode, thể hiện hai đỉnh góc pha tách biệt và bề mặt điện cực đồng đều hơn. Đối với SS304 ngâm trong dung dịch chứa  $\text{La(4OHCin)}_3$ , giá trị  $R_{\text{ct}}$  và  $R_{\text{total}}$  tăng mạnh trong khi giá trị  $R_{\text{film}}$  giảm so với điều kiện không chứa chất ức chế. Sự kết hợp này phản ánh một cơ chế bảo vệ phức tạp, trong đó lớp hấp phụ hữu cơ - vô cơ hình thành từ  $\text{La}^{3+}$  và gốc cinnamate đã làm thay đổi cấu trúc màng thụ động đa lớp vốn đặc trưng cho SS304. Khi bổ sung  $\text{La(4OHCin)}_3$ , các phân tử cinnamate cùng ion  $\text{La}^{3+}$  hấp phụ và phối trí trực tiếp trên bề mặt thụ động, làm thay đổi đặc tính điện hóa của lớp ngoài. Quá trình này khiến lớp màng ngoài trở nên xốp, thể hiện qua giá trị  $R_{\text{film}}$  giảm, nhưng đồng thời bít kín các khuyết tật dẫn truyền điện tích trong lớp trong, từ đó làm  $R_{\text{ct}}$  tăng rõ rệt.

Hình 4.8 mô tả các đặc điểm hình thái bề mặt của Cu và SS304 trong điều kiện có và không có chất ức chế  $\text{La(4OHCin)}_3$ . Ở mẫu Cu trong Hình 4.8(a), bề mặt của mẫu bị ăn mòn cục bộ tại một số vùng cụ thể, sau đó lan ra thành một vùng rộng sau 24 giờ ngâm trong dung dịch, phản ánh rõ quá trình ăn mòn phát triển thành diện rộng.

Kết quả phân tích EDS (Phụ lục 10) chỉ ra vị trí khuyết tật chứa nguyên tố Si, điều này cho biết ăn mòn tập trung xung quanh pha liên kim tương tự như kết quả thu được ở Chương 3. Những vị trí này trở thành vị trí khởi phát ăn mòn cục bộ. Dưới tác động của các ion chloride trong dung dịch NaCl, các điểm này nhanh chóng bị xâm thực và tạo thành vùng ăn mòn lớn, làm suy giảm tính toàn vẹn của vật liệu. Ngược lại, đối với SS304 khi không có chất ức chế (Hình 4.8(b)), ảnh SEM cho thấy bề mặt điện cực có sự kết tụ, phản ánh ăn mòn không đồng đều và hình thành lớp sản phẩm cục bộ. Những vùng này có dạng gồ ghề và dạng mảng, tức kim loại đã phản ứng với môi trường điện ly và tạo ra các sản phẩm oxide/hydroxide.



**Hình 4.8.** Hình thái bề mặt của (a) Cu, (b) SS304, (c) Cu - La(4OHCin)<sub>3</sub> và (d) SS304 – La(4OHCin)<sub>3</sub> sau 24 giờ OCP.

Trong trường hợp có sự xuất hiện của La(4OHCin)<sub>3</sub> trong dung dịch ăn mòn, bề mặt điện cực Cu được bao phủ bởi một lớp sản phẩm không liên tục dạng vảy, do sự kết hợp giữa lanthanum oxide và gốc cinnamate hấp phụ, xen kẽ giữa các vùng (Hình 4.8(c)). Với cấu trúc này, các vùng không được che phủ có thể là nơi lớp oxide bị phá hỏng hoặc nơi chất ức chế chưa hấp phụ hiệu quả, từ đó vẫn xảy ra ăn mòn nhẹ. Điều này cho phép quá trình khuếch tán ion hay trao đổi điện tích vẫn diễn ra, như thể hiện trong kết quả Nyquist, dấu hiệu của đuôi xiên ở tần số thấp vẫn được ghi nhận.

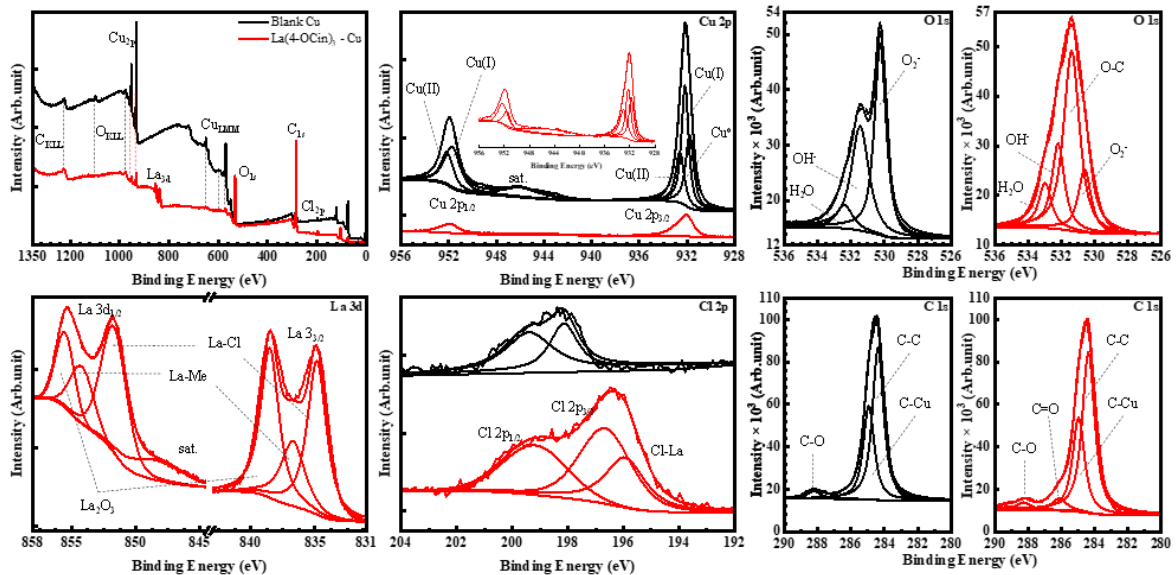
Trong trường hợp SS304 khi có sự xuất hiện của  $\text{La(4OHCin)}_3$ , sự hình thành của các tụ sản phẩm vẫn xuất hiện và không có dấu hiệu của một lớp phủ hoàn chỉnh, phản ánh chất ức chế đã có tương tác với bề mặt tại những vị trí hoạt động, đặc biệt đối với vật liệu có lớp thụ động tự nhiên như SS304 (Hình 4.8(d)). Chứng tỏ rằng La có tham gia vào quá trình hình thành lớp bảo vệ và các vị trí sản phẩm kết tụ có khả năng là những nơi lớp màng ban đầu có các khuyết tật hoặc các vùng hấp phụ không hoàn chỉnh, tạo ăn mòn cục bộ. Thêm nữa, sự xuất hiện của La cùng với O được ghi nhận đồng đều hơn như thể hiện trong kết quả EDS ở Phụ lục 10, cho biết sự hình thành lớp màng lanthanum oxide, đóng vai trò như lớp bảo vệ. Hơn thế nữa, sự có mặt của C cùng với O phân bố tại nhiều vùng trên bề mặt chứng minh sự hấp phụ hữu cơ từ gốc cinnamate, củng cố thêm tính ổn định của lớp thụ động.

Phân tích XPS đã được tiến hành và kết quả được biểu diễn trong Hình 4.9 và 4.10. Phổ tổng ghi nhận các tín hiệu đặc trưng bao gồm Cu 2p tại  $\sim 933$  eV ( $2p_{3/2}$ ) và  $\sim 953$  eV ( $2p_{1/2}$ ), O 1s tại  $\sim 531$  eV và C 1s tại  $\sim 284$  eV cho cả hai mẫu. Các tín hiệu này còn được củng cố bởi các đỉnh Auger đặc trưng, bao gồm  $\text{Cu}_{\text{LMM}}$ ,  $\text{O}_{\text{KLL}}$  và  $\text{C}_{\text{KLL}}$  như thể hiện trong phổ tổng. Đặc biệt, trong trường hợp có chất ức chế, xuất hiện thêm đỉnh La 3d tại xung quanh  $\sim 900$  eV khẳng định sự có mặt của hợp chất chứa  $\text{La(4OHCin)}_3$  trên bề mặt Cu. Phổ hẹp Cu 2p thể hiện rõ các đỉnh chính tại  $\sim 933$  eV ( $\text{Cu } 2p_{3/2}$ ) và  $\sim 953$  eV ( $\text{Cu } 2p_{1/2}$ ), cùng với các tín hiệu nhiễu đặc trưng ở vùng 940-945 eV, đặc trưng cho các trạng thái oxy hoá của nguyên tố Cu trên bề mặt điện cực sau khi bị ăn mòn.

Đỉnh Cu  $2p_{1/2}$  ( $\sim 953$  eV) có sự khác biệt cường độ tín hiệu giữa hai mẫu trở nên rõ ràng. Mẫu không ức chế có cường độ tín hiệu Cu(I) ( $\sim 951,9$  eV) cao hơn Cu(II) ( $\sim 952,2$  eV), trong khi mẫu có  $\text{La(4OHCin)}_3$  lại cho thấy sự suy giảm mạnh của Cu(I) và sự gia tăng của Cu(II). Điều này hàm ý rằng cơ chế ăn mòn bề mặt đã thay đổi, từ việc ưu tiên hình thành các sản phẩm Cu(I) kém bền (như oxide  $\text{Cu}_2\text{O}$  và phức  $\text{CuCl}^-$ ), sang trạng thái Cu(II) ổn định hơn gồm  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu(OH)}_2$  và phức Cu-cinamate. Tiếp theo, phổ hẹp O 1s của mẫu không ức chế thể hiện ba tín hiệu chính gồm các đỉnh tại  $\sim 530,0$  eV gắn với oxygen dạng oxide ( $\text{O}^{2-}$ , điển hình trong  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ ), đỉnh tại  $\sim 531$  eV liên quan đến hydroxide ( $\text{OH}^-$ ) và sự hấp phụ của nước ở  $\sim 532,5$  eV. Phân bố này

cho thấy lớp sản phẩm ăn mòn chủ yếu gồm Cu(I, II) oxide/hydroxide phù hợp kết quả phân tích phổ Cu 2p.

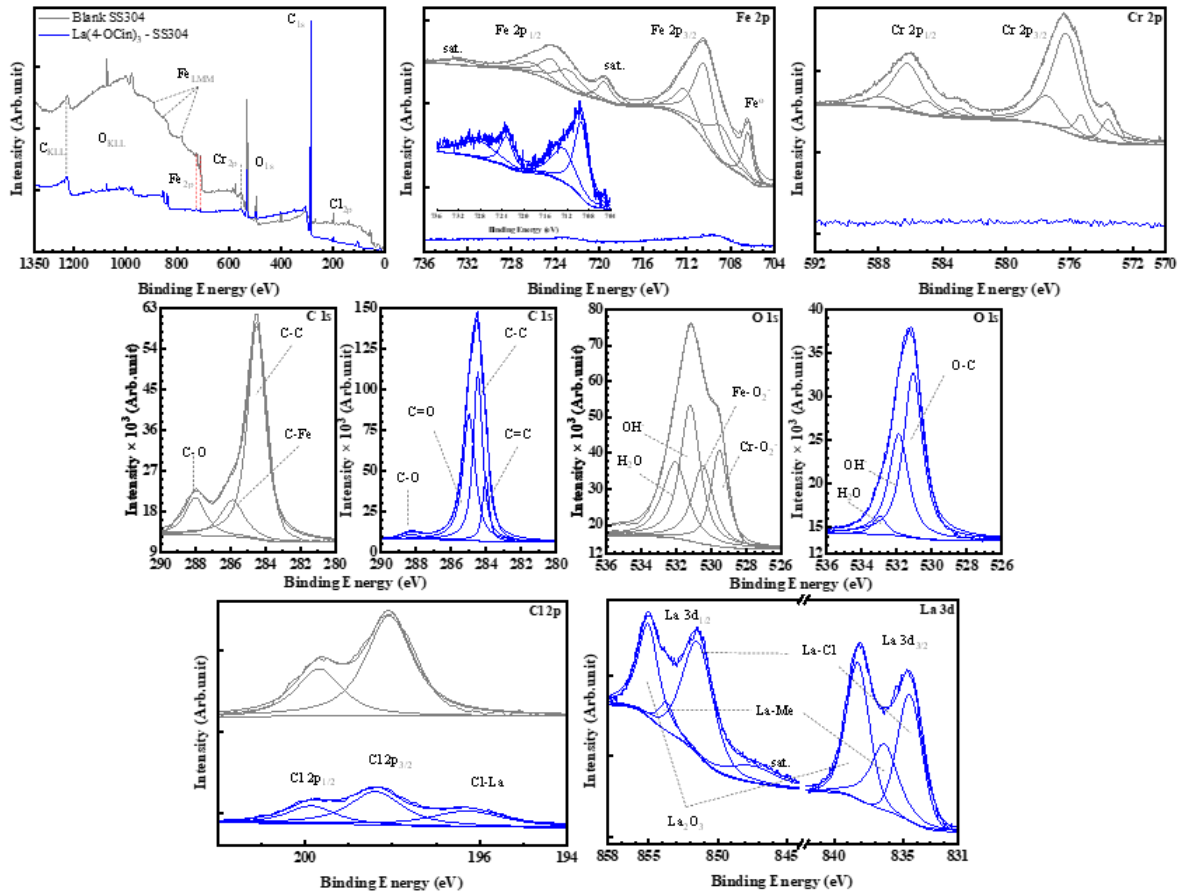
Ngược lại, khi có mặt  $\text{La(4OHCin)}_3$ , phổ O 1s có sự tăng về cường độ đỉnh và các đỉnh có dạng tù và dịch chuyển nhẹ vị trí năng lượng liên kết. Cụ thể, ngoài các tín hiệu gắn với đồng oxide/hydroxide còn có sự tồn tại của oxide lanthanum với độ dịch chuyển của một đỉnh  $\text{O}^{2-} \sim 530,5 \text{ eV}$  và một đỉnh  $\text{OH}^-$  từ  $\sim 531,7 \text{ eV}$ . Ngoài ra, tín hiệu  $\text{OH}^-$  có thể quy kết từ nhóm phenol của  $\text{La(4OHCin)}_3$ . Đặc biệt, ở  $\sim 531,1 \text{ eV}$  xuất hiện đỉnh O–C có cường độ vượt trội cho thấy sự hấp phụ mạnh của phối tử cinnamate trên bề mặt Cu.



**Hình 4.9.** Kết quả XPS của bề mặt mẫu Cu sau 24 giờ OCP.

Phổ hẹp C 1s mang đến bằng chứng trực tiếp về sự tham gia của hợp chất hữu cơ  $\text{La(4OHCin)}_3$  vào quá trình hình thành lớp màng bảo vệ. Với mẫu không ức chế, phổ C 1s cho thấy các tín hiệu C–C tại  $\sim 284,2 \text{ eV}$  và C–Cu  $\sim 284,9 \text{ eV}$ , đặc trưng cho các liên kết trên ranh giới hạt của hợp kim. Trong khi đó, với sự xuất hiện của  $\text{La(4OHCin)}_3$ , phổ C 1s xuất hiện thêm tín hiệu C=O tại  $\sim 286 \text{ eV}$ , tương ứng với nhóm carboxylate cấu trúc hữu cơ của  $\text{La(4OHCin)}_3$ . Cường độ mạnh của tín hiệu carboxylate khẳng định phân tử cinnamate đã hấp phụ và tham gia phối trí trực tiếp lên bề mặt Cu. Phổ hẹp La 3d cho thấy các tín hiệu của nguyên tố lanthanum đặc

trung  $\text{La}_2\text{O}_3$ , La–Cu trong dạng composite  $\text{LaCuO}_x$  trong lớp bảo vệ và La–Cl hình thành do sự phân ly một phần của  $\text{La}(\text{4OHCin})_3$ .



**Hình 4.10.** Kết quả XPS của bề mặt SS304 sau 24 giờ ăn mòn

Theo kết quả của Seter và cộng sự [116], sự phân ly của  $\text{La}(\text{4OHCin})_3$  phụ thuộc mạnh vào pH: ở pH thấp, dạng chủ yếu là  $[\text{LaCl}_4]^-$  và các ion tự do; ở pH trung tính và kiềm, các phức hữu cơ như  $[\text{LaL}_3\text{Cl}]^-$  và  $[\text{LaL}_3]^-$  (với  $\text{L} = \text{4OHCin}$ ) trở nên ưu thế và dễ dàng hấp phụ lên bề mặt kim loại. Trong thí nghiệm này (pH ~7), sự xuất hiện đồng thời của  $\text{La}_2\text{O}_3$ , La–Cu composite và LaCl phù hợp với cơ chế:  $\text{La}^{3+}$  tham gia trực tiếp vào sự ổn định hóa lớp oxide đồng bằng cách tạo composite khi xen phủ với các oxide đồng, đồng thời các dạng phân ly sẽ tiêu thụ các ion chloride, làm giảm thiểu đáng kể ăn mòn điểm. Ngoài ra, ngoài các tín hiệu đặc trưng về các sản phẩm chloride từ tín hiệu  $\text{Cl}_{2p_{1/2}}$  và  $\text{Cl}_{2p_{3/2}}$ , còn xuất hiện tín hiệu tại ~198,0 eV tương thích với tín hiệu La–Cl trong phổ La 3d. Như vậy, kết quả XPS của điện cực Cu cho thấy thành phần của  $\text{La}(\text{4OHCin})_3$  tạo lớp composite bền trên bề mặt các điện cực.

Kết quả XPS của điện cực SS304 được trình bày trong Hình 4.10, phổ tổng cho thấy Fe 2p ( $\sim 711$  eV), Cr 2p ( $\sim 576$  eV), O 1s ( $\sim 531$  eV) và C 1s ( $\sim 285$  eV). Ngoài ra, ở mẫu có chứa chất ức chế, xuất hiện thêm tín hiệu La 3d ( $\sim 835$  eV và  $\sim 852$  eV) và Cl 2p ( $\sim 198$  eV). Phân tích phổ hẹp Fe 2p của SS304 không bị ức chế cho thấy các đỉnh tại  $\sim 711$  eV (Fe 2p<sub>3/2</sub>) và  $\sim 724$  eV (Fe 2p<sub>1/2</sub>), kèm theo các vùng nhiễu đặc trưng của nguyên tố Fe [117]. Các tín hiệu này khẳng định có sự tồn tại đồng thời nhiều sản phẩm chứa sắt trên bề mặt, bao gồm các sản phẩm Fe(III), bao gồm Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeOOH, cũng như các sản phẩm Fe(II) như FeO/Fe(OH)<sub>2</sub>. Tuy nhiên, bề mặt vẫn giữ được trạng thái Fe<sup>0</sup> ( $\sim 706,5$  eV) cho thấy bề mặt của SS304 được bảo vệ. Đáng chú ý hơn, phổ Fe 2p của SS304 khi có mặt La(4OHCin)<sub>3</sub> có cường độ thấp và các đỉnh hiện ra không rõ ràng, cho thấy bề mặt ức chế bị bao phủ đáng kể bởi lớp bảo vệ. Phổ Cr 2p ghi nhận các đỉnh của Cr 2p<sub>3/2</sub> tại  $\sim 576$  eV và Cr 2p<sub>1/2</sub> tại  $\sim 586,5$  eV đặc trưng cho Cr(III) oxide/hydroxide trong mẫu không chứa La(4OHCin)<sub>3</sub> và ngược lại. Đặc tính hấp phụ của La(4OHCin)<sub>3</sub> đã làm giảm thiểu ăn mòn nhờ lớp thụ động của các chromium oxide sang lớp phủ hữu cơ bảo vệ bề mặt vật liệu khỏi môi trường xâm thực. Kết hợp với kết quả EDS, nguyên tố Cr xuất hiện dày đặc trên bề mặt chứng tỏ hầu hết các nguyên tố Cr chưa đạt trạng thái thụ động ở điều kiện thường và hoạt hoá tính chất này khi lớp phủ hữu cơ bị phá huỷ như mô tả trong Phụ lục 10.

Phổ của mẫu không ức chế bao gồm các tín hiệu đặc trưng như O<sup>2-</sup> trong chromium oxide ( $\sim 529,3$  eV), oxide kim loại ( $\sim 530,5$  eV), OH<sup>-</sup> trong hydroxide ( $\sim 531,9$  eV) và oxygen trong nước hấp phụ ( $\sim 533,1$  eV). Các tín hiệu này phù hợp với sự thụ động hoá đặc trưng của SS304. Khi có mặt của La(4OHCin)<sub>3</sub>, phổ O 1s có sự thay đổi đáng kể. Hầu như không còn xuất hiện các tín hiệu oxide của chromium, thay vào đó là sự xuất hiện các liên kết O–C ( $\sim 530,9$  eV) với cường độ cao, minh chứng cho sự hấp phụ của phối tử cinnamate trên bề mặt SS304. Ngoài ra, các đỉnh –OH và H<sub>2</sub>O cho thấy sự tồn tại các hydroxide ngậm nước và –OH phenol từ La(4OHCin)<sub>3</sub> cũng tham gia đáng kể vào quá trình tạo màng. Một điểm đáng chú ý rằng, cường độ đỉnh O 1s giảm nhẹ, trong khi phổ C 1s tăng mạnh, cho thấy bề mặt mẫu ức chế tồn tại nhiều khung carbon hữu cơ mang các tâm ái điện tử, chứng tỏ bề mặt có tính kỵ nước khi bị ức chế bởi La(4OHCin)<sub>3</sub>. Trong khi, phổ C 1s của mẫu không ức chế cho thấy các

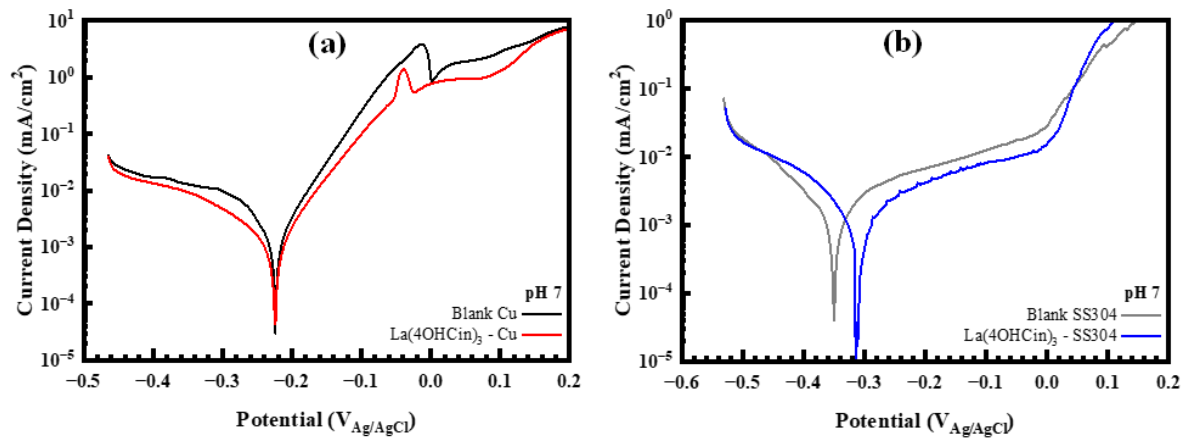
tín hiệu C–C ( $\sim 284,7$  eV), C–kim loại ( $\sim 286,9$  eV), C–O ( $\sim 288,4$  eV) liên quan đến carbon tạp hoặc carbide ferrous đặc trưng cho các pha có trong hợp kim SS304 và một số sản phẩm oxy hoá như  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  [118,119].

Mẫu có  $\text{La}(\text{4OHCin})_3$ , xuất hiện thêm đỉnh C=O ( $\sim 286,2$  eV) cùng sự tăng của đỉnh C–C khẳng định lại tín hiệu của lớp phủ hữu cơ cinnamate đã hấp phụ tại bề mặt SS304. Phổ La 3d biểu thị các tín hiệu tương tự trên bề mặt vật liệu Cu: (i) đỉnh  $\text{La}_2\text{O}_3$  ( $\sim 856$  và  $\sim 836$  eV), chứng minh sự hình thành các sản phẩm oxide/hydroxide La; (ii) đỉnh composite La–Me ( $\sim 854$  và  $\sim 839$  eV) phản ánh sự xen phủ dạng composite của oxide trong lớp bảo vệ, mặc dù không đặc trưng như trường hợp trên điện cực Cu; và (iii) đỉnh La–Cl ( $\sim 839$  eV), phù hợp với tín hiệu Cl 2p, thể hiện quá trình phân ly một phần của  $\text{La}(\text{4OHCin})_3$  trong môi trường pH  $\sim 7$ . Các kết quả phân tích đã chứng minh hiệu quả và làm sáng tỏ cơ chế ức chế ăn mòn của  $\text{La}(\text{4OHCin})_3$  trên hai điện cực Cu và SS304. Cơ chế ăn mòn của điện cực Cu chủ yếu diễn ra theo hướng hòa tan anode tại các vị trí khuyết tật bề mặt, tiếp đó tạo thành các phức chloride kém bền và dễ hòa tan, dẫn đến sự lan rộng của ăn mòn cục bộ. Khi có  $\text{La}(\text{4OHCin})_3$ , cơ chế này được ức chế nhờ sự hình thành lớp composite  $\text{LaCuO}_x$  và phức Cu–cinnamate ổn định đóng vai trò che phủ khuyết tật và hạn chế quá trình hòa tan kim loại. SS304 là vật liệu thụ động bằng cách tự oxy hoá các chromium tự do thành  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}(\text{OH})_3$ . Tuy nhiên, lớp thụ động này có thể bị phá vỡ do ion  $\text{Cl}^-$  tập trung cục bộ.

Tuy nhiên, khi ghép cặp với vật liệu Cu trong cặp galvanic hay trên thực tế khi ứng dụng chúng trong giữ các mảnh Cu khi chúng nối lại với nhau, với bản chất là cathode của cặp điện cực, tốc độ ăn mòn SS304 hạn chế trừ khi lớp thụ động bị phá hủy, cũng như pH cục bộ giảm tại vị trí ăn mòn lỗ mạnh gây ra hiện tượng đảo cực. Do đó, khi bổ sung  $\text{La}(\text{4OHCin})_3$ , phối tử cinnamate tạo phối trí bền với nguyên tử/ion, trong khi  $\text{La}^{3+}$  kết tủa  $\text{La}_2\text{O}_3$  trên bề mặt kể cả lớp nền chromium. Nhờ đó, lớp thụ động được củng cố và khuyết tật bề mặt được phủ kín, giúp SS304 duy trì trạng thái bảo vệ trong điều kiện thường. Qua đó cho thấy,  $\text{La}(\text{4OHCin})_3$  là chất ức chế hiệu quả cho cả Cu và SS304, với cơ chế đặc biệt trên SS304 có thể hạn chế sự đảo cực của điện cực này trong cặp galvanic.

#### 4.3. Đánh giá ức chế ăn mòn galvanic Cu-SS304

Hình 4.11 trình bày ảnh hưởng rõ rệt của  $\text{La(4OHCin)}_3$  đến ăn mòn galvanic của hai vật liệu trên. Trước hết, đối với điện cực Cu trong cặp galvanic (Hình 4.11(a)), kết quả phân cực sau 24 giờ ghép đôi trong dung dịch cho thấy sự thay đổi đáng kể về động học. Ở mẫu không ức chế, nhánh anode thể hiện trạng thái hoạt hóa mạnh: mật độ dòng tăng nhanh ngay sau thế cân bằng, đạt cực đại khoảng  $-0,05 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$  rồi giảm đột ngột, phản ánh quá trình hòa tan Cu vượt trội so với sự hình thành tạm thời của lớp sản phẩm  $\text{Cu}_2\text{O}$  hoặc phức  $\text{CuCl}^-$ . Khi có mặt  $\text{La(4OHCin)}_3$  ở nồng độ  $0,63 \text{ mM}$ , nhánh anode có xu thế tương tự trên điện cực Cu riêng rẽ sau điện thế hoạt động (trên  $-0,06 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$ ), mật độ dòng duy trì đến  $0,1 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$  rồi mới tăng, khẳng định lại hiệu quả ức chế ăn mòn qua cơ chế hình thành lớp composite oxide và phức hữu cơ trong lớp màng bảo vệ.



**Hình 4.11.** Đường cong PD của điện cực Cu (a) và SS304 (b) sau 24 giờ ghép đôi.

Mật độ dòng ăn mòn  $i_{\text{corr}}$  giảm mạnh từ  $4,01 \pm 0,88 \mu\text{A/cm}^2$  xuống  $0,91 \pm 0,32 \mu\text{A/cm}^2$  như tóm tắt trong Bảng 4.4, đồng thời hệ số Tafel  $\beta_a$  giảm, khẳng định tốc độ hòa tan anode bị kìm hãm. Nhánh cathode của cả hai mẫu đều duy trì hình dạng tương đồng, phản ánh phản ứng khử oxygen hòa tan là cơ chế chính. Tuy nhiên, sự giảm nhẹ mật độ dòng và độ dốc  $-\beta_c$  ở mẫu có ức chế cho thấy  $\text{La(4OHCin)}_3$  cũng hạn chế quá trình khử oxygen bằng cách che phủ các vị trí hoạt động, làm giảm khả năng khuếch tán oxygen đến bề mặt Cu. Một điểm đáng chú ý, hầu như không có chênh lệch  $E_{\text{corr}}$  giữa mẫu ức chế và không ức chế, qua đó cho thấy vai trò ức chế hỗn hợp đối với điện cực Cu.

Đối với SS304 (Hình 4.11(b)), các đường cong PD cho thấy khoảng chênh lệch  $E_{\text{corr}}$  nhưng đã giảm đáng kể so với trường hợp điện cực riêng lẻ, cho thấy khả năng bảo vệ cathode thay vì thuần anode của  $\text{La(4OHCin)}_3$ . Khi có  $\text{La(4OHCin)}_3$ , nhánh anode xuất hiện dốc kéo dài hơn ở vùng thế hơn 0  $V_{\text{Ag/AgCl}}$ , cho thấy độ bền điện hóa của lớp màng giàu cinnamate xen phủ lên bề mặt, kết hợp với sự củng cố lớp oxide nền. Hiệu quả này phản ánh trực tiếp qua giá trị  $i_{\text{corr}}$  giảm từ  $1,56 \pm 0,05 \mu\text{A/cm}^2$  còn  $0,91 \pm 0,32 \mu\text{A/cm}^2$ . Như vậy, kết quả PD cho thấy  $\text{La(4OHCin)}_3$  hoạt động như một chất ức chế hỗn hợp cho cả hai điện cực trong cặp galvanic. Cơ chế này giúp đồng thời giảm tốc độ hòa tan anode của Cu và duy trì trạng thái thụ động của SS304.

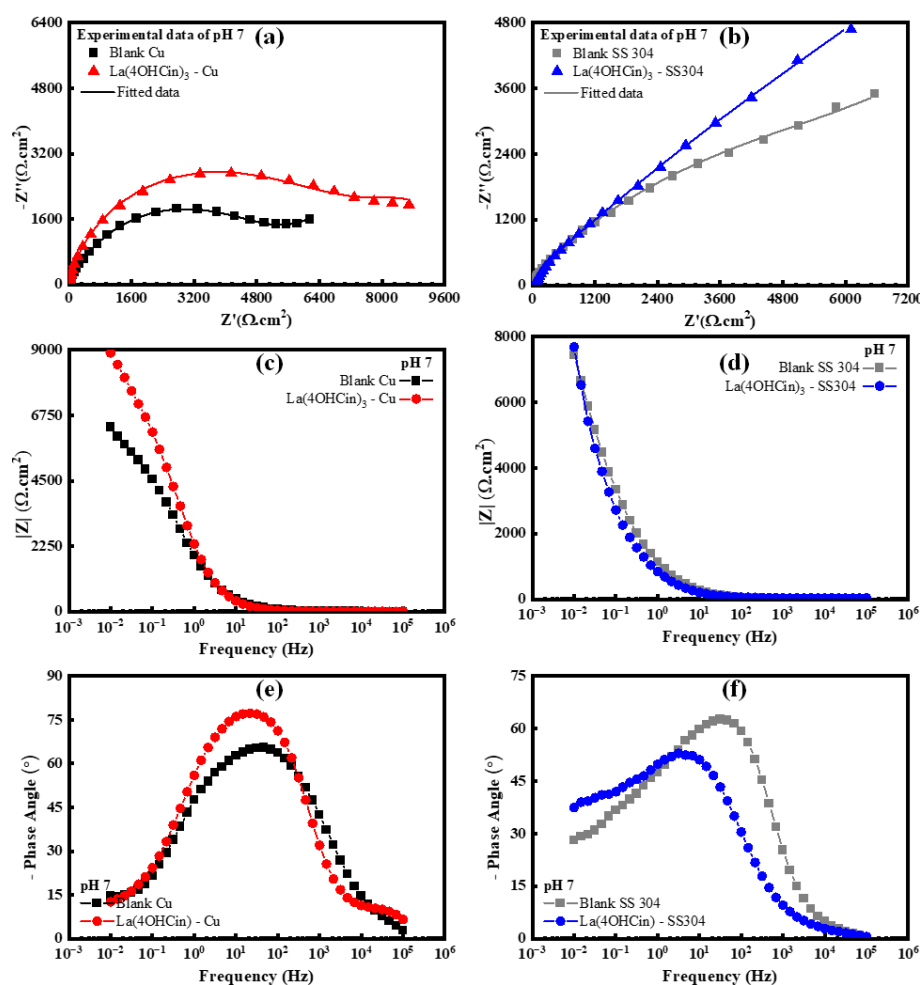
**Bảng 4.4.** Kết quả ngoại suy Tafel cho điện cực Cu và SS304 sau 24 giờ ghép đôi.

| Điều kiện |                       | $E_{\text{corr}}$<br>(mV <sub>Ag/AgCl</sub> ) | $i_{\text{corr}}$<br>( $\mu\text{A/cm}^2$ ) | $\beta_a$<br>(mV/dec) | $-\beta_c$<br>(mV/dec) | $\eta$<br>(%)    |
|-----------|-----------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------|-----------------------|------------------------|------------------|
| Cu        | 0                     | -224                                          | $4,01 \pm 0,88$                             | 110                   | 160                    | -                |
|           | $\text{La(4OHCin)}_3$ | -220                                          | $0,91 \pm 0,32$                             | 87                    | 122                    | $77,31 \pm 0,89$ |
| SS304     | 0                     | -353                                          | $1,56 \pm 0,05$                             | 92                    | 140                    | -                |
|           | $\text{La(4OHCin)}_3$ | -313                                          | $0,33 \pm 0,04$                             | 75                    | 132                    | $78,85 \pm 0,32$ |

Kết quả phân tích EIS sau 24 giờ ghép đôi của cặp điện cực Cu-SS304 trong điều kiện không chứa và chứa chất ức chế  $\text{La(4OHCin)}_3$  (Hình 4.12). Trên biểu đồ Nyquist (Hình 4.12(a và b)) của cả hai điện cực khi được bổ sung  $\text{La(4OHCin)}_3$ , bán kính vòng cung tăng lên đáng kể. Cụ thể, đối với điện cực Cu,  $R_{\text{total}}$  tăng từ  $3063 \pm 63 \Omega.\text{cm}^2$  lên  $9323 \pm 510 \Omega.\text{cm}^2$ . Sự cải thiện này được quy cho lớp sản phẩm giàu oxide đồng ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ) kết hợp với sự xen phủ của oxide lanthanum và phức chất Cu-cinnamate, tạo nên lớp màng bền và ổn định ở cả lớp chuyển điện tích và lớp màng thứ cấp.

Trong trường hợp SS304, mẫu ức chế có giá trị  $R_{\text{total}}$  đạt khoảng  $29537 \pm 4095 \Omega.\text{cm}^2$ , cao gấp 3 lần so với mẫu không chế ( $10025 \pm 22 \Omega.\text{cm}^2$ ). Tuy nhiên, hiệu quả đóng góp của  $\text{La(4OHCin)}_3$  chủ yếu phân bố vào lớp chuyển điện tích, trong khi giá trị  $R_{\text{film}}$  giảm cho thấy cơ chế bảo vệ được chuyển từ lớp oxide tự sinh sang sự kết hợp giữa màng thụ động và lớp hữu cơ-vô cơ hấp phụ chứa cinnamate và lanthanum. Hiển nhiên, sự hấp phụ này là bất định hướng đến việc giảm  $R_{\text{film}}$  và giá trị đỉnh góc pha trong biểu đồ Bode (Hình 4.12(e và f)). Cụ thể, ở mẫu SS304 không ức chế, đỉnh

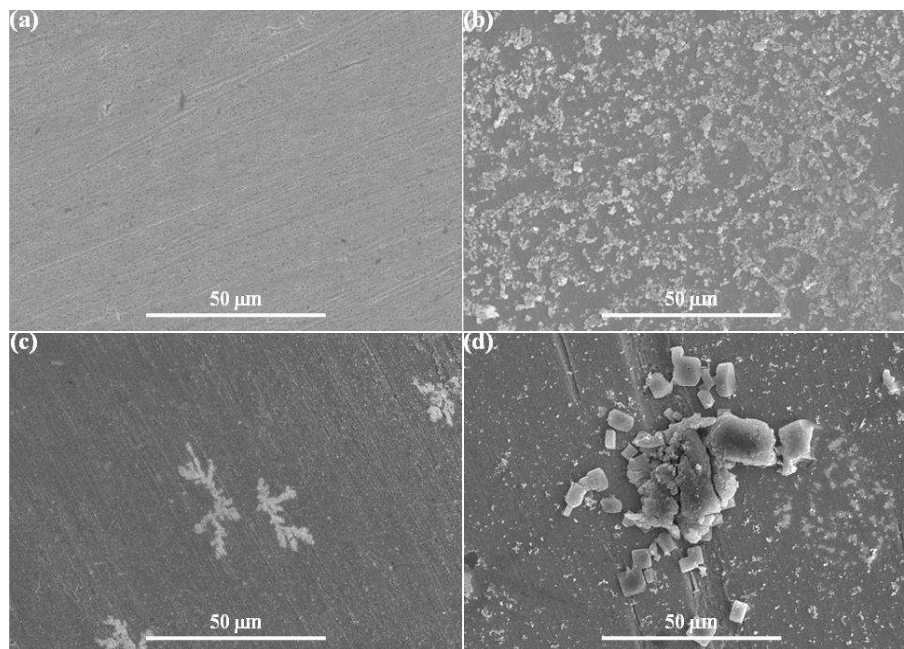
pha đạt  $-70^\circ$ , thể hiện tính dung kháng cao và bề mặt tương đối đồng nhất của lớp oxide tự nhiên. Ở mẫu SS304 ức chế bởi  $\text{La}(\text{4OHCin})_3$ , đỉnh pha giảm xuống còn  $-55^\circ$ , do sự hấp phụ bất định hướng của các phối tử cinnamate, dẫn đến bề mặt gồ ghề hơn và kém đồng nhất. Đối với điện cực Cu, ở mẫu không ức chế, góc pha cực đại đạt khoảng  $-65^\circ$  và được mở rộng khi thêm  $\text{La}(\text{4OHCin})_3$  vào dung dịch ở vùng tần số 1 Hz, phản ánh bề mặt xốp, dễ bị ion  $\text{Cl}^-$  tấn công. Khi có  $\text{La}(\text{4OHCin})_3$ , góc pha tại  $\sim 10^2$  Hz, chỉ ra sự hấp phụ đa lớp và tính điện môi được củng cố.



**Hình 4.12.** Kết quả EIS của Cu và SS304 sau 24 giờ ghép đôi, gồm: (a, b) biểu đồ Nyquist của Cu và SS304, (c, d) biểu đồ Bode về  $|Z|$  và (e, f) góc pha của từng điện cực.

Hình 4.13 trình bày ảnh SEM của Cu và SS304 sau 24 giờ ghép đôi trong điều kiện có và không có  $\text{La}(\text{4OHCin})_3$ . Đối với mẫu Cu trong Hình 4.13(a), bề mặt của mẫu không bị ăn mòn nhiều do sự hình thành của lớp oxide đồng tự nhiên trên bề mặt,

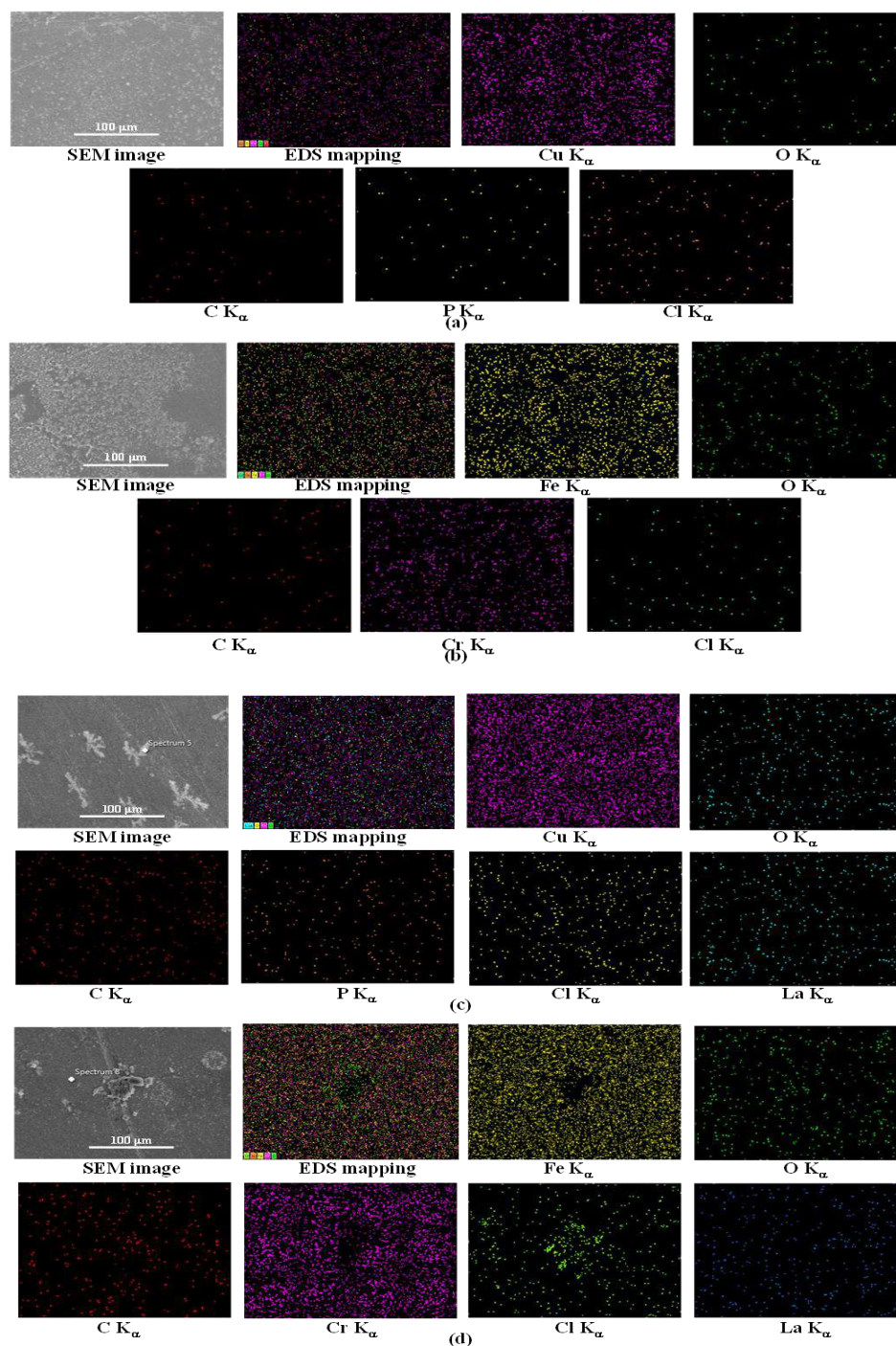
đóng vai trò như một lớp thụ động tạm thời, giúp hạn chế quá trình ăn mòn trong môi trường NaCl trung tính. Kết quả phổ tán xạ tia X (EDS) trình bày ở Hình 4.14(a) thể hiện phân bố các nguyên tố Cu, O, C, P và Cl sau 24 giờ ngâm trong dung dịch NaCl.



**Hình 4.13.** Ảnh SEM của bề mặt (a) Cu, (b) SS304, (c) Cu -  $\text{La(4OHCin)}_3$ , (d) SS304 -  $\text{La(4OHCin)}_3$  sau 24 giờ ghép đôi.

Trong đó, các thành phần nguyên tố như O, C và P phân bố rải rác trên bề mặt của Cu, phản ánh một số dấu hiệu liên quan đến quá trình tương tác với môi trường, nguyên tố gốc của hợp kim. Hơn hết, các vùng còn lại phản ánh sự tạo thành các oxide và phức chloride của Cu sau 24 giờ ăn mòn với cơ chế tương tự trong trường hợp điện cực riêng lẻ. Đối với SS304 trong Hình 4.13(b), ảnh SEM cho thấy sự hình thành của các sản phẩm kết tinh trên bề mặt của hợp kim. Những tinh thể này thường là các sản phẩm thứ cấp như oxide, hydroxide hoặc muối kim loại và chúng thường xuất hiện tại các vị trí mà màng thụ động bị phá vỡ hoặc không đồng nhất. Sự xuất hiện của sản phẩm kết tinh cho thấy ăn mòn diễn ra không đồng đều mà có xu hướng ăn mòn tập trung, đặc trưng cho việc phá hủy cục bộ. Nếu lớp oxide tự nhiên của SS304 đủ bền thì các sản phẩm kết tinh khó có thể được ghi nhận. Kết quả phân tích EDS (Hình 4.14(b)) cũng chứng minh sự hình thành của các sản phẩm này chủ yếu đến từ sản phẩm có trong hợp kim như các nguyên tố chính là Fe và Cr, cùng với O

và Cl. Khi có sự hiện diện của  $\text{La(4OHCl)}_3$  trong dung dịch ăn mòn, bề mặt Cu (Hình 4.13(c)) trở nên nhám hơn và một số vị trí xuất hiện tinh thể dạng dendrite, có thể là các sản phẩm ăn mòn có cấu trúc phức tạp hoặc giữa chất ức chế và bề mặt mẫu.



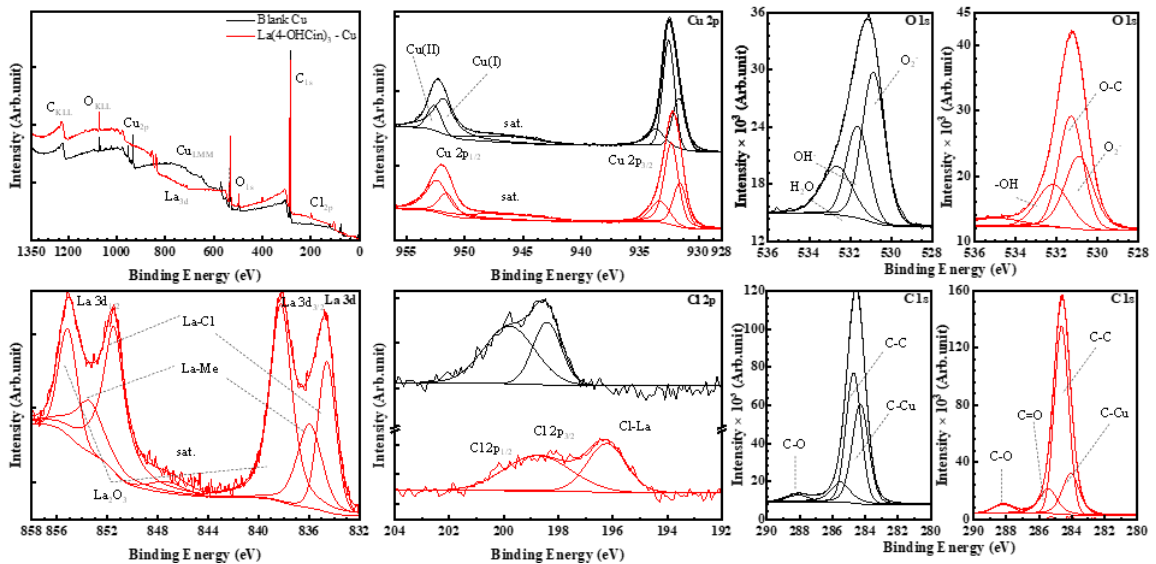
**Hình 4.14.** Ảnh SEM và kết quả EDS của điện cực Cu (a), SS304 (b), Cu -  $\text{La(4OHCl)}_3$  (c) và SS304 -  $\text{La(4OHCl)}_3$  (d) 24 giờ ghép đôi.

Sự xuất hiện của các tinh thể dạng dendrite thường liên quan đến quá trình kết tủa không đồng đều của sản phẩm oxy hóa hoặc kim loại và chất ức chế. Trong trường hợp này, các hợp chất chứa Cu, O và La đã hình thành tại các điểm hoạt hóa trên bề mặt thụ động, nơi phản ứng điện hóa diễn ra mạnh. Điều này được chứng minh rõ trong kết quả phân tích EDS (Hình 4.14(c)) khi cả Cu, O, La đều phân bố đồng đều trên toàn bộ bề mặt của mẫu. Sự xuất hiện đồng thời của C và O với cường độ cao phản ánh sự hấp phụ của gốc cinnamate. Sự tương tác này có thể liên quan đến việc tạo phức Cu–cinnamate, giúp ổn định các tâm hoạt động điện hóa và giảm tốc độ hòa tan Cu. Sự kết hợp giữa pha vô cơ oxide lanthanum xen phủ với các sản phẩm khác và phức cinnamate tạo nên lớp màng bảo vệ tổng thể toàn bộ điện cực Cu trong cặp galvanic. Đối với SS304 trong môi trường có  $\text{La(4OHCin)}_3$  (Hình 4.13(d)), bề mặt quan sát thấy vết kết tinh tại vị trí không hoàn hảo của hợp kim là do sự hình thành lớp phủ xốp hơn do sự kết tụ của sản phẩm từ  $\text{La(4OHCin)}_3$ . Kết quả EDS (Hình 4.14(d)) cho thấy sự phân bố Cl tập trung vào vị trí khuyết tật bề mặt và hoạt hoá quá trình ăn mòn cục bộ.

Với sự xuất hiện của nguyên tố La và sự tập trung cục bộ của C trong kết quả EDS (Hình 4.14(d)) đã minh chứng cho tác động của  $\text{La(4OHCin)}_3$  lên SS304 trong cặp galvanic tại các vị trí không hoàn hảo. Ngoài ra, sự hiện diện của La và O xuất hiện đồng đều hơn trên toàn bộ bề mặt SS304, minh chứng cho sự hình thành lớp màng lanthanum oxide. Sự có mặt của C đi kèm O trên nhiều khu vực bề mặt cho thấy sự hấp phụ hữu cơ của gốc cinnamate, từ đó gia tăng độ ổn định của lớp thụ động. Nhờ vậy, lớp thụ động không chỉ được bảo toàn mà còn được gia cố bởi tác dụng của chất ức chế. Một điểm đáng chú ý, trên cả điện cực Cu và SS304 đều xuất hiện lanthanum oxide (đặc trưng bảo vệ cathode) và của phức hữu cơ cinnamate (đặc trưng cho bảo vệ anode), minh chứng cho sự đảo cực do pH cục bộ suy giảm đột ngột tại các vị trí không hoàn hảo, nơi hoạt hoá quá trình ăn mòn. Như vậy, kết quả SEM/EDS chứng minh  $\text{La(4OHCin)}_3$  là một chất ức chế ăn mòn hiệu quả cho cả hai điện cực Cu và SS304 trong cặp galvanic Cu-SS304. Thành phần chất ức chế hình thành trên cả hai điện cực, đảm bảo ngăn ngừa hiện tượng đảo cực do sự khiếm khuyết của lớp thụ

động trên bề mặt SS304, góp phần bảo vệ tổng thể cặp galvanic trong dung dịch điện ly.

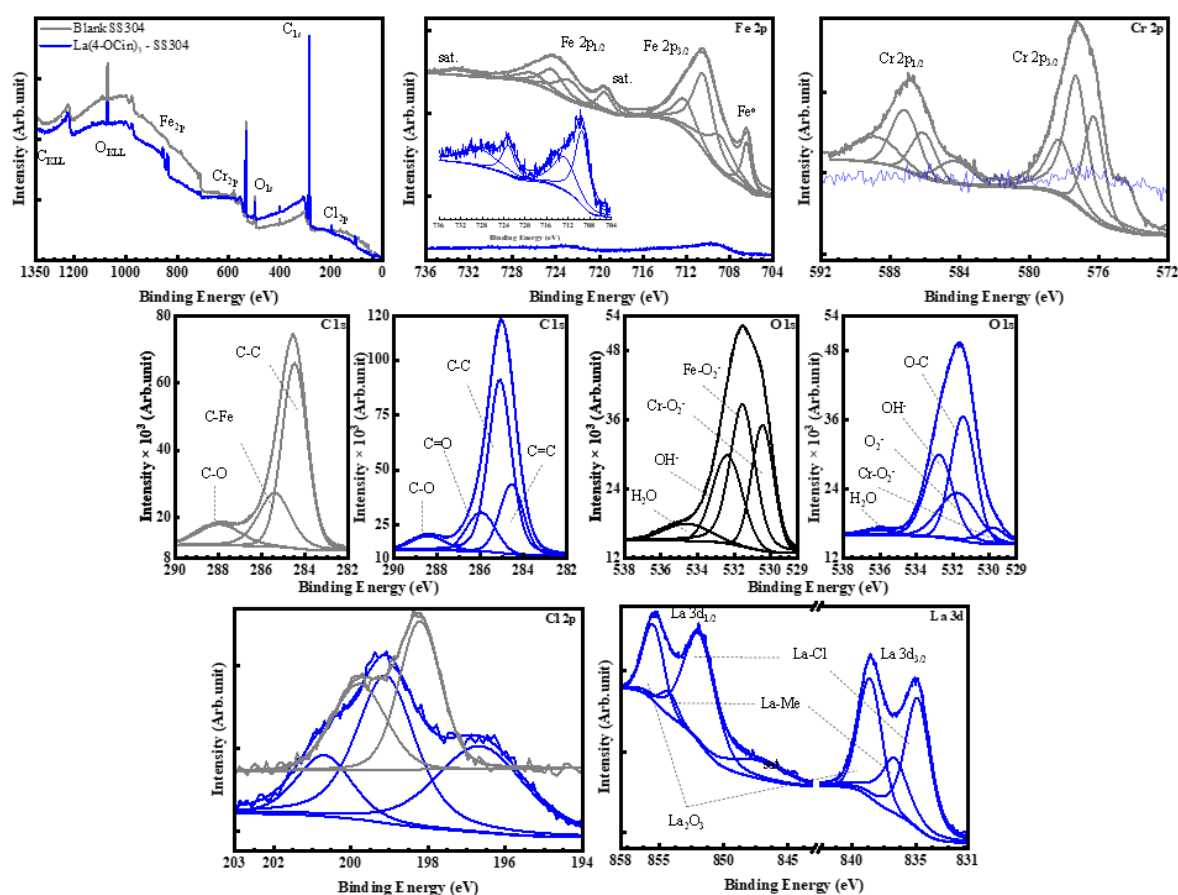
Hình 4.15 cung cấp phổ XPS tổng sau 24 giờ ghép đôi và xác nhận sự có mặt của các nguyên tố chính gồm Cu, O, C và Cl trên cả hai mẫu ức chế và không ức chế dựa trên các tín hiệu đặc trưng Cu  $2p_{3/2}$  tại ~933 eV, Cu  $2p_{1/2}$  tại ~953 eV, O 1s tại ~531 eV, C 1s tại ~284 eV và Cl 2p ~198 eV. Đáng chú ý, ở mẫu có chứa chất ức chế xuất hiện thêm tín hiệu La 3d tại ~835 và ~852 eV minh chứng hợp chất  $\text{La}(\text{4OHCin})_3$  đã tương tác và bám giữ lên bề mặt Cu. Phổ Cu 2p thể hiện rõ sự khác biệt giữa hai mẫu. Khi không có chất ức chế, tín hiệu Cu(I) ~951,9 eV (thuộc đỉnh Cu  $2p_{1/2}$ ) chiếm ưu thế so với Cu(II) tại 952,0 eV, phản ánh cơ chế ăn mòn tương tự như trường hợp điện cực riêng lẻ. Ngược lại, khi có  $\text{La}(\text{4OHCin})_3$ , tín hiệu Cu(II) vượt trội hơn, điều này cho thấy chất ức chế đã làm thay đổi cơ chế phản ứng anode, tăng cường trạng thái Cu(II) ổn định hơn. Thêm nữa, phổ O 1s của mẫu không ức chế cũng hiển thị các đỉnh oxide  $\text{O}^{2-}$  tại ~530,4 eV và hydroxide  $\text{OH}^-$  tại ~532,2 eV, phù hợp với các tín hiệu của Cu  $2p_{3/2}$ .



**Hình 4.15.** Kết quả XPS của điện cực Cu trong cặp galvanic Cu-SS304 sau 24 giờ ghép đôi.

Ở mẫu Cu chứa chất ức chế còn xuất hiện tín hiệu O–C tại ~531,1 eV, bằng chứng rõ ràng cho sự hiện diện nhóm carboxylate từ cinnamate. Ngoài ra, sự dịch chuyển năng lượng liên kết của đỉnh  $\text{O}^{2-}$  phản ánh sự tồn tại đồng thời của lanthanum oxide,

tương ứng với kết quả EDS. Ngoài ra, sự tăng nhẹ cường độ tín hiệu của  $\text{OH}^-$  cũng phản ánh đóng góp của nhóm phenolic trong quá trình ức chế ăn mòn Cu. Phổ C 1s của mẫu không ức chế chỉ thể hiện tín hiệu C–C tại  $\sim 285,9$  eV và C–Cu tại  $\sim 284,3$  eV, đặc trưng cho các biên hạt của vật liệu, thì ở mẫu có chất ức chế đã xuất hiện thêm các tín hiệu C=O tại  $\sim 285,7$  eV cùng sự tăng vượt trội về cường độ đỉnh C–C. Đây là dấu hiệu rõ ràng của quá trình hấp phụ và phối trí của cinnamate lên bề mặt Cu thông qua nhóm  $-\text{COO}^-$ , phù hợp với kết quả trên O 1s. Phổ La 3d thể hiện rõ sự xuất hiện của các tín hiệu tại  $\sim 837,4$  và  $834,5$  eV tương ứng với  $\text{La}_2\text{O}_3$ ; tín hiệu La–Cu trong  $\text{LaCuO}_x$  composite tại  $\sim 854,0$  và  $836,0$  eV; La–Cl tại  $851,9$  và  $834,2$  eV.



**Hình 4.16.** Kết quả XPS của điện cực Cu trong cặp galvanic Cu-SS304 sau 24 giờ ghép đôi.

Như vậy, các tín hiệu trên phổ XPS của Cu từ cặp Cu-SS304 ghép đôi có xu thế tương tự như trong trường hợp riêng rẽ do điện cực này có bản chất anode trong quá trình ăn mòn galvanic.  $\text{La(4OHCin)}_3$  tham gia vào quá trình ức chế ăn mòn của điện

cực Cu chủ yếu thông qua cơ chế tạo màng bảo vệ. Cụ thể, lớp màng này được hình thành nhờ sự đóng góp của pha composite  $\text{LaCuO}_x$ , tạo ra từ sự xen phủ giữa oxide lanthanum và các sản phẩm ăn mòn của Cu. Song song đó, gốc cinnamate với tâm acid tại nhóm carboxyl có khả năng phối trí với ion đồng (chủ yếu là  $\text{Cu(II)}$ ), từ đó tạo thành phức chất hữu cơ - kim loại và lắng đọng bền vững trên bề mặt. Sự kết hợp đồng thời của lớp phủ vô cơ  $\text{LaCuO}_x$ , phức cinnamate hữu cơ giúp giảm diện tích bề mặt hoạt động, hạn chế sự xâm nhập của ion  $\text{Cl}^-$  và ổn định các tâm phản ứng điện hóa, giảm thiểu đáng kể quá trình hòa tan cục bộ của điện cực Cu.

Phân tích XPS của điện cực SS304 trong cặp galvanic Cu – SS304 (Hình 4.16) sau 24 giờ ghép đôi cung cấp các thông tin quan trọng làm rõ đóng góp của  $\text{La(4OHCin)}_3$  đối với quá trình ăn mòn điện cực SS304. Trên phổ tổng ngoài các nguyên tố đặc trưng của nền thép không gỉ như Fe, Cr, O và C ở mẫu có chất ức chế còn xuất hiện thêm tín hiệu La 3d tại vùng  $\sim 835\text{--}852\text{ eV}$  cùng với sự biến đổi rõ rệt tại vùng Cl 2p ( $\sim 196\text{ eV}$ ) cho tín hiệu của  $[\text{LaL}_3\text{Cl}]^-$  và  $[\text{LaL}_3]^-$  do  $\text{La(4OHCin)}_3$  phân ly trong môi trường pH 7. Sự xuất hiện của La trên bề mặt chứng tỏ rằng  $\text{La(4OHCin)}_3$  đã tham gia vào lớp bảo vệ, thay đổi đáng kể thành phần hóa học tại bề mặt điện cực. Phổ Fe 2p của mẫu ức chế thể hiện rõ các đỉnh đặc trưng cho trạng thái Fe(III) ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe(OH)}_3$ ,  $\text{FeOOH}$ ), Fe(II) ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe(OH)}_2$ ) và tín hiệu  $\text{Fe}^0$ . Thêm nữa, phổ Cr 2p cũng chỉ ra bề mặt vẫn tồn tại các tín hiệu thụ động hoá đối với mẫu không ức chế với các Cr 2p<sub>3/2</sub> tại  $\sim 576,0\text{ eV}$  và Cr 2p<sub>1/2</sub> tại  $\sim 587,0\text{ eV}$  đặc trưng cho Cr(III) oxide/hydroxide ( $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr(OH)}_3$ ) và  $\text{Cr}^0$ . Ngược lại, tín hiệu phổ Fe 2p và Cr 2p của mẫu ức chế rất nhỏ, chứng tỏ bề mặt SS304 bị che phủ bởi lớp bảo vệ chứa các tác nhân khác do  $\text{La(4OHCin)}_3$ , làm tính chất điện cực SS304 trong cặp galvanic Cu – SS304 khi ghép đôi bị thay đổi, tương tự trường hợp điện cực riêng lẻ. Phổ O 1s cho thấy các đỉnh chính gồm  $\text{Fe-O}^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$  tại  $\sim 531,3$  và  $532,5\text{ eV}$ , đặc trưng bởi các sản phẩm ăn mòn tương ứng với phổ Fe 2p. Một đỉnh cho oxide chromium cũng được phát hiện tại  $530,2\text{ eV}$ , cho thấy sự thụ động hoá SS304 vẫn xảy ra.

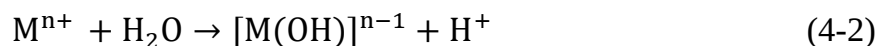
Đặc biệt, ở mẫu có  $\text{La(4OHCin)}_3$ , xuất hiện thêm tín hiệu O–C ở  $\sim 531,3\text{ eV}$  và đỉnh  $\text{O}^{2-}$  dịch chuyển nhẹ ở  $\sim 531,7\text{ eV}$ , minh chứng cho sự hấp phụ phối trí bền vững của nhóm carboxylate cinnamate trên bề mặt và sự xen phủ của lanthanum oxide.

Ngoài ra, phổ C 1s còn thể hiện các tín hiệu hữu cơ đặc trưng khi có mặt  $\text{La(4OHCin)}_3$  như C=C vòng thơm tại ~284,5 eV, liên kết C=O tại ~286,0 eV và C–O tại ~288,0 eV. Đặc biệt, liên kết C–C tăng mạnh tại 285,1 eV do chồng chập liên kết C–C của ranh giới pha và mạch carbon hữu cơ. Cuối cùng, phổ La 3d và Cl 2p cung cấp bằng chứng cho cơ chế phân ly và hấp phụ của chất ức chế. Các tín hiệu La  $3d_{5/2}$  và  $3d_{3/2}$  lần lượt ở ~835,0 và ~852,0 eV có thể quy kết cho  $\text{La}_2\text{O}_3$ , composite lanthanum oxide, sản phẩm ăn mòn và liên kết La–Cl.

Cặp galvanic Cu và SS304 khi ghép đôi dù tốc độ phản ứng không cao, nhưng dễ tạo nên một pin điện hóa, trong đó Cu đóng vai trò anode và bị hòa tan trong dung dịch nghiên cứu, trong khi SS304 trở thành cathode hỗ trợ cho quá trình khử  $\text{O}_2$  và khử  $\text{H}_2\text{O}$ . Sự chênh lệch thế điện cực thúc đẩy dòng galvanic, làm tăng tốc độ hòa tan của Cu, đồng thời gây ảnh hưởng cục bộ đến lớp thụ động của SS304 do dòng điện và sự tích tụ của các ion chloride tại mặt tiếp xúc. Kết quả làm bề mặt Cu hình thành lớp sản phẩm giàu Cu(I) oxide/chloride kém bền. Trong khi đó, điện cực SS304 được bảo vệ thông qua cơ chế thụ động hoá. Tuy nhiên, quá trình ăn mòn làm thay đổi pH cục bộ tại các vị trí xác định. Đầu tiên, xung quanh các khuyết tật, nơi có năng lượng bề mặt cao, phản ứng ăn mòn được hoạt hoá nhanh chóng theo phương trình (4-1):

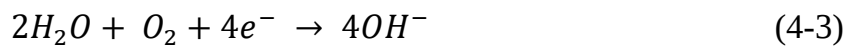


Trong môi trường trung tính, các cation dễ thuỷ phân thành phức hydroxo theo phương trình (4-2) [118]:



Khi đó, một phần cation thoát ra dung dịch tạo ăn mòn cục bộ. Tại vị trí này, pH cục bộ giảm mạnh do lượng proton sinh ra trong quá trình thuỷ phân phức hydroxo. Khi pH cục bộ giảm mạnh trên bề mặt SS304, lớp thụ động tại các vị trí này sẽ bị phá vỡ, gây ra hiện tượng đảo cực từ cathode trở thành anode tức thời. Tuy nhiên, các quá trình điện hóa ở trên đã ức chế bằng hợp chất  $\text{La(4OHCin)}_3$ , hiệu quả ức chế cao nhờ tận dụng thế mạnh của từng thành phần có trong  $\text{La(4OHCin)}_3$  như  $\text{La}^{3+}$  và  $4\text{OHCin}^-$  khi phân ly. Do đó, khi bổ sung  $\text{La(4OHCin)}_3$ , cơ chế ăn mòn galvanic được điều chỉnh đáng kể nhờ sự hình thành lớp bảo vệ chứa cả sản phẩm vô cơ - hữu cơ.

Ban đầu, khi Cu là điện cực anode, lượng cation  $\text{Cu}^+$  và  $\text{Cu}^{2+}$  tích lũy trên bề mặt do quá trình oxy hoá kim loại diễn ra. Khi đó, các phối tử cinnamate (vốn tích điện âm) can thiệp vào các vị trí tích điện này để hình thành phức cinnamate với cation. Liên kết phối trí được hình thành nhờ anion trên nhóm carboxylate ( $-\text{COO}^-$ ) tham gia cho - nhận với các orbital của cation Cu. Ngoài ra, nhóm hydroxyl cũng có thể tham gia quá trình này, tuy nhiên về mặt cấu trúc phân tử còn khá hạn chế, do nhóm này mang cặp electron bất định trong hệ liên hợp của vòng thơm. Do đó, phức cinnamate hữu cơ góp phần ức chế quá trình anode xảy ra trong cặp điện cực Cu-SS304 khi ghép đôi. Trở lại với điện cực SS304, đóng vai trò cathode tiêu thụ các electron từ anode sinh ra theo phương trình (4-3):



Trong điều kiện thụ động, sản phẩm của phản ứng cathode bao gồm các ion  $\text{OH}^-$ , góp phần làm kiềm hóa cục bộ và bền hóa lớp màng thụ động trên SS304. Đồng thời, sự có mặt của ion  $\text{La}^{3+}$  có thể tiêu thụ một phần  $\text{OH}^-$ , qua đó điều chỉnh cân bằng pH bề mặt. Tuy nhiên, trong thực tế, lớp thụ động tự nhiên của SS304 dễ bị suy yếu hoặc phá vỡ bởi nhiều tác nhân, điển hình là sự xâm nhập của các ion xâm thực như  $\text{Cl}^-$  trong dung dịch khảo sát, tác động của các khuyết tật bề mặt gây chênh lệch điện thế cục bộ. Khi lớp màng này bị phá vỡ, quá trình oxy hóa ưu tiên xảy ra tại các vùng có khuyết tật, mở đầu cho quá trình thủy phân hydroxo, acid hoá vì cấu trúc làm giảm độ bền của lớp thụ động.

Trong bối cảnh đó, anion cinnamate hấp phụ và hoạt động tương tự như trên bề mặt Cu, trong khi ion  $\text{La}^{3+}$  có xu hướng di chuyển và lắng đọng tại bề mặt Cu dưới dạng  $\text{La}_2\text{O}_3$ , đồng thời xen phủ vào sản phẩm ăn mòn ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ) để hình thành lớp composite  $\text{LaCuO}_x$ , điều này đã được chứng minh qua kết quả phân tích XPS. Quá trình này lặp lại nhiều lần, dẫn tới sự hiện diện đồng thời của cả lanthanum và phối tử cinnamate trên cả hai điện cực trong cặp galvanic khi ghép đôi trong dung dịch nghiên cứu, nhờ hiện tượng đảo cực xảy ra trong suốt quá trình ngâm. Sự hấp phụ bất định hướng của cinnamate tạo lớp màng không đồng nhất, trong khi trên bề mặt Cu có sự xen phủ giữa lớp composite oxide mỏng với lớp hữu cơ hấp phụ tạo nên cấu trúc khá đồng nhất. Sự phối hợp của nguyên tố đất hiếm và phối tử hữu cơ về tổng

thể góp phần ngăn ngừa hiện tượng đảo cực trên cặp vật liệu Cu-SS304, giúp duy trì tính bền vững lâu dài.

**Kết luận** – Nghiên cứu cho thấy việc lựa chọn thép không gỉ 304 (SS304) hay inox 304 làm tắc kê để giữ các mảnh đồng trên tường bê tông tại các công trình là khá khả thi. Kết quả đã kiểm chứng và cụ thể như sau:

- Trong môi trường pH thấp, điện cực SS304 trong cặp điện cực có xu hướng bị hoạt hóa mạnh, với tổng điện trở thấp, mật độ dòng ăn mòn cao và lớp sản phẩm kém bền. Có hiện tượng đảo cực tạm thời, khi SS304 đóng vai trò cathode trong điều kiện thụ động và chuyển sang vai trò anode khi màng bảo vệ bị phá hủy. Cụ thể tại pH 1,  $i_{corr}$  (đồng)  $< i_{corr}$  (SS304), trong khi đó ở pH cao hơn  $i_{corr}$  (đồng)  $> i_{corr}$  (SS304) và mật độ dòng ăn mòn của hai điện cực đều giảm khi pH tăng ( $8,30 \mu A/cm^2$  (pH 1)  $> 5,24 \mu A/cm^2$  (pH 4)  $> 4,01 \mu A/cm^2$  (pH 7)  $> 1,10 \mu A/cm^2$  (pH 10) đối với điện cực đồng và  $11,56 \mu A/cm^2$  (pH 1)  $> 4,25 \mu A/cm^2$  (pH 4)  $> 1,56 \mu A/cm^2$  (pH 7)  $> 0,51 \mu A/cm^2$  (pH 10) đối với điện cực SS304).
- Hợp chất lanthanum (III) 4-hydroxycinnamate ( $La(4OHCin)_3$ ) ức chế ăn mòn từng điện cực riêng lẻ và ăn mòn galvanic khi ghép đôi. Trong khi,  $La(4OHCin)_3$  thể hiện là một chất ức chế hỗn hợp đối với cả đồng và thép SS304 tại nồng độ 0,63 mM. Hiệu quả đạt  $75,16\% \pm 0,65$  và  $86,54\% \pm 0,32$  đối với đồng và thép 304. Qua đó cho thấy,  $La(4OHCin)_3$  là chất ức chế hiệu quả cho cả Cu và SS304.
- Khi bổ sung  $La(4OHCin)_3$ , cơ chế ăn mòn của cặp galvanic Cu – SS304 được điều chỉnh đáng kể nhờ sự hình thành lớp phủ từ vô cơ - hữu cơ trên hai điện cực. Sau khi ghép đôi, hiệu quả ức chế ăn mòn vẫn duy trì ở hiệu suất cao cho hai điện cực, cụ thể  $77,31\% \pm 0,89$  và  $78,85\% \pm 0,32$  cho đồng và thép. Sự phối hợp của nguyên tố đất hiếm và phối tử hữu cơ về tổng thể góp phần tạo lớp màng bảo vệ lên hai điện cực trong cặp galvanic, giúp duy trì tính bền vững lâu dài cho việc ghép nối hai vật liệu này trong ứng dụng thực tế.

## Chương 5. NGHIÊN CỨU PHỤ GIA CHỐNG ĂN MÒN BỀ MẶT HỢP KIM ĐỒNG

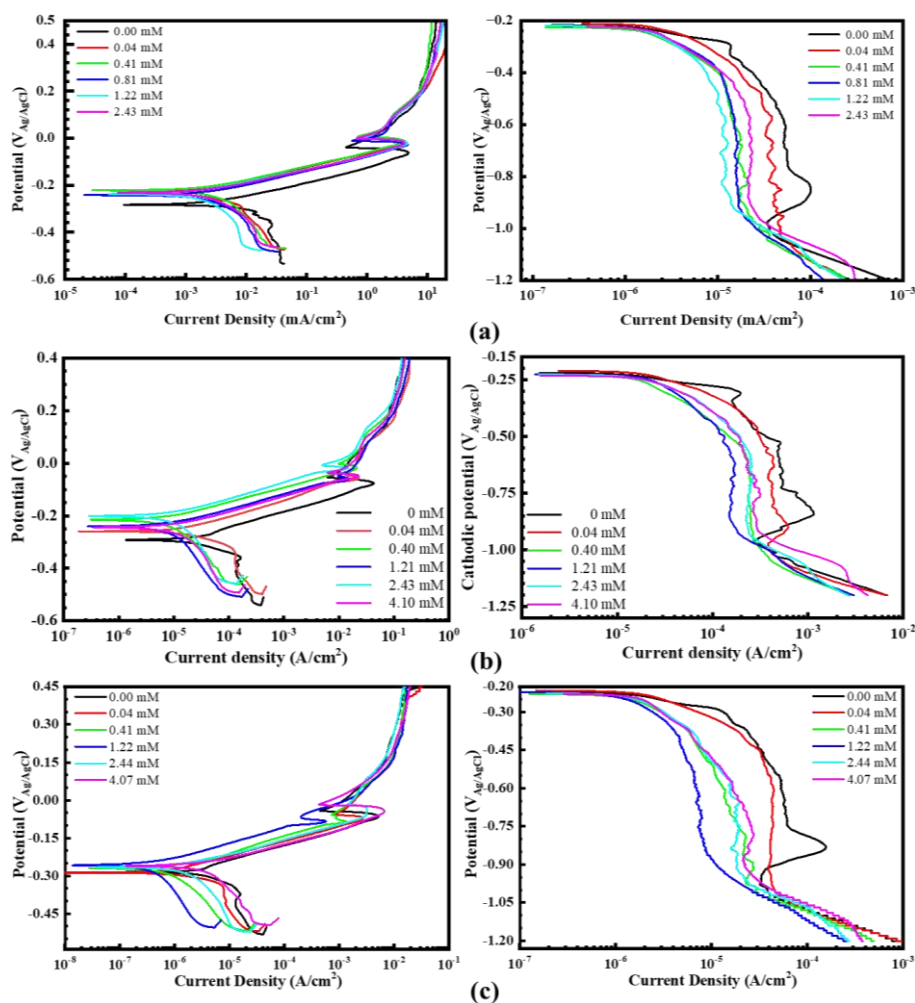
### 5.1. Phân tích điện hóa

Các quá trình phản ứng trên bề mặt hợp kim đồng được thể hiện thông qua nhánh anode và cathode của đồ thị phân cực (PD) trong Hình 5.1. Ở điều kiện không có chất ức chế,  $E_{\text{corr}}$  của ba hệ mẫu đều tập trung quanh mốc  $-0,2 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$ . Ngược lại, khi môi trường được thiết lập thêm các nồng độ chất ức chế khác nhau, đồ thị PD ghi nhận xu hướng dịch chuyển về phía điện thế dương của  $E_{\text{corr}}$ . Hiện tượng dịch chuyển này biểu thị sự suy giảm tốc độ ăn mòn, cho thấy hợp kim đồng đang chuyển dịch sang trạng thái bền vững và khó bị phá hủy hơn. Đối với các nhánh phân cực, hình dạng các nhánh có xu hướng như nhau bất kể có sự xuất hiện của  $\text{REMCl}_3$  hay không, chứng tỏ chất ức chế không thay đổi bản chất các quá trình điện hóa xảy ra trên bề mặt đồng. Điều này đồng nghĩa với việc là chúng tham gia trực tiếp vào các quá trình. Kết quả thu được là lớp màng bảo vệ với đa dạng các sản phẩm của đồng và REM, cũng như chloride, làm ổn định lớp màng và giảm quá trình hòa tan đồng.

Dựa vào sự thay đổi của các nhánh anode khi điện thế tăng lên, quá trình có thể chia làm ba vùng, gồm: hoạt động, thụ động và chuyển đổi tại khoảng điện thế từ  $-0,3$  đến  $0,4 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$ . Đầu tiên, vùng hoạt động của quá trình ăn mòn và khử đồng oxide diễn ra và thay đổi tùy từng chất ức chế, đây là một quá trình điện hóa tương đối phức tạp, do ảnh hưởng bởi quá trình vận chuyển khối lượng chiếm ưu thế. Về cơ bản, bề mặt của đồng trước tiên hình thành một lớp oxide tự nhiên, sau đó quá trình hòa tan từ đồng oxide thành các ion kim loại ( $\text{Cu}^{n+}$ ). Có thể thấy, mật độ dòng có xu hướng tăng khi điện thế tăng, phản ánh sự gia tăng tốc độ hòa tan đồng do có sự hấp phụ  $\text{Cl}^-$ , làm phá vỡ cấu trúc oxide và thúc đẩy quá trình hòa tan.



Mật độ dòng giảm do hình thành của lớp  $\text{CuCl}_2^-$ , bề mặt đồng xảy ra quá trình oxy hóa khử, tạo bề mặt tích điện dương, điều này làm cho bề mặt của đồng dương hơn. Quá trình này tạo ra một điện tích dương tương đối khiến nó thu hút các anion  $\text{Cl}^-$  từ trong môi trường điện ly thông qua tương tác tĩnh điện và khi điện thế đủ cao,  $\text{Cl}^-$  có thể phá vỡ cấu trúc bề mặt và tạo phức  $\text{CuCl}_2^-$ .



**Hình 5.1.** Kết quả PD và phân cực cathode của hợp kim đồng trong dung dịch 0,6 M NaCl chứa 0; 0,04; 0,41; 1,22; 2,44 và 4,07 mM: (a)  $\text{CeCl}_3$ , (b)  $\text{PrCl}_3$  và (c)  $\text{LaCl}_3$ .

Các phức chất này được biết đến là có độ ổn định cao, do đó chúng cũng góp phần vào việc giúp cho hợp kim đồng có thể hoạt động hiệu quả hơn trong môi trường ăn mòn (tức đồng được bảo vệ). Trong trường hợp có thêm  $\text{REMCl}_3$ , các ion  $\text{REM}^{3+}$  có thể tương tác tạo lớp oxide/hydroxide bền hoặc tương tác với phức chloride để tiếp tục tạo các sản phẩm bền hơn, bao gồm  $\text{Ce}\cdots\text{Cl-Cu}$ ,  $\text{Pr}\cdots\text{Cl-Cu}$  hay  $\text{La}\cdots\text{Cl-Cu}$ . Kết quả dẫn đến mật độ dòng điện giảm tạo vùng thụ động. Mặc dù vậy, ở điện thế khoảng 0  $\text{V}_{\text{Ag/AgCl}}$ , mật độ dòng bắt đầu tăng mạnh thúc đẩy quá trình hòa tan đồng diễn ra nhanh hơn khi điện thế tiếp tục tăng. Các tác nhân gây ra quá trình này có thể là (1)  $\text{O}_2$  hòa tan và các ion hydroxide trong dung dịch tham gia vào phản ứng oxy hóa đồng; (2)  $\text{Cl}^-$  hấp phụ lên trên bề mặt tiếp tục phá vỡ lớp oxide và thúc đẩy quá trình hòa tan.

Tuy nhiên, không phải tất cả các muối đất hiếm tại tất cả các nồng độ đều có hiệu quả bảo vệ như nhau. Ví dụ như, chất ức chế  $\text{CeCl}_3$  được đưa vào ở nồng độ 0,04 mM đã cho thấy khả năng ức chế các phản ứng diễn ra ở cả anode và cathode, điều có thể thấy rõ nhất là mật độ dòng ở cả hai nhánh đều giảm bất kể nồng độ nào. Trong khi đó,  $\text{PrCl}_3$  tại nồng độ thấp (0,04 mM) lại chỉ tác động đến quá trình oxy hóa tại anode mà không ảnh hưởng đến vùng cathode. Trong trường hợp nồng độ  $\text{LaCl}_3$  thấp nhất,  $i_{\text{anode}}$  và  $i_{\text{cathode}}$  thay đổi nhẹ nhưng không đáng kể do  $E_{\text{corr}}$  dịch chuyển về phía dương được ghi nhận. Mặc dù vậy, khi xét tổng thể, thì cả ba chất ức chế này đều làm  $E_{\text{corr}}$  của hợp kim thay đổi, với khoảng chênh lệch trong khoảng  $80 \div 100$  mV, điều này đồng nghĩa là  $\text{CeCl}_3$ ,  $\text{PrCl}_3$  và  $\text{LaCl}_3$  tương ứng với ức chế hỗn hợp.

Dựa vào những thay đổi mật độ dòng dưới tác động của điện thế áp vào, các quá trình khử gồm các giai đoạn khác nhau: quá trình khử ban đầu gần vùng OCP khoảng 0,20 đến -0,25  $V_{\text{Ag/AgCl}}$ , quá trình khử oxygen ( $\text{O}_2 + 4e^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{OH}^-$ ) được kiểm soát bởi quá trình trao đổi khối lượng hay khuếch tán (MTCOR) tại điện thế từ -0,25 tới gần -1,00  $V_{\text{Ag/AgCl}}$  và quá trình tạo khí hydrogen (HER:  $2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$ ) ở điện thế lớn hơn -1,00  $V_{\text{Ag/AgCl}}$ . Cụ thể, tại vùng tuyến tính gần OCP, hệ thống điện hóa gần như đạt trạng thái cân bằng, tương ứng với mật độ dòng cathode gần với giá trị  $E_{\text{corr}}$ , tức giai đoạn đầu của các phản ứng khử.

Tại vùng MTCOR, tốc độ của quá trình khử không còn chiếm ưu thế bởi nhiệt động phản ứng mà thay vào đó là giới hạn bởi quá trình khuếch tán các phân tử oxygen. Điều đó có nghĩa là oxygen phải khuếch tán đến bề mặt điện cực và các sản phẩm phản ứng như ion oxygen phải khuếch tán đi để nhường chỗ cho phản ứng tiếp theo. Như các kết quả được quan sát, mật độ dòng giới hạn ( $i_{\text{lim}}$ ) tại vùng này có xu hướng giảm khi  $\text{REMCl}_3$  được thêm vào trong môi trường, giá trị này có thể được xác định bởi phương trình Nerst-Fick:

$$i_{\text{lim}} = nFD \frac{C}{\delta} \quad (5-4)$$

Trong đó,  $n$ ,  $F$ ,  $D$  và  $\delta$  lần lượt thể hiện cho số điện tích trao đổi, hệ số khuếch tán của oxygen trong dung dịch, nồng độ khối của oxygen và độ dày của lớp khuếch tán. Cụ thể,  $i_{\text{lim}}$  và  $C$  có mối quan hệ nghịch đảo với  $\delta$ , có nghĩa là khi độ dày lớp khuếch

tán tăng lên dẫn đến giảm mật độ dòng giới hạn và nồng độ oxygen. Theo định luật khuếch tán Fick, khi lớp khuếch tán dày lên, sự chênh lệch nồng độ giữa bề mặt và dung dịch giảm, dẫn đến mật độ dòng điện thấp hơn. Ngược lại, khi lớp khuếch tán giảm, khoảng cách khuếch tán ngắn hơn, làm cho  $i_{lim}$  tăng. Điều này dẫn đến trạng thái hệ không ổn định, vì gradient nồng độ cao thúc đẩy việc vận chuyển oxygen nhanh hơn. Khi nồng độ chất ức chế tăng dần,  $i_{lim}$  có xu hướng giảm, cho thấy lớp khuếch tán tăng lên, cản trở quá trình khuếch tán oxygen. Cuối cùng, trong vùng điện thế cao hơn  $-1,00 \text{ V}_{Ag/AgCl}$ , hệ thống bắt đầu chuyển từ phản ứng ăn mòn do ORR sang HER, vì động học học phản ứng thay đổi với cơ chế chính là phản ứng khử của phân tử nước, thay vì sự tương tác của các ion chloride. Dựa vào Hình 5.1(a, b và c), có thể thấy rằng bất kể có chất ức chế hay không, động học phản ứng gây ra bởi HER đều diễn ra tại điện thế nhỏ hơn  $-1,00 \text{ V}_{Ag/AgCl}$ , nhận thấy rằng động học HER vẫn diễn ra mạnh giúp nó vượt qua rào cản năng lượng.  $REMCl_3$  có thể ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng, nhưng nếu điện thế thấp hơn ngưỡng giới hạn, thì quá trình khử nước vẫn xảy ra mạnh và quá trình tạo hydrogen vẫn tiếp tục diễn ra tại một điện thế nhất định.

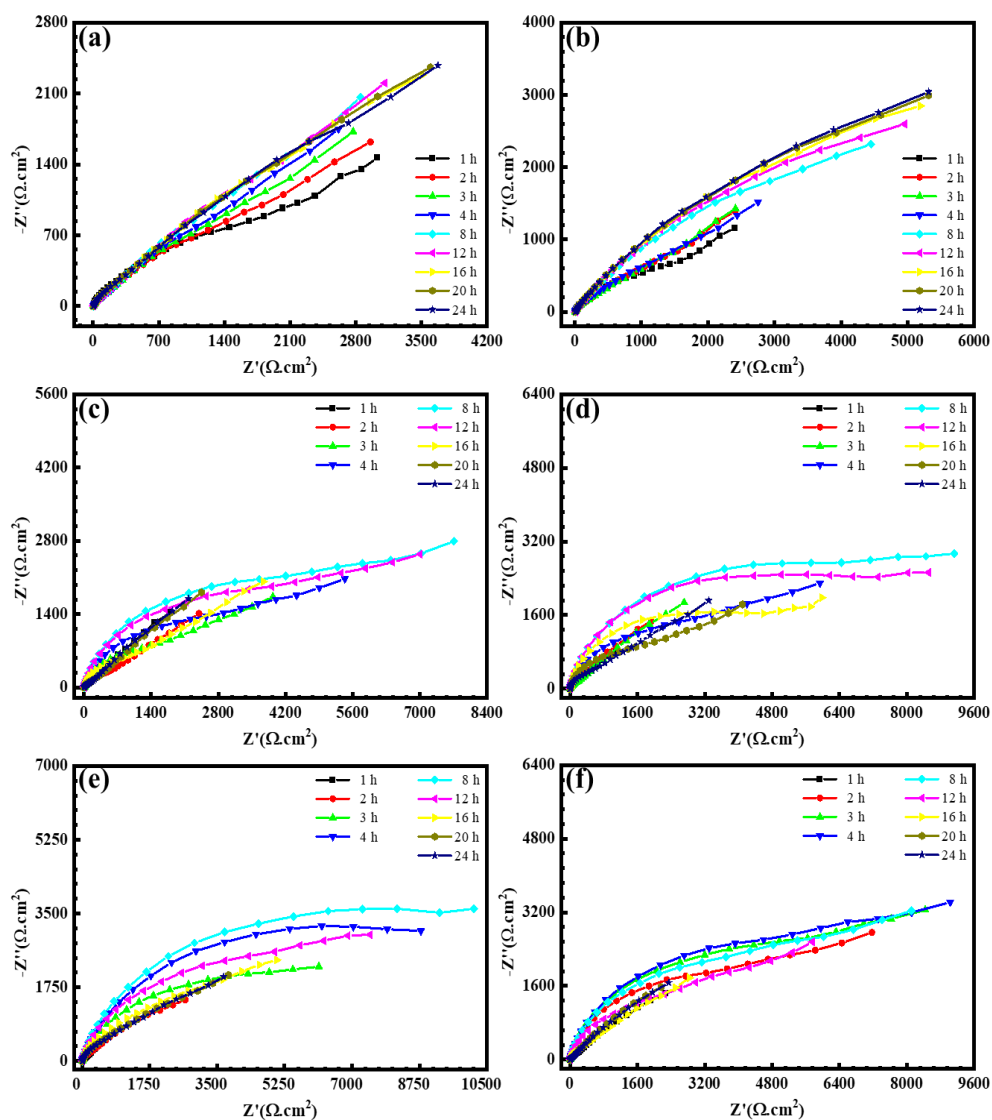
Thông số điện hóa bao gồm:  $i_{corr}$  và  $E_{corr}$  nơi phản ứng cân bằng và hằng số dốc Tafel của nhánh anode và cathode ( $\beta_a$  và  $-\beta_c$ ). Ngoài trừ  $i_{corr}$  và  $E_{corr}$ , sự thay đổi về động học phản ứng oxy hóa khử được phân tích dựa vào hệ số  $\beta_a$  và  $-\beta_c$ . Theo kết quả phân tích, sự biến thiên của  $\beta_a$  và  $\beta_c$  tương quan với nồng độ  $REMCl_3$ , có thể kết luận rằng cả ba loại đều có ảnh hưởng đến bề mặt đồng. Nồng độ chất ức chế cao có thể gây mất sự cân bằng của dung dịch điện ly, dẫn đến tăng tính ăn mòn do dư thừa ion chloride từ quá trình điện ly  $REMCl_3$  thành  $REM^{3+}$  và  $3Cl^-$ . Dựa vào các thông số thu được thì tốc độ ăn mòn và hiệu suất ức chế của muối đất hiếm được xác định theo phương trình (5-5 và 5-6), với kết quả được cung cấp trong Bảng 5.1.

$$\text{Hiệu suất ức chế} = \frac{i_{corr}^0 - i_{corr}}{i_{corr}^0} \times 100\% \quad (5-5)$$

$$\text{Tốc độ ăn mòn} = \frac{K \cdot i_{corr} \cdot EW}{\rho} \quad (5-6)$$

Trong đó,  $i_{corr}^0$  và  $i_{corr}$  là mật độ dòng ăn mòn khi không có chất ức chế và có chất ức chế, K là hằng số phụ thuộc vào đơn vị, EW là khối lượng tương đương của

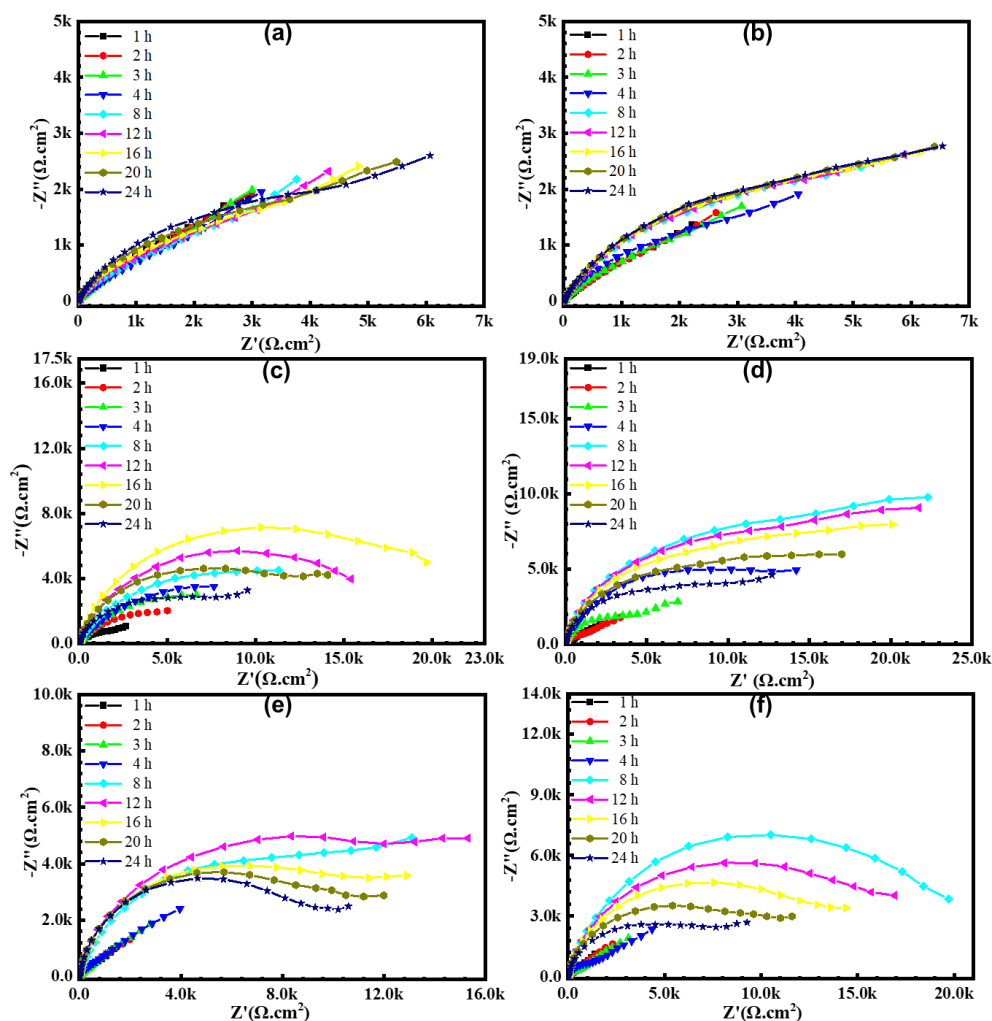
kim loại bị ăn mòn (g/mol). Như đã phân tích, hiệu suất ức chế của ba muối hiếm đều có xu hướng tăng khi nồng độ tăng từ 0 lên 1,2 mM và sau đó là giảm khi nồng độ tăng lên. Từ đó kết luận, hiệu suất ức chế ăn mòn của ba muối đất hiếm đối với đồng trong dung dịch muối NaCl 0,6 M lần lượt là:  $\text{LaCl}_3$  (94,61%) >  $\text{PrCl}_3$  (90,74%) >  $\text{CeCl}_3$  (76,16%) tại 1,2 mM.



**Hình 5.2.** Đồ thị Nyquist của điện cực đồng: (a) 0, (b) 0,04, (c) 0,41, (d) 1,22, (e) 2,44 và (f) 4,07 mM  $\text{CeCl}_3$ .

**Bảng 5.1.** Thông số  $E_{\text{corr}}$ ,  $i_{\text{corr}}$  và  $\beta$  thu được bằng phương pháp ngoại suy tuyến tính từ đường cong PD.

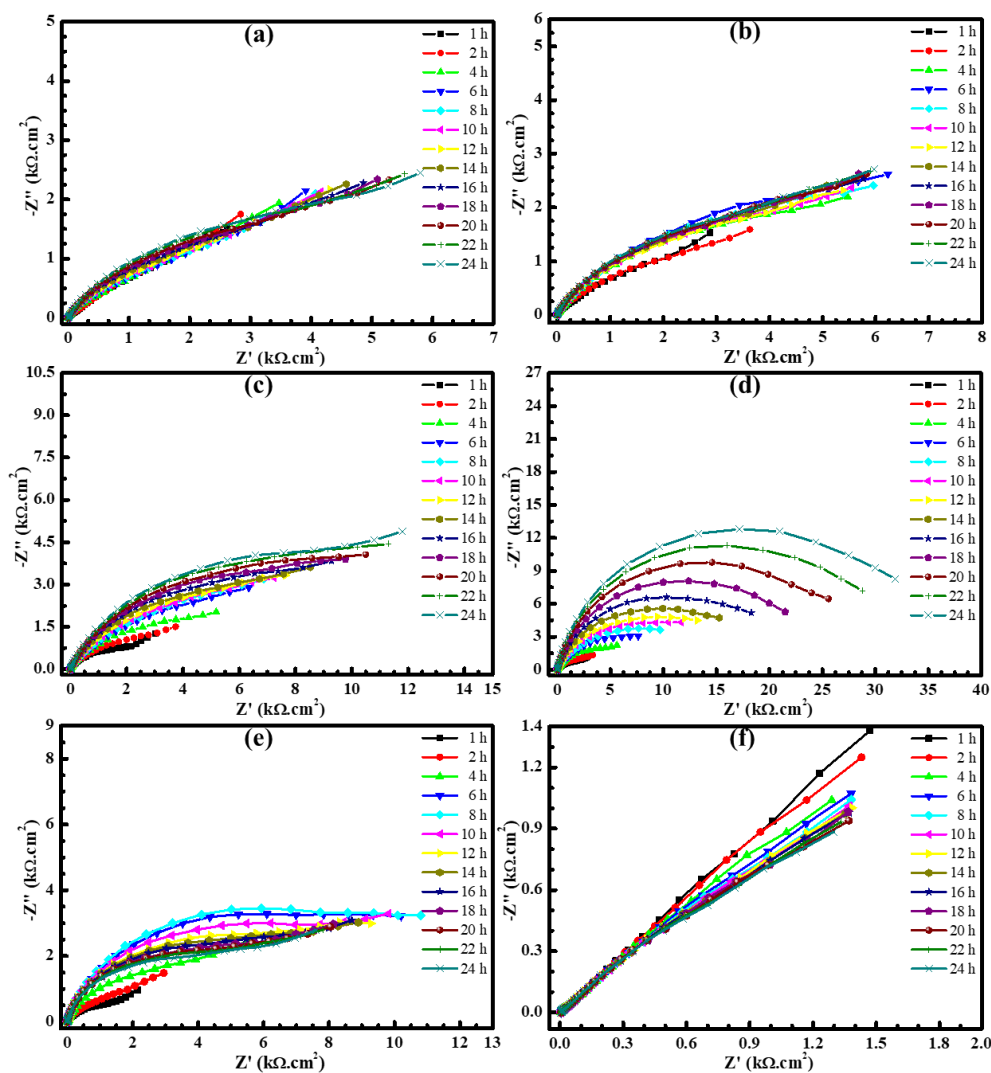
| Chất ức chế             | Nồng độ (mM) | $E_{\text{corr}}$ (mV <sub>Ag/AgCl</sub> ) | $i_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) | $\beta_a$ (mV/decade) | $-\beta_c$ (mV/decade) | $\eta$ (%)       | Tốc độ ăn mòn ( $\mu\text{m}/\text{yr}$ ) |
|-------------------------|--------------|--------------------------------------------|-------------------------------------------------|-----------------------|------------------------|------------------|-------------------------------------------|
|                         | 0,00         | -283                                       | $3,30 \pm 0,06$                                 | 64                    | 92                     | -                | 19,12                                     |
| <b>CeCl<sub>3</sub></b> | 0,04         | -231                                       | $1,38 \pm 0,04$                                 | 59                    | 71                     | $58,14 \pm 1,35$ | 8,01                                      |
|                         | 0,41         | -222                                       | $1,01 \pm 0,11$                                 | 43                    | 68                     | $69,35 \pm 3,50$ | 5,86                                      |
|                         | 0,81         | -242                                       | $0,87 \pm 0,01$                                 | 36                    | 54                     | $73,51 \pm 0,56$ | 5,07                                      |
|                         | 1,22         | -231                                       | $0,79 \pm 0,01$                                 | 30                    | 44                     | $76,16 \pm 0,49$ | 4,56                                      |
|                         | 2,43         | -232                                       | $1,03 \pm 0,05$                                 | 39                    | 60                     | $68,84 \pm 1,65$ | 5,96                                      |
|                         |              |                                            |                                                 |                       |                        |                  |                                           |
| <b>PrCl<sub>3</sub></b> | 0,04         | -260                                       | $1,78 \pm 0,03$                                 | 65                    | 101                    | $46,11 \pm 1,27$ | 10,32                                     |
|                         | 0,40         | -216                                       | $0,49 \pm 0,03$                                 | 63                    | 98                     | $85,11 \pm 0,82$ | 2,84                                      |
|                         | 1,21         | -241                                       | $0,31 \pm 0,08$                                 | 45                    | 78                     | $90,74 \pm 2,45$ | 1,80                                      |
|                         | 2,43         | -202                                       | $0,45 \pm 0,06$                                 | 51                    | 96                     | $86,36 \pm 1,84$ | 2,61                                      |
|                         | 4,10         | -246                                       | $0,88 \pm 0,17$                                 | 53                    | 93                     | $73,46 \pm 5,10$ | 5,10                                      |
| <b>LaCl<sub>3</sub></b> | 0,04         | -285                                       | $1,30 \pm 0,13$                                 | 64                    | 92                     | $60,47 \pm 4,15$ | 7,56                                      |
|                         | 0,41         | -265                                       | $0,48 \pm 0,06$                                 | 71                    | 81                     | $85,59 \pm 1,93$ | 2,76                                      |
|                         | 1,22         | -229                                       | $0,18 \pm 0,01$                                 | 39                    | 78                     | $94,61 \pm 0,15$ | 1,03                                      |
|                         | 2,44         | -267                                       | $1,07 \pm 0,02$                                 | 53                    | 115                    | $67,52 \pm 0,83$ | 6,21                                      |
|                         | 4,07         | -231                                       | $2,50 \pm 0,08$                                 | 74                    | 138                    | $24,09 \pm 2,75$ | 14,52                                     |
|                         |              |                                            |                                                 |                       |                        |                  |                                           |



**Hình 5.3.** Đồ thị Nyquist của điện cực đồng: (a) 0, (b) 0,04, (c) 0,40, (d) 1,21, (e) 2,43 và (f) 4,10 mM  $\text{PrCl}_3$ .

Biểu đồ Nyquist trong Hình 5.2-5.4 và biểu đồ Bode tại Phụ lục 11 ÷ 16 cho thấy vai trò quan trọng trong việc phân biệt giữa các quá trình điện hóa khác nhau diễn ra tại bề mặt tiếp xúc. Ở tần số thấp thể hiện cho quá trình diễn ra gần bề mặt,  $-Z''$  cũng có thể bị ảnh hưởng bởi  $Z_W$ , liên quan đến quá trình khuếch tán ion trong hệ điện cực. Khi biểu đồ Nyquist hiển thị đường thẳng nghiêng  $45^\circ$  ở vùng tần số thấp, điều đó cho thấy nhiều hạn chế trong quá trình vận chuyển ion thường xảy ra khi hệ thống gặp khó khăn trong việc khuếch tán các ion đến bề mặt phản ứng. Theo như biểu đồ, giá trị  $Z'$  và  $-Z''$  tại tần số thấp nhất của ba mẫu đồng, theo thời gian đều tăng dần. Điều này cho thấy khả năng chống lại ăn mòn của đồng tương đối tốt trong môi trường  $\text{NaCl}$  0,6 M trung tính, nhờ vào sự hình thành của lớp  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2$ , ... Một

điểm đáng chú ý là hình dạng của hình bán nguyệt trong trường hợp này tương tự nhau, có sự xuất hiện của  $Z_w$ , cho thấy là quá trình điện hóa bị chi phối bởi quá trình vận chuyển khối lượng như các phản ứng khử oxygen (ORR), tạo hydrogen (HER) và quá trình khuếch tán ion gần bề mặt điện cực.



**Hình 5.4.** Đồ thị Nyquist của điện cực đồng: (a) 0, (b) 0,04, (c) 0,41, (d) 1,22, (e) 2,44 và (f) 4,07 mM  $\text{LaCl}_3$ .

Khi giá trị  $Z'$  hay  $-Z''$  tăng theo thời gian, chứng tỏ rằng quá trình vận chuyển khối lượng (bao gồm khuếch tán ion) bị hạn chế dần và quá trình chuyển đổi điện tích diễn ra chậm lại do sự xuất hiện của lớp sản phẩm oxide/hydroxide/chloride kim loại. Hơn nữa, hình dạng của biểu đồ Nyquist trong cả hai trường hợp 0 và 0,04 mM chất ức chế đều tuân theo dạng khuếch tán bán trụ (semi-cylindrical diffusion pattern), thường

xuất hiện khi có sự chi phối đồng thời của quá trình khuếch tán, đặc biệt khi có sự hạn chế trong vận chuyển khối lượng và điện tích. Điều này một phần do ở 0,04 mM chỉ tác động một phần nhỏ đến quá trình điện hóa, có thể giảm nhẹ tốc độ phản ứng hoặc kiểm soát quá trình khuếch tán ion. Khi nồng độ của  $\text{CeCl}_3$ ,  $\text{PrCl}_3$  và  $\text{LaCl}_3$  tăng lên, hình dạng Nyquist bắt đầu thay đổi. Sau khoảng 8 cho đến 16 giờ, hình dạng Nyquist mới có sự thay đổi, phản ánh đặc tính trở kháng của hệ thay đổi.

Cụ thể là, đường cong Nyquist bắt đầu hình thành rõ nét hơn, mở rộng vòng hơn, tương ứng với sự hình thành, tính nguyên vẹn và độ che phủ của lớp màng có chứa các sản phẩm oxide/hydroxide và các phức chloride của đồng và REM. Giá trị  $Z'$  tại tần số thấp nhất của hệ gần như là gấp đôi so với trường hợp 0 và 0,04 mM chất ức chế. Sau khoảng thời gian này, lớp phủ trong các trường hợp đều có dấu hiệu xuống cấp, phản ánh qua việc suy giảm của đường cong Nyquist và giá trị  $Z'/-Z''$ , ngoại trừ trường hợp của  $\text{LaCl}_3$  tại nồng độ 1,2 mM. Kết quả EIS tiếp tục cho thấy ba chất ức chế hoạt động hiệu quả nhất tại nồng độ trong khoảng 1,2 mM, tương ứng với kết quả phân tích PD, với  $\text{LaCl}_3$  có khả năng bảo vệ hợp kim đồng khỏi ăn mòn tốt nhất trong môi trường nghiên cứu. Tuy nhiên, khi chất ức chế ở nồng độ 2,43 và 4,10 mM đều dẫn đến tăng mật độ dòng, giảm giá trị  $Z'$  và  $-Z''$  của hệ điện hóa. Hiện tượng này có thể gây ra bởi một số nguyên nhân như sau: Khi mà các muối đất hiếm được đưa vào trong dung dịch, chúng sẽ hòa tan và phân ly thành các ion mang điện tích dương ( $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$  và  $\text{La}^{3+}$ ) và các ion mang điện tích âm ( $\text{Cl}^-$ ).

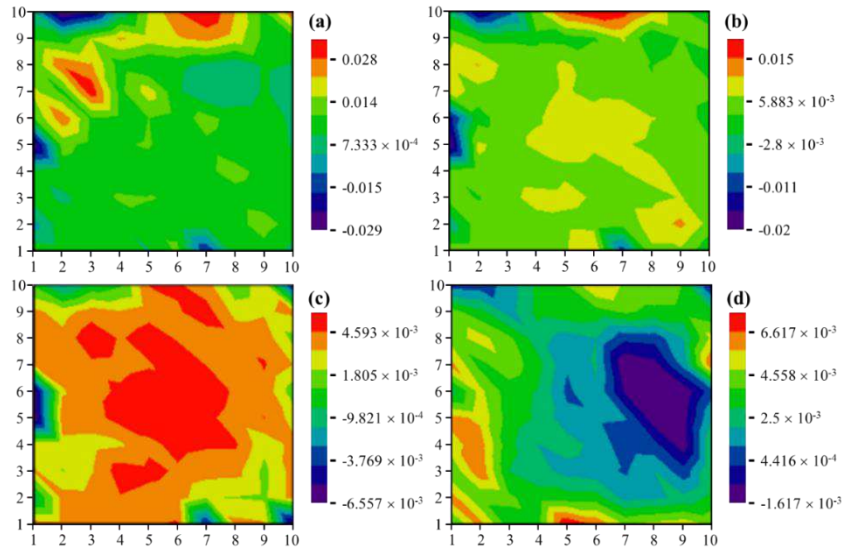
Để có một cái nhìn tổng quan về tính chất trở kháng của hệ điện hóa theo tần số, gồm biểu đồ Bode của trở kháng  $|Z|$  (Phụ lục 11, 13 và 15) và góc pha ( $^\circ$ ) (Phụ lục 12, 14 và 16). Đối với biểu đồ Bode của  $|Z|$ , trục tung biểu diễn logarit của trở kháng ( $|Z|$ ), giúp dễ dàng quan sát sự biến đổi của trở kháng theo tần số và trục hoành biểu diễn logarit của tần số, cho phép đánh giá sự phụ thuộc của hệ vào tần số hoạt động. Trong đó, giá trị trở kháng càng cao phản ánh sự cản trở dòng điện, hạn chế sự di chuyển của điện tích.

Quá trình này tạo ra lớp oxide của  $\text{Cu(II)}$  và  $\text{Cu(I)}$ , vốn có tính cách điện, làm giảm khả năng trao đổi điện tích. Khi thêm  $\text{REMCl}_3$  vào hệ, giá trị  $|Z|$  tăng mạnh trong khoảng 8 ÷ 16 giờ đầu, sau đó giảm nhẹ. Hiện tượng này phản ứng sự thay đổi trong

động học phản ứng oxy hóa khử và khả năng bảo vệ bề mặt điện cực. Tức là trong thời gian đầu, chất ức chế có thể tạo ra màng, làm hạn chế ăn mòn và trao đổi điện tích. Lớp này hoạt động như một rào cản, khiến cho các ion gây ăn mòn trong môi trường khó tiếp cận được bề mặt kim loại nền. Tại khoảng  $8 \div 16$  giờ đầu, chất ức chế có thể đạt trạng thái bão hòa, làm giảm tốc độ ăn mòn. Tuy nhiên, sau thời gian này, nếu lớp hấp phụ ổn định, giá trị  $|Z|$  có thể duy trì hoặc giảm nhẹ tùy thuộc vào sự phân rã của chất ức chế. Chỉ duy nhất trường hợp  $\text{LaCl}_3$  tại nồng độ 1,2 mM, giá trị vẫn tăng dần theo thời gian, đạt giá trị cao nhất hơn  $10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$  sau 24 giờ ngâm trong hệ ức chế. Tiếp tục, đối với biểu đồ góc pha, giá trị này sẽ cho phép đánh giá xu hướng hoạt động giống tụ điện lý tưởng hay là điện trở. Điều này thường được thể hiện bằng hình bán nguyệt hoàn hảo trong biểu đồ Nyquist. Ngược lại, nếu lớp phủ không đồng nhất hoặc có khuyết tật nhiều, nó có thể hoạt động như một điện trở, làm thay đổi góc pha. Trên thực tế, hầu hết các lớp phủ đều có khuyết tật nhỏ, dẫn đến hình bán nguyệt bị biến dạng trong biểu đồ Nyquist, thường được biểu diễn bằng hằng số pha không đổi (CPE).

Biểu đồ Bode của góc pha trong tất cả các trường hợp tương đối cao, gần  $-60^\circ$  đối với nồng độ  $0 \div 0,04$  mM tới  $-80^\circ$  đối với nồng độ cao hơn. Trong đó, góc pha gần  $-60^\circ$  cho thấy hệ vẫn có tính chất điện dung nhưng chưa đạt mức bảo vệ tốt, còn với góc pha tiến về  $-80^\circ$  ở nồng độ REM lý tưởng phản ánh sự cải thiện trong khả năng hạn chế quá trình ăn mòn. Một điều đáng chú ý là biểu đồ góc pha của các trường hợp tương đối phức tạp, có sự chồng đỉnh diễn ra và có thể được chia làm ba vùng, tương ứng với sự hình thành của lớp sản phẩm ở các vùng tần số khác nhau. Ở vùng tần số thấp (1), góc pha thường dưới  $-40^\circ$  và giảm theo thời gian, do sự hấp phụ của chất ức chế làm thay đổi động học vận chuyển ion. Quá trình vận chuyển đóng vai trò quan trọng trong việc đưa các ion và phân tử đến gần bề mặt điện cực để tham gia vào phản ứng điện hóa. Điều này có thể thấy rõ trong biểu đồ Nyquist, hình bán nguyệt lớn hơn phản ánh sự hạn chế trọng việc đưa chất phản ứng đến bề mặt điện cực. Vùng tần số trung bình (2), quá trình hấp phụ bị hạn chế, dẫn đến phức chất chloride ít hình thành hơn. Góc pha trong vùng này có xu hướng tăng, phản ánh sự tác động của chất ức chế lên động học phản ứng.

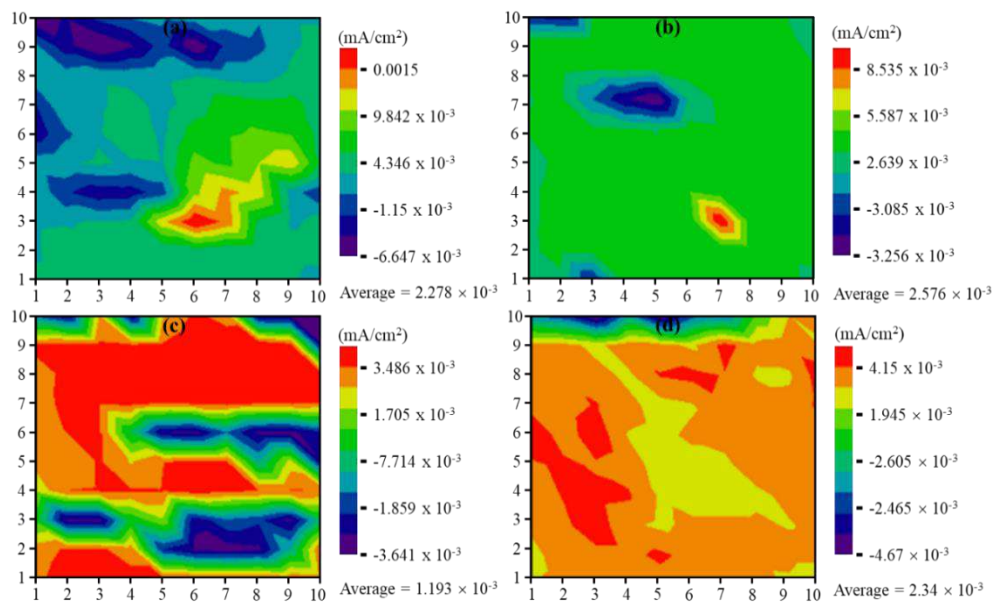
Tương tự ở vùng tần số cao (3), sự hình thành của các sản phẩm oxide/hydroxide được kiểm soát tốt hơn, giúp hạn chế ăn mòn. Kết quả là, góc pha tăng cao nhất gần  $-80^\circ$  sau 24 giờ ngâm khi có  $\text{REMCl}_3$ . Điều đáng chú ý, góc pha tại vùng (2) dưới  $50^\circ$ , ngụ ý cho sự xuất hiện của các lỗ trống giữa các lớp sản phẩm, có thể gây ra bởi sự hòa tan của các sản phẩm hoặc do quá trình tạo khí hydrogen, làm cản trở việc tạo lớp bảo vệ toàn vẹn.



**Hình 5.5.** Phân bố  $i_{\text{galvanic}}$  trên bề mặt WBE đồng: (a) 0, (b) 0,04, (c) 0,41 và (d) 1,22 mM  $\text{CeCl}_3$  (1-10 thứ tự các dây đồng trong điện cực).

Kỹ thuật WBE dùng để đánh giá ăn mòn cục bộ và hiệu quả bảo vệ ăn mòn cục bộ của lớp phủ bằng cách bơm lần lượt 0,4; 0,41 và 1,2 mM chất phụ gia vào trong dung dịch NaCl ban đầu cứ sau mỗi 8 giờ. Kết quả phân tích dựa trên sự phân bố mật độ dòng galvanic được chỉ ra trong Hình 5.5-5.7. Trong hệ không có chất ức chế, vị trí anode (tức nơi xảy ra ăn mòn) chiếm thiểu số, nhưng lại có mật độ dòng galvanic đạt giá trị lớn nhất. Điều này phản ánh sự phân bố không đồng đều của quá trình ăn mòn trên bề mặt điện cực hợp kim đồng trong môi trường muối NaCl 0,6 M. Trong đó, mật độ dòng galvanic có xu hướng giảm dần từ vị trí trung tâm phản ứng ăn mòn trải ra ngoài, phản ánh vùng lan rộng ăn mòn. Hiện tượng có thể được giải thích thông qua lý thuyết khuếch tán và di chuyển dòng ion tại mặt tiếp xúc. Khi quá trình ăn mòn diễn ra, các ion kim loại hòa tan vào dung dịch, nhưng tốc độ khuếch tán của chúng giảm dần khi đi xa khỏi vùng trung tâm, dẫn đến mật độ dòng giảm.

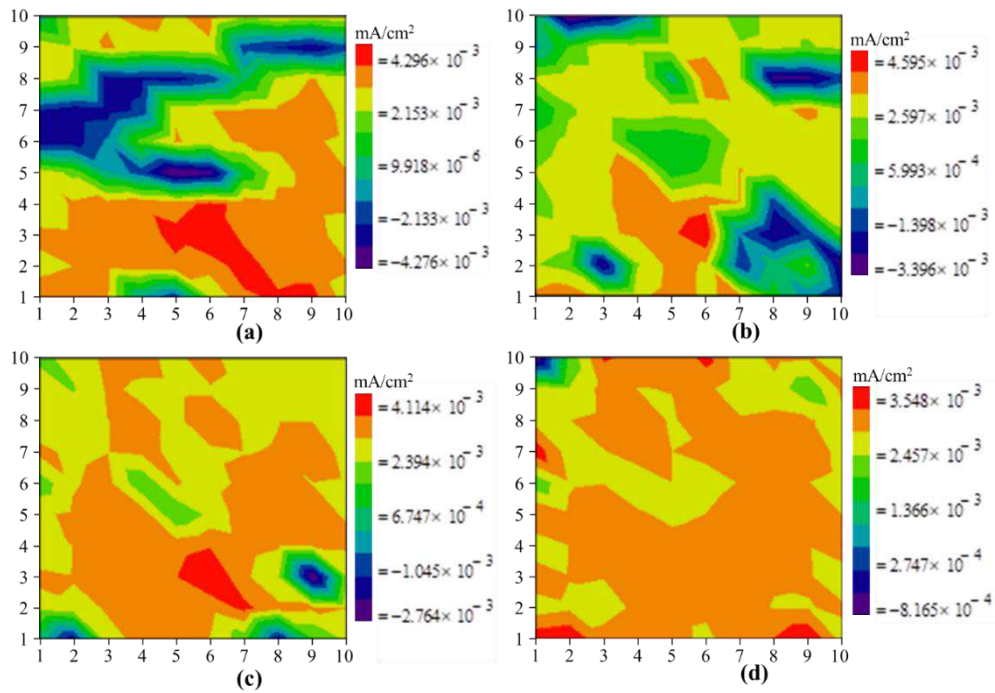
Trong khi đó, sự chênh lệch điện thế giữa vùng anode và vùng cathode tạo ra dòng điện, thúc đẩy quá trình oxy hóa kim loại diễn ra mạnh mẽ, đặc biệt các thành phần gây ăn mòn điển hình như ion  $\text{Cl}^-$ . Do các ion  $\text{Cl}^-$  có xu hướng di chuyển về vùng anode để cân bằng điện tích, dẫn đến sự phá hủy màng oxide tự nhiên. Các ion chloride này có thể di chuyển vào các vị trí khuyết oxygen để tạo liên kết với ion đồng trong mạng cấu trúc, thúc đẩy quá trình hình thành các phức chất kim loại – chloride. Tại các vị trí cathode, quá trình ORR và HER diễn ra làm tăng tốc quá trình hòa tan tại vị trí ăn mòn do các phản ứng này tiêu thụ electron đến từ anode.



**Hình 5.6.** Phân bố  $i_{\text{galvanic}}$  trên bề mặt WBE đồng: (a) 0, (b) 0,04, (c) 0,41 và (d) 1,22 mM  $\text{PrCl}_3$ .

Trong 8 giờ tiếp theo, 0,4 mM  $\text{REMCl}_3$  được đưa vào môi trường đang thí nghiệm, mật độ dòng galvanic của cả ba trường hợp ( $\text{CeCl}_3$ ,  $\text{PrCl}_3$  và  $\text{LaCl}_3$ ) đều có xu hướng giảm và các vùng lan rộng ăn mòn giảm đáng kể. Rõ ràng là, các ion  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$  và  $\text{La}^{3+}$  đã hấp phụ lên bề mặt kim loại và tạo thành một lớp bảo vệ, làm giảm điện thế chênh lệch, hạn chế sự phát triển của quá trình ăn mòn cục bộ. Về cơ bản, các ion kim loại đất hiếm này có thể tạo liên kết với bề mặt mang điện tích âm của hợp kim đồng, như hydroxide ( $\text{OH}^-$ ) để tạo ra sản phẩm oxide/hydroxide hoặc phức chất bền. Trong 8 giờ tiếp theo, 1,2 mM chất ức chế tiếp tục được bơm vào trong dung dịch nghiên cứu, sự phân bố lại của các vùng anode và cathode trở nên rõ ràng hơn, trong

đó các vị trí anode (nơi mật độ dòng cao) chiếm ưu thế hơn các vùng cathode. Tuy nhiên, mật độ dòng galvanic tổng thể lại giảm đáng kể sau 8 giờ ngâm mẫu trong dung dịch. Cuối cùng, nồng độ đạt 2,43 mM, mật độ dòng galvanic bắt đầu tăng trở lại, cho thấy hiệu quả bảo vệ của chất ức chế tại nồng độ này bị giảm. Do đó, hiệu quả bảo vệ tốt nhất tại nồng độ xấp xỉ 1,2 mM.

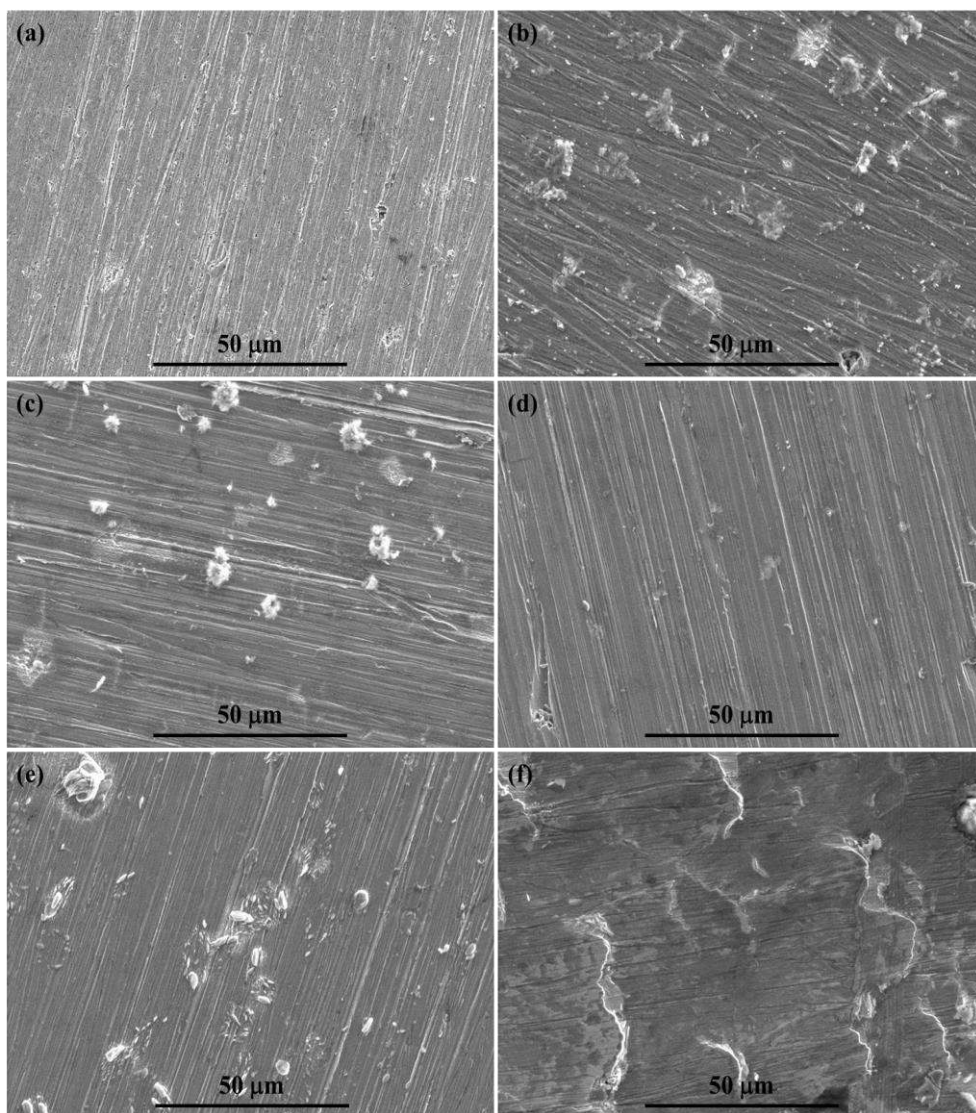


**Hình 5.7.** Phân bố  $i_{\text{galvanic}}$  trên bề mặt WBE đồng: (a) 0, (b) 0,04, (c) 0,41 và (d) 1,22 mM  $\text{LaCl}_3$ .

## 5.2. Phân tích bề mặt

Hình 5.8 - 5.10 tổng hợp ảnh SEM của bề mặt đồng sau 24 giờ ăn mòn. Trong trường hợp không có chất ức chế (Hình 5.8 - 5.10 (a)), các đường mài trên bề mặt do quá trình làm nhẵn bề mặt vẫn nhìn rõ, nhưng các dấu hiệu ăn mòn khá rõ do bề mặt của đồng xuất hiện nhiều lỗ xốp trên khắp bề mặt. Trong điều kiện trung tính, các ion  $\text{Cl}^-$  có thể tương tác với đồng nhưng không đủ mạnh để gây ra ăn mòn nghiêm trọng, nhờ lớp bảo vệ, bề mặt đồng vẫn giữ được trạng thái ổn định nhưng trở nên xốp. Trong môi trường chứa 0,04 mM chất ức chế, sự xuất hiện của các phân tử kết tụ với các kích thước khác nhau, được quan sát thấy ở ba chất ức chế (Hình 5.8 - 5.10(b)). Các phân tử kết tụ này có thể được coi là các vị trí mầm nơi mà các ion kim loại đất hiếm hấp phụ và hình thành sản phẩm, những vị trí mầm này có thể là các vị trí khuyết

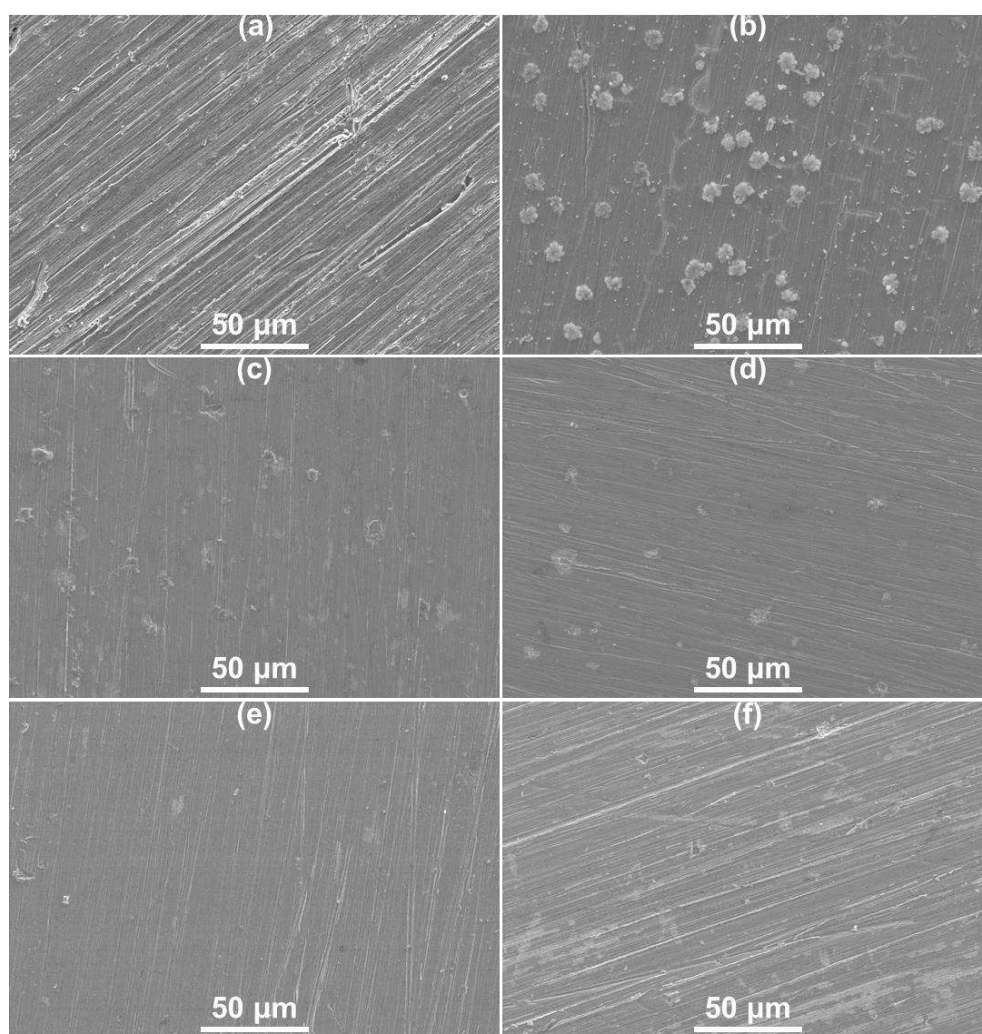
tật, các vị trí xuất hiện proton và bề mặt bị oxy hóa, thường có năng lượng bề mặt cao.



**Hình 5.8.** Hình thái bề mặt đồng sau 24 giờ ăn mòn: (a) 0, (b) 0,04, (c) 0,41, (d) 1,22, (e) 2,44 và (f) 4,07 mM  $\text{CeCl}_3$ .

Điều này có nghĩa là các ion kim loại đất hiếm sẽ có ưu tiên hấp phụ lên các vị trí hoạt động này, tạo ra các cụm kết tụ nhỏ thay vì một lớp đồng đều, kết quả là làm giảm số lượng vị trí phản ứng có sẵn. Một lý do khác giải thích cho sự mờ dần của các vết mài và hạt kết tụ là do cấu trúc lớp kép, gồm một lớp sản phẩm ban đầu với độ dày không đồng đều và lớp thứ hai là của các phân tử kết tụ với các kích thước khác nhau. Sự hình thành của lớp sản phẩm ban đầu có vai trò như là lớp mầm cho sự phát triển lớp phủ tiếp theo. Phản ứng diễn ra thông qua một hợp chất phức tạp

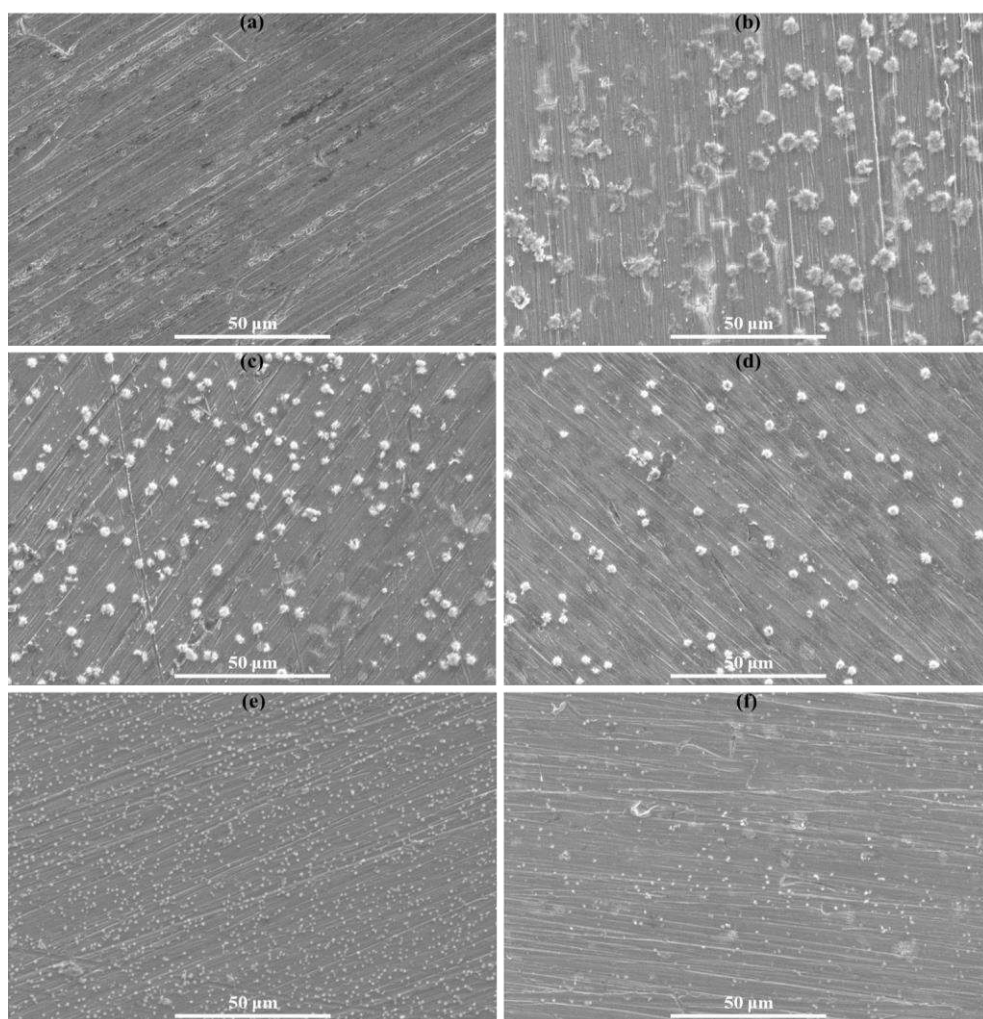
trung gian được hình thành giữa lớp sản phẩm đồng và các thành phần  $\text{REM}^{3+}$ , tạo thành các hạt kết tụ chịu trách nhiệm cho các đặc tính bảo vệ bề mặt đồng khỏi ăn mòn [93]. Một điều đáng chú ý là, trong trường hợp 0,04 mM  $\text{PrCl}_3$  và  $\text{LaCl}_3$ , dấu hiệu của vết nứt vi mô được quan sát thấy. Khi các hạt kết tụ hình thành, chúng có thể tạo ra sự chênh lệch ứng suất giữa các vùng khác nhau. Trong môi trường  $\text{NaCl}$ , các ion chloride có thể xâm nhập vào các vết nứt nhỏ này và gây ăn mòn cục bộ, dẫn đến mở rộng vết nứt và làm suy yếu cấu trúc kim loại theo thời gian.



**Hình 5.9.** Hình thái bề mặt đồng sau 24 giờ ăn mòn: (a) 0, (b) 0,04, (c) 0,41, (d) 1,22, (e) 2,44 và (f) 4,07 mM  $\text{PrCl}_3$ .

Khi nồng độ  $\text{REMCl}_3$  tăng, vết nứt không còn xuất hiện nhưng các hạt kết tụ vẫn hình thành, đặc biệt trong trường hợp  $\text{LaCl}_3$ . Điều này có thể do ion  $\text{La}^{3+}$  tương tác với bề mặt của đồng để tạo ra các sản phẩm kết tủa có độ bền cao hơn, trong khi đó

$\text{Ce}^{3+}$  và  $\text{Pr}^{3+}$  có thể tham gia vào phản ứng oxy hóa khử làm thay đổi cơ chế hình thành lớp phủ. Ví dụ,  $\text{Ce}^{3+}$  có thể bị oxy hóa thành  $\text{Ce}^{4+}$ , tạo thành sản phẩm oxide ( $\text{CeO}_2$ ), một dạng oxide có độ ổn định kém. Tương tự,  $\text{Pr}^{3+}$  cũng có thể bị oxy hóa thành  $\text{Pr}^{4+}$ , với tỉ lệ thấp hơn Ce, nhưng thay vì kết tủa nó vẫn có thể hình thành các phức chất hòa tan, làm thay đổi động học phản ứng. Trong khi đó,  $\text{La}^{3+}$  không tham gia vào quá trình oxy hóa khử như  $\text{Ce}^{3+}$  và  $\text{Pr}^{3+}$ , điều này khiến nó tạo kết tủa trực tiếp trên bề mặt của vật liệu thay vì hình thành các hợp chất hòa tan.



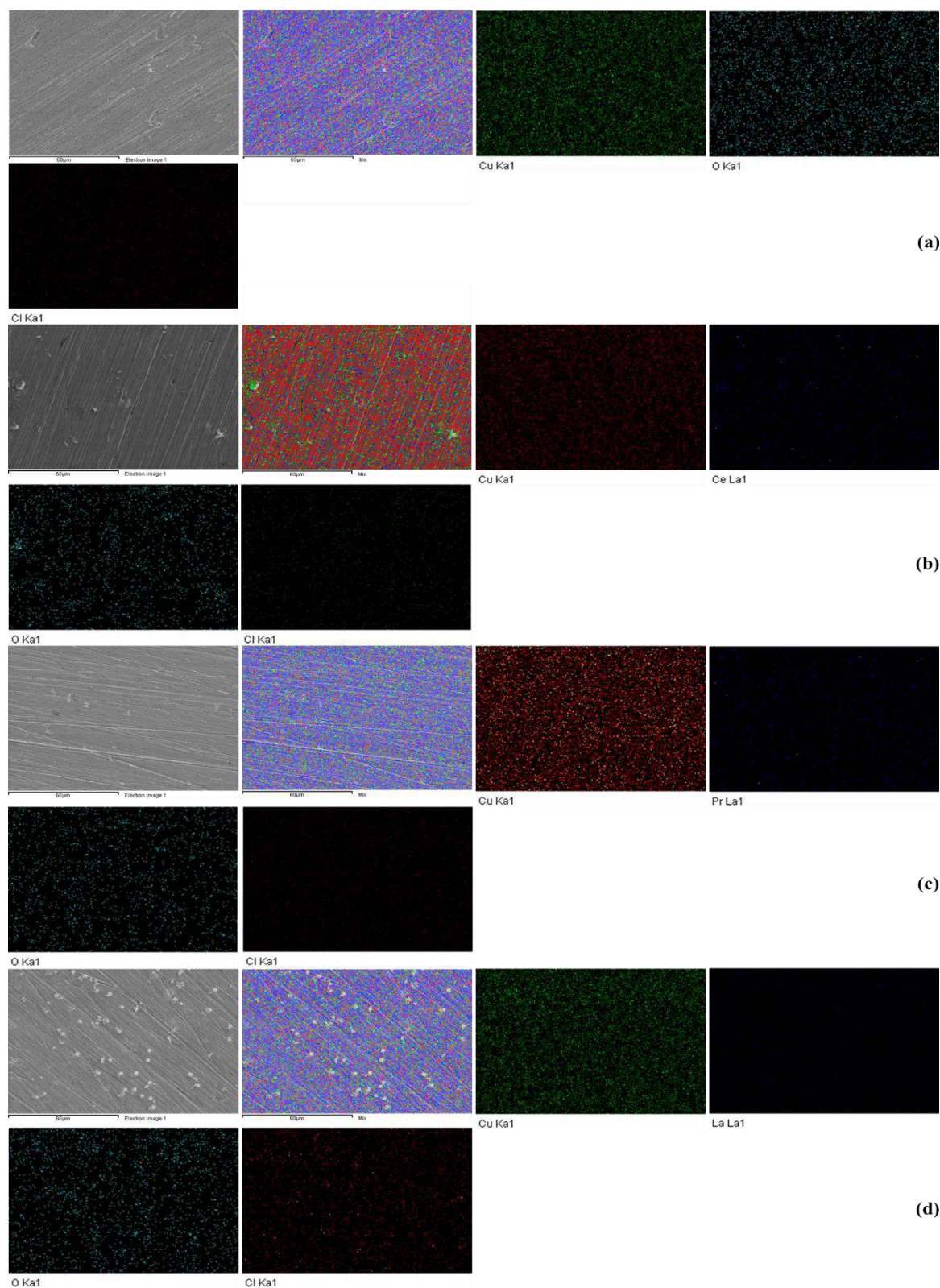
**Hình 5.10.** Hình thái bề mặt sau 24 ăn mòn: (a) 0, (b) 0,04, (c) 0,41, (d) 1,22, (e) 2,44 và (f) 4,07 mM  $\text{LaCl}_3$ .

Do không có sự chuyển đổi giữa các trạng thái oxy hóa,  $\text{La}^{3+}$  duy trì tính ổn định mặc dù không đồng nhất. Điều này cho thấy  $\text{LaCl}_3$  mặc dù không tạo thành một lớp phủ hoàn chỉnh nhưng vẫn có khả năng bảo vệ hợp kim khỏi bị ăn mòn hiệu quả hơn

so với  $\text{CeCl}_3$  và  $\text{PrCl}_3$ . Tiếp theo là phân tích phân bố các sản phẩm, Hình 5.11 biểu diễn kết quả EDS. Cả hai kết quả đều có thấy ba nguyên tố Cu và O phân bố dày đặc và đồng đều trên bề mặt đồng. Sự phân bố đồng đều của Cu và O có thể do quá trình tạo oxide hoặc quá trình tương tác của chất ức chế không làm thay đổi đáng kể cấu trúc bề mặt của hợp kim. Sự hình thành lớp màng oxide tự nhiên  $\text{Cu}_2\text{O}$  là hiện tượng phổ biến trên bề mặt đồng. Quá trình này diễn ra liên tục và chịu ảnh hưởng trực tiếp bởi thời gian tiếp xúc của bề mặt trong môi trường ăn mòn.  $\text{Cu}_2\text{O}$  bị oxy hóa tạo thành  $\text{CuO}$  hoặc bị hòa tan do sự tấn công của chloride ion làm phá vỡ cấu trúc của lớp đồng oxide [120].

Việc không thay đổi đáng kể mật độ Cu và O trong hai điều kiện, không ảnh hưởng trực tiếp đến thành phần nguyên tố trên bề mặt vật liệu. Tức, chất ức chế có thể hình thành sản phẩm bền, làm chậm quá trình oxy hóa khử diễn ra. Sự phân bố của oxygen trên bề mặt đồng không đồng đều, với oxygen tập trung chủ yếu tại các hạt, trong khi tại các ranh giới hạt lại có ít hơn. Điều đó liên quan đến cơ chế khuếch tán oxygen và xu hướng hấp phụ của oxygen tại các vị trí khuyết tật trên bề mặt của sản phẩm đồng oxide. Các vị trí không hoàn hảo là trung tâm khuếch tán oxygen di chuyển theo gradient nồng độ. Điều này dẫn đến sự tập trung tại các vùng có điều kiện thuận lợi hơn.

Tại các vùng ranh giới hạt, sự phân bố oxygen giảm đáng kể, cho thấy quá trình này bị ảnh hưởng bởi tương tác tĩnh điện giữa các khuyết tật điểm và lõi ranh giới hạt. Khác với O, Cl lại có xu hướng phân bố ở các vùng ranh giới hạt hơn là trên các hạt, có thể do năng lượng bề mặt cao tại vùng ranh giới, giúp  $\text{Cl}^-$  có thể dễ dàng hấp phụ hơn. Các ion chloride sẽ tương tác với  $\text{Cu(I)}$  và  $\text{Cu(II)}$  để tạo thành các sản phẩm  $\text{CuCl}_2^-$  hoặc  $\text{CuCl}$ , đây là các sản phẩm trung gian quan trọng trong quá trình điện hóa. Một điều đáng chú ý là, các sản phẩm trung gian này mặc dù được tạo ra ban đầu, nhưng nó không tồn tại lâu trên bề mặt mà nhanh chóng thủy phân để tạo sản phẩm đồng oxide/hydroxide như đã giải thích ở trên. Khi các sản phẩm oxide và hydroxide hình thành, nó có thể cản trở sự hấp thụ của ion chloride, làm giảm lượng chloride trên bề mặt.

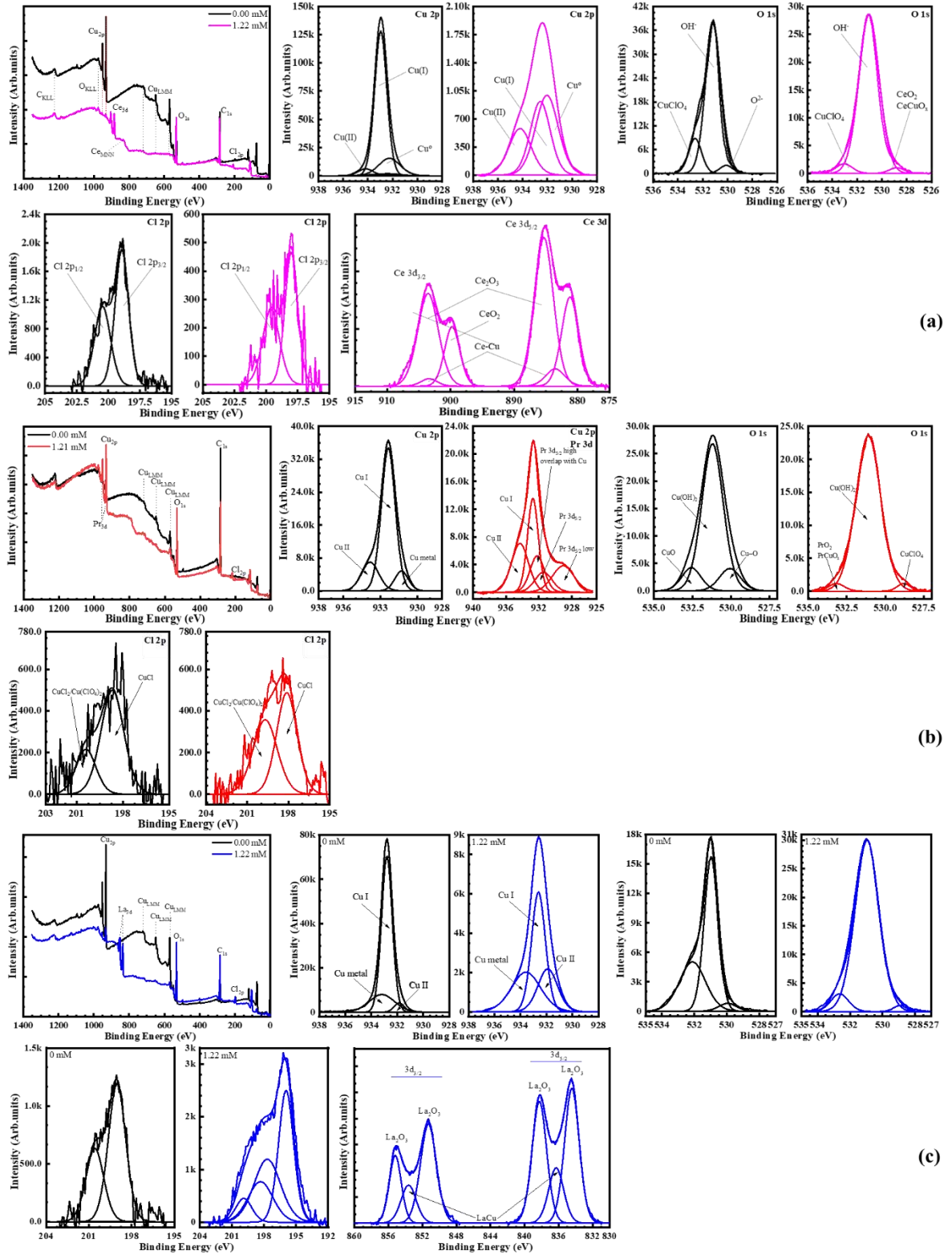


**Hình 5.11.** Phân bố các sản phẩm trên bề mặt đồng sau 24 giờ ăn mòn: (a) 0, (b) 1,22 mM  $\text{CeCl}_3$ , (c) 1,22 mM  $\text{PrCl}_3$  và (d) 1,22 mM  $\text{LaCl}_3$ .

Hiện tượng này tương ứng với  $\text{PrCl}_3$  và  $\text{CeCl}_3$ , trong khi trường hợp  $\text{LaCl}_3$ , chloride phân bố nhiều hơn. Điều này có thể liên quan đến tính chất hóa học và cấu trúc điện tử của các ion đất hiếm. Cuối cùng, theo quan sát Ce, Pr, La xuất hiện trên bề mặt đồng, có một xu hướng rõ ràng rằng trong phân bố của chúng có liên quan đến  $\text{Cl}^-$ . Sự xuất hiện các hạt kết tụ thường chứa các nguyên tố đất hiếm và oxygen. Có nghĩa là  $\text{Cl}^-$  có thể hoạt động giống như là một tác nhân điều hướng, giúp các ion đất hiếm dễ dàng hấp thụ lên bề mặt đồng thông qua cơ chế tạo phức với  $\text{Cl}^-$ , làm cho sự phân bố của chúng có liên quan chặt chẽ với nhau. Trong khi đó, oxygen trên bề mặt của đồng có thể tham gia vào quá trình oxy hóa hình thành oxide của Ce, Pr và La cùng với sản phẩm đồng oxide.

Các hạt kết tụ có thể được hình thành do sự tương tác giữa đất hiếm và  $\text{Cl}^-$ , khiến cho chúng tập trung thành cụm thay vì phân bố đồng đều trên bề mặt. Phân tích XPS ở hai chế độ quét rộng và hẹp được sử dụng để xác định thành phần nguyên tố và trạng thái hóa học trên bề mặt đồng sau 24 giờ ăn mòn (Hình 5.12). Trong phổ quét rộng, sẽ cung cấp tổng quan về sự tồn tại của các nguyên tố, trong đó gồm có các đỉnh Cu 2p, các đỉnh Auger  $\text{Cu}_{\text{LMM}}$ , C 1s, Cl 2p và các đỉnh của (Ce, Pr, La 3d). Xét chung cho trường hợp hợp kim đồng ngâm trong môi trường ăn mòn không có chất ức chế, cường độ các đỉnh trong phổ Cu 2p và O 1s tương đối cao, đặc biệt là đỉnh của Cu(I) tại ~933 eV và đỉnh  $\text{OH}^-$  tại ~531 eV. Sự xuất hiện vượt trội của đỉnh Cu(I) phản ứng cho sự hình thành của  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}(\text{OH})$  (Cu(I)), một sản phẩm ăn mòn tương đối phổ biến khi đồng bị oxy hóa trong môi trường ăn mòn.

Trong khi đó, đỉnh  $\text{OH}^-$  đại diện cho sản phẩm hydroxide trên bề mặt, liên quan đến sự hình thành của CuOH hoặc  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , một dạng sản phẩm ăn mòn. Trong điều kiện pH trung tính, các ion hòa tan như cuprate ( $\text{CuO}_2^{2-}$ ) hoặc các phức chất hydroxo  $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$  có thể được hình thành do các ion đồng hòa tan từ quá trình oxy hóa vào trong môi trường và tương tác với các hydroxide [121]. Các ion này có thể khuếch tán trong dung dịch hoặc là tương tác với bề mặt của đồng thông qua lực tĩnh điện hoặc liên kết hóa học. Tiếp đến là sự xuất hiện của đỉnh Cu(II) trong khoảng  $934 \div 935$  eV với cường độ đỉnh thấp hơn rất nhiều so với đỉnh Cu(I), trong đó, Cu(II) thường tồn tại ở dạng CuO hoặc  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ .



**Hình 5.12.** Phân tích XPS của bề mặt đồng sau 24 giờ ăn mòn: (a) 1,22 mM  $\text{CeCl}_3$ , (b) 1,22 mM  $\text{PrCl}_3$  và (c) 1,22 mM  $\text{LaCl}_3$ .

Trong môi trường ăn mòn không có chất ức chế, Cu(I) chiếm ưu thế hơn do phản ứng oxygen hòa tan, trong khi Cu(II) có thể bị hòa tan hoặc chuyển đổi thành các phức chất. Các sản phẩm đồng oxide/hydroxide cũng được phản ánh tương tự qua các đỉnh trong phổ O 1s, bao gồm 1 đỉnh trong 529 ÷ 530 eV đặc tính cho các thành phần O<sup>2-</sup> trong sản phẩm đồng oxide. Trong mạng tinh thể oxide kim loại, oxygen thường có số phối trí cao, nhưng ở một số vị trí khuyết tật mạng tinh thể. Số phối trí của oxygen có thể giảm làm thay đổi năng lượng liên kết và sự xuất hiện đỉnh XPS tại 529 ÷ 530 eV. Tại 530 ÷ 531 eV, tín hiệu đỉnh xuất hiện, phản ánh sự tồn tại của loại oxygen hấp phụ yếu (OH<sup>-</sup> hoặc phân tử nước hấp phụ) hoặc thành phần oxygen có số phối trí đặc biệt nằm trên bề mặt hoặc dưới bề mặt của vật liệu. Khi liên kết giữa kim loại và oxygen có tính cộng hóa trị mạnh hơn, năng lượng liên kết O 1s có thể bị dịch chuyển về vùng 531 - 532 eV, thường xảy ra trong các lớp oxide kim loại có cấu trúc phức tạp hoặc thiếu hụt oxygen do vật liệu có khuyết tật. Bên cạnh đó, đỉnh tại 531 ÷ 532 eV không nhất thiết phản ánh sự thiếu hụt oxygen, mà có thể liên quan đến oxygen hấp phụ hoặc hydroxyl trên bề mặt. Trong trường hợp có REM (Ce, Pr, La), hầu hết các đỉnh đều có sự dịch chuyển mức năng lượng liên kết và cường độ đỉnh.

Trước tiên, kết quả phân tích phổ Cu 2p dưới sự ảnh hưởng của chất ức chế, trong cả ba trường hợp, sự xuất hiện của ba đỉnh Cu(I), Cu(II) và Cu<sup>0</sup> vẫn được ghi nhận. Điều này cho thấy rằng mặc dù chất ức chế có tác động đến quá trình ăn mòn, nó không loại bỏ hoàn toàn sự tồn tại của các trạng thái oxy hóa trên bề mặt của hợp kim đồng, chứng tỏ cho quá trình chuyển hóa các dạng Cu vẫn diễn ra. Hơn nữa, sự tăng nhẹ năng lượng liên kết của các đỉnh trong khoảng 1 ÷ 2 eV được quan sát thấy, thường là do liên kết trở nên mạnh hơn, tức nó sẽ yêu cầu nhiều năng lượng hơn để phá vỡ. Tương tự với phổ O 1s, các đỉnh OH<sup>-</sup> (kết quả của quá trình hấp phụ nước) tiếp tục được ghi nhận, nơi các cation đất hiếm có thể tạo tương tác và hình thành lên các sản phẩm oxide. Về cơ bản, khi bề mặt đồng oxide tiếp xúc mới môi trường nước hoặc độ ẩm trong không khí, nước sẽ bị hấp thụ và phân ly trên bề mặt, tạo thành nhóm -OH. Điều này làm xuất hiện tín hiệu tại khoảng 531 eV [122].

Khác với phổ Cu 2p khi năng lượng liên kết có xu hướng tăng nhẹ khi có chất ức chế, liên kết trong phổ O 1s lại có xu hướng giảm, gây ra bởi một số yếu tố ảnh hưởng đến trạng thái điện tử của oxygen trong vật liệu, ảnh hưởng bởi hiệu ứng tinh thể (crystal field effect). Rõ ràng, các ion đất hiếm có cấu trúc điện tử đặc biệt với các electron 4f, có thể làm thay đổi trường điện xung quanh oxygen, dẫn đến giảm năng lượng liên kết. Ví dụ, các ion đất hiếm có điện tích cao ( $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ) có thể tương tác với oxygen trên bề mặt của đồng, làm thay đổi điện tử của oxygen, dẫn đến sự dịch chuyển năng lượng liên kết trong phổ XPS O 1s. Kết quả có thể phản ứng với oxygen trên bề mặt đồng oxide, tạo ra các pha oxide hỗn hợp, ảnh hưởng đến độ bền hóa học và cơ học của vật liệu.

Đối với các phổ của nguyên tố đất hiếm, cả Ce, Pr và La có hai phân mức 3d gồm  $3d_{5/2}$  ở mức năng lượng liên kết thấp và  $3d_{3/2}$  ở vùng năng lượng cao. Do Ce và Pr có thể tồn tại ở cả hai trạng thái +3 và +4, điều này làm phổ XPS của chúng trở nên phức tạp hơn so với La, vốn chỉ tồn tại ở trạng thái +3. Lý do cho điều này liên quan chủ yếu đến cấu hình điện tử của chúng, Ce ( $[\text{Xe}]4f^15d^06s^2$ ) và Pr ( $[\text{Xe}]4f^35d^06s^2$ ), tức các electron 5d và 6s chưa hoàn toàn che chắn bởi các lớp điện tử bên ngoài, cho phép chúng dễ dàng tham gia vào các phản ứng oxy hóa khử. Trong trường hợp của Ce,  $\text{Ce}^{4+}$  (cấu hình điện tử  $4f^0$ ) ổn định hơn  $\text{Ce}^{3+}$  do không có electron trong orbital 4f, giúp trạng thái này ổn định hơn và ở mức năng lượng cao.

Dựa vào phân tích phổ của Ce 3d, trong đó  $\text{CeO}_2$  giúp ngăn chặn sự tiếp xúc trực tiếp giữa kim loại với môi trường xung quanh. Hơn nữa,  $\text{CeO}_2$  có thể hấp thụ và giải phóng oxygen, giúp điều chỉnh quá trình oxy hóa và khử trên bề mặt của đồng, điều này liên quan đến sự chuyển đổi giữa  $\text{Ce}^{4+}$  và  $\text{Ce}^{3+}$  [123]. Quá trình chuyển đổi này có thể tạo khuyết tật oxygen do quá trình giải phóng một nguyên tử oxygen. Điều này làm dịch chuyển mức năng lượng thấp hơn trong phổ phân tích O 1s, như đã đề cập. Tương tự với Pr, tuy nhiên, với cấu hình điện tử  $4f^36s^2$ , nó có khả năng tồn tại ở cả hai trạng thái +3 và +4 cao hơn so với Ce. Rõ ràng là  $\text{Pr}^{3+}$  ( $4f^2$ ) có hai electron trong orbital 4f, giúp trạng thái này tương đối ổn định và  $\text{Pr}^{4+}$  ( $4f^1$ ) chỉ còn một electron trong orbital 4f, làm cho nó dễ bị oxy hóa hơn.

Dựa trên phổ XPS, một số sản phẩm có thể dự đoán như là (1)  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  khi Pr chủ yếu tồn tại ở  $\text{Pr}^{3+}$ , đây là một loại oxide có tính điện tử ổn định; (2)  $\text{PrO}_2$  khi Pr ở trạng thái +4, một loại oxide có khả năng lưu trữ oxygen tốt hơn; (3) hợp chất oxide hỗn hợp Cu–Pr khi Pr tương tác với sản phẩm đồng oxide ( $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ ), hình thành lên oxide hỗn hợp ảnh hưởng đến khả năng chống ăn mòn của vật liệu. Đối với phổ La, có một số điểm khác biệt so với Pr và Ce trong phổ XPS và trạng thái oxy hóa, như đã đề cập ở trên. La chủ yếu tồn tại ở trạng thái +3 ( $\text{La}^{3+}$ ), với cấu hình electron ( $[\text{Xe}]4f^05d^16s^2$ ), cho thấy La tránh được các tương tác điện tử phức tạp mà các nguyên tố Pr và Ce gặp phải. Sự ổn định của  $\text{La}^{3+}$  xuất phát từ trạng thái này, không có sự chuyển đổi giữa  $4f^1$  và  $4f^0$  như Ce và Pr, giúp nó ít bị oxy hóa lên mức cao hơn. Do sự ổn định của  $\text{La}^{3+}$ , sản phẩm chủ yếu của nó là  $\text{La}_2\text{O}_3$  (dạng sesquioxide ổn định), làm cho nó khó phản ứng mạnh với bề mặt nền để hình thành một lớp phủ đồng nhất [124]. Bằng chứng đã được quan sát thấy trong hình SEM, khi mà duy nhất loại đất hiếm này hình thành các hạt kết tụ ở bất kỳ nồng độ nào.

Một điểm đáng chú ý nữa là  $\text{La}_2\text{O}_3$  phân bố ở các mức năng lượng khác nhau do sự tương tác giữa các cấu trúc điện tử của  $\text{La}^{3+}$  và môi trường xung quanh. Diễn hình là các mức năng lượng của  $\text{La}_2\text{O}_3$  có thể thay đổi tùy theo cách  $\text{La}^{3+}$  liên kết với oxygen ( $\text{O}^{2-}$ ), dẫn đến sự thay đổi vị trí các mức năng lượng. Một điểm nổi bật trong phổ XPS của La đó là sự xuất hiện 2 đỉnh rõ rệt trong từng vùng năng lượng khác nhau, ngay cả khi đang xét một nguyên tố (La) và một trạng thái oxy hóa cụ thể ( $\text{La}^{3+}$ ). Hai đỉnh này không đơn thuần là do tách spin-orbit, mà là do sự phân chia cấu hình điện tử phức tạp (multiplet splitting hoặc final-state effects), do electron trong cấu hình không tồn tại một mình và khi một electron bị bật ra ngoài (do tia X), các electron còn lại trong nguyên tử tương tác với nhau để ổn định lại hệ thống. Quá trình này tạo nhiều cấu hình điện tử cuối cùng khác nhau, nên người ta gọi đó là hiệu ứng trạng thái cuối cùng hoặc phân tích bội. Tức sau khi electron 3d bị bật khỏi  $\text{La}^{3+}$  (do tia X), nguyên tử La còn lại có thể rơi vào hai cấu hình điện tử khác nhau, gồm: (1)  $3d4f$ , không có electron nào ở orbital 4f và (2) cấu hình  $3d^94f^1$  với 1 electron ở 4f và một lỗ trống L ở orbital hóa trị. Electron 4f ở đây đến từ sự chuyển giao electron từ nguyên tử lân cận, được gọi là cấu hình tích điện.

Do hai cấu hình điện tử gần nhau về mặt năng lượng và có thể chuyển đổi qua lại, chúng không tồn tại riêng lẻ, mà trộn thành hai trạng thái lai hóa ở bonding cấu hình kết hợp ổn định hơn, nằm ở vùng năng lượng thấp và trạng thái antibonding (phản liên kết) ở mức năng lượng cao do lực đẩy mạnh giữa các electron đến trạng thái không ổn định [124]. Khoảng cách giữa hai đỉnh, tương ứng với sự lai hóa hiệu dụng ( $V_{\text{eff}}$ ) bằng 8 eV, vùng năng lượng phản ánh mức độ lai hóa giữa La 5d và O 2p, cho phép sự tương tác điện tử ổn định, làm giảm khả năng oxy hóa đồng. Vùng lai hóa hiệu dụng tương đối cao có thể làm tăng khả năng hấp phụ oxygen, giúp hình thành một lớp oxide bền vững trên bề mặt của đồng.

Cuối cùng là phổ XPS Cl 2p của cả 2 trường hợp, theo kết quả phân tích, xu hướng đỉnh của Cl gần như là giống nhau trong cả hai phổ của Ce và Pr, gồm 1 đỉnh đặc trưng Cl 2p<sub>1/2</sub> với hai đỉnh của CuCl<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>Cl(OH)<sub>3</sub> tại ~200 eV và CuCl tại ~198 ÷ 199 eV. Trong đó, Cu<sub>2</sub>Cl(OH)<sub>3</sub> là một sản phẩm ăn mòn phổ biến của đồng trong môi trường chứa NaCl, hình thành quá trình thủy phân của CuCl không ổn định khi hoạt động trong môi trường có độ ẩm cao và có mặt của oxygen (ở khoảng pH 5-7) [125]. Điều này có nghĩa là mặc dù Ce và Pr thể hiện như chất ức chế bằng cách tạo lớp ổn định trên bề mặt của đồng thông qua tạo tủa oxide ngăn cản sự tương tác của đồng và ion Cl<sup>-</sup>. Do đó, phổ Cl 2p vẫn giữ nguyên dạng đặc trưng, phản ánh sự tương tác của Cl<sup>-</sup> với bề mặt của đồng trong hai trường hợp.

Tuy nhiên, trong trường hợp của La, phổ Cl 2p thay đổi rõ rệt, từ hai đỉnh ban đầu trở thành 4 đỉnh trải dài từ 195 đến 200 eV. Điều này đồng nghĩa là có ít nhất hai trạng thái hóa học khác nhau của Cl xuất hiện trên bề mặt đồng, tức là Cl tồn tại ở nhiều dạng hóa học hoặc liên kết khác nhau. Khi La ở trạng thái oxy hóa +3, nó có orbital trống 5d và 6s, có thể nhận cặp electron từ các ligand của Cl<sup>-</sup>, điều này ảnh hưởng đáng kể đến quá trình hình thành các phức chất ổn định như La-Cl hoặc La-O-Cl. Tương tác ion-dipole mạnh giữa La<sup>3+</sup> và Cl<sup>-</sup> làm cho Cl<sup>-</sup> giữ lại trên bề mặt, hạn chế sự xâm nhập sâu vào màng oxide của đồng. Đó là lý do vì sao phổ XPS Cl 2p của La lại có sự thay đổi rõ rệt như vậy, phản ánh sự hình thành liên kết La-Cl mạnh hơn.

### 5.3. Phân tích ảnh hưởng ăn mòn và giải pháp bảo vệ an toàn cho các tấm phù điêu

Bài toán nghiên cứu tập trung vào phân tích ứng suất và đánh giá độ bền của các chốt inox cũng như tấm phù điêu đồng dưới tác dụng đồng thời của tải trọng tĩnh và động trong điều kiện lắp đặt thực tế ngoài trời. Các thông số đầu vào bao gồm kích thước của tấm phù điêu là  $2\text{ m} \times 3\text{ m} \times 0,02\text{ m}$ , với 6 chốt inox có đường kính 16 mm và chiều dài 150 mm được sử dụng để gắn kết tấm phù điêu vào tường. Vật liệu chốt là inox 304 với mô đun đàn hồi

$$E = 200 \times 10^9 \text{ Pa} \quad (5-8)$$

và ứng suất cho phép là 205 MPa, trong khi vật liệu của tấm phù điêu là đồng với ứng suất cho phép 200 MPa.

Việc kiểm tra độ bền của chốt inox và tấm phù điêu đồng dưới tác động đồng thời của tải trọng tĩnh và động là một bước phân tích quan trọng nhằm đánh giá khả năng chịu lực cũng như mức độ an toàn của hệ kết cấu trong điều kiện khai thác thực tế. Bài toán này đặc biệt có ý nghĩa khi các tấm phù điêu được cố định vào công trình thông qua các chốt inox, vốn phải trực tiếp chịu tác dụng của trọng lượng bản thân tấm phù điêu và các yếu tố môi trường như gió, rung động giao thông hoặc tác động địa chấn. Trong trường hợp tải trọng tĩnh, tải trọng bản thân của tấm phù điêu được giả định phân bố đều lên các chốt inox và ứng suất trong chốt được xác định theo công thức (5-9). Đối với tải trọng động, phân tích bao gồm hai thành phần chính: (i) áp lực gió, được tính toán theo công thức (5-10) theo TCVN 2737:2023; và (ii) rung động cơ học phát sinh từ môi trường xung quanh.

$$\sigma = P/A; A = \pi r^2 \quad (5-9)$$

$$W_k = W_{3s,10} \cdot k(z_e) \cdot c \cdot G_f \quad (5-10)$$

Trong đó  $P$  là tải trọng tác dụng lên mỗi chốt,  $A$  là diện tích mặt cắt ngang và  $r$  là bán kính chốt inox;  $W_{3s,10}$  là áp lực gió 3s ứng với chu kỳ lặp 10 năm ( $W_{3s,10} = \gamma_T W_0$ ); với  $\gamma_T$  là hệ số chuyển đổi áp lực gió từ chu kỳ lặp từ 20 năm xuống 10 năm, lấy bằng 0,852;  $W_0$  là áp lực gió cơ sở, tính bằng  $\text{daN/m}^2$ , tương ứng với vận tốc gió cơ sở  $V_0$ .  $W_0$  được xác định theo phân vùng gió trên lãnh thổ Việt Nam theo địa danh hành chính hoặc theo bản đồ phân vùng áp lực gió. Mô hình phần tử hữu hạn

của hệ kết cấu gồm tám phù điêu đồng, chốt liên kết inox và tường bê tông cốt thép (BTCT) được xây dựng bằng cách kết hợp nhiều loại phần tử nhằm mô phỏng phù hợp đặc trưng cơ học của từng bộ phận. Tám đồng được mô hình hóa bằng phần tử khối không gian 3D tám nút (8-node hexahedral solid element), cho phép phản ánh đầy đủ trạng thái ứng suất – biến dạng ba chiều cũng như sự suy giảm chiều dày do quá trình ăn mòn theo thời gian.

Các chốt liên kết inox được mô phỏng bằng phần tử dầm Timoshenko hai nút, thích hợp để mô tả đồng thời biến dạng dọc trục, biến dạng cắt và uốn – là các cơ chế chịu lực chủ yếu của chi tiết neo. Lưới phần tử của chốt được chia nhỏ theo chiều dài với kích thước phần tử trong khoảng  $7,5 \div 10$  mm, tương ứng khoảng  $15 \div 20$  phần tử trên toàn chiều dài chốt. Đối với tám đồng, lưới phần tử được tinh chỉnh cục bộ tại khu vực tiếp giáp với chốt liên kết, với kích thước phần tử khoảng 10 mm và tăng dần đến 50 mm ở các vùng xa liên kết nhằm tối ưu hóa độ chính xác và hiệu quả tính toán.

Sự tương tác giữa chốt inox và tám đồng được thiết lập thông qua điều kiện ràng buộc tương thích chuyển vị (tie constraint), bảo đảm khả năng truyền đầy đủ lực dọc trục, lực cắt và mômen uốn qua vùng liên kết. Đầu neo của chốt được giả thiết liên kết cứng với tường BTCT bằng điều kiện biên ngàm tuyệt đối (encastre), phản ánh trạng thái làm việc thực tế của chốt neo trong kết cấu nền. Tường BTCT được mô hình hóa như một môi trường nền có độ cứng lớn bằng phần tử khối 3D với kích thước phần tử 50 mm và được gán điều kiện biên cố định tại toàn bộ mặt sau của tường.

Trong mô hình phân tích, các tải trọng xét đến bao gồm tải trọng bản thân của tám phù điêu và tải trọng gió tác dụng vuông góc với bề mặt công trình. Tải trọng gió được xác định theo TCVN 2737:2023 [129] với vận tốc gió thiết kế cực đại 32 m/s và được quy đổi thành tải phân bố đều trên bề mặt tám phù điêu. Quá trình phân tích số được thực hiện bằng phương pháp phần tử hữu hạn (FEM) thông qua chương trình MATLAB [130] cho hai trường hợp: không sử dụng và có sử dụng chất ức chế ăn mòn  $\text{PrCl}_3$ , với các thông số lấy từ thí nghiệm của luận án.

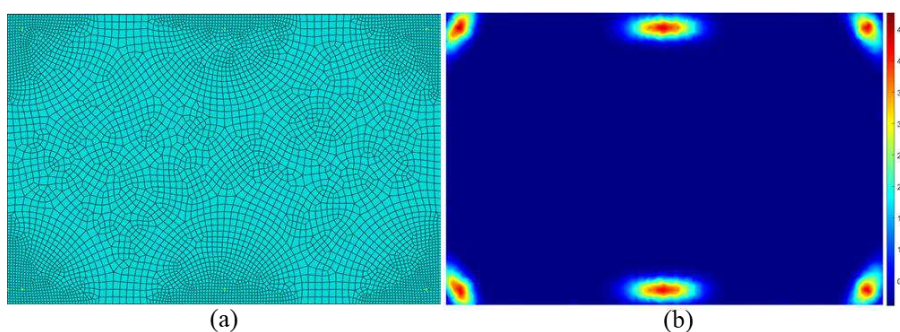
Trong mô hình FEM, ăn mòn được giả thiết là đồng đều và dựa vào các kết quả thực nghiệm [16]. Sự suy giảm hình học của tấm đồng theo thời gian được xác định thông qua chiều dày còn lại tại thời điểm  $t$ :

$$\delta(t) = \delta_0 - CR_{Cu} \cdot t \quad (5-11)$$

Trong đó  $\delta_0$  là chiều dày ban đầu của tấm đồng và  $CR_{Cu}$  được lấy bằng 0,3 mm/năm trong điều kiện môi trường xâm thực mạnh. Đối với chốt inox, quá trình ăn mòn được mô phỏng thông qua sự suy giảm bán kính tiết diện theo thời gian:

$$R(t) = R_0 - CR_{inox} \cdot t \quad (5-12)$$

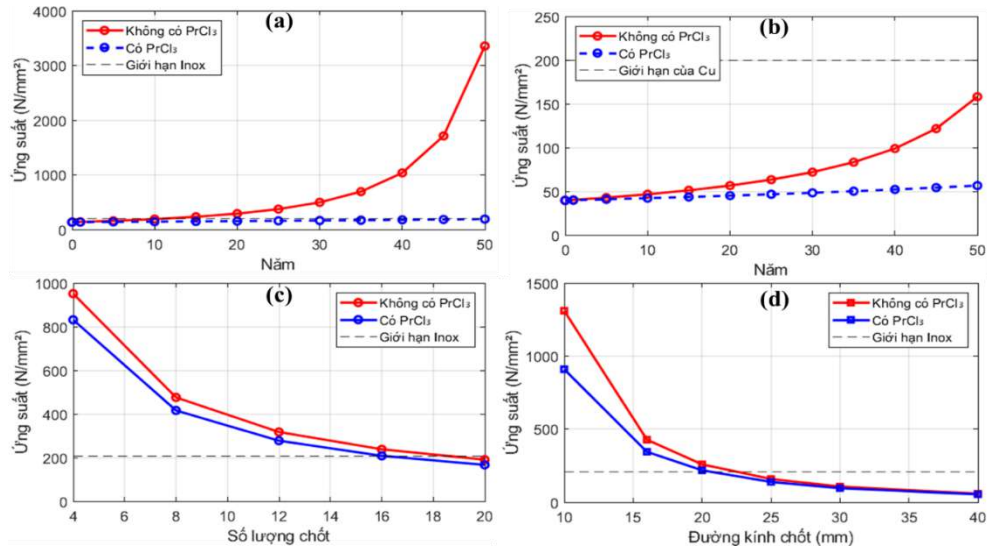
Trong đó  $R_0$  là bán kính ban đầu của chốt inox và  $CR_{inox}$  được lấy bằng 0,1 mm/năm theo điều kiện xâm thực mạnh từ kết quả nghiên cứu. Từ giá trị bán kính cập nhật, tiết diện chịu lực của chốt được xác định lại tại mỗi bước phân tích.



**Hình 5.13.** Mô hình FEM và ứng suất trong tấm đồng nghiên cứu (a) Lưới chia cho tấm đồng và (b) Ứng suất trong tấm đồng liên kết bởi 6 chốt inox tại thời điểm ban đầu ( $t = 0$  năm) (đơn vị Pa).

Trong quy trình tính toán, mô hình hình học được cập nhật tuần tự theo từng năm và hệ phương trình FEM được giải lại nhằm đánh giá sự thay đổi ứng suất, biến dạng và khả năng chịu lực của hệ kết cấu theo thời gian khai thác. Mô đun đàn hồi của vật liệu được giả thiết không đổi, do mức độ ăn mòn khảo sát chủ yếu gây suy giảm tiết diện mà chưa ảnh hưởng đáng kể đến đặc tính đàn hồi của vật liệu. Cách tiếp cận này cho phép liên kết trực tiếp giữa dữ liệu ăn mòn điện hóa thực nghiệm và mô phỏng cơ học kết cấu, từ đó phản ánh hợp lý sự suy giảm khả năng làm việc của hệ phù điều trong cả hai trường hợp có và không có  $\text{PrCl}_3$ . Kết quả kiểm tra bền của chốt inox và tấm phù điều đồng dưới tác dụng tải trọng tĩnh và động được trình bày trong Hình 5.14. Hình 5.14(a) cho thấy sự khác biệt rõ rệt về diễn biến ứng suất trong chốt inox

theo thời gian giữa hai trường hợp có và không có  $\text{PrCl}_3$ . Khi không có  $\text{PrCl}_3$ , ứng suất tăng dần và bắt đầu gia tăng mạnh sau khoảng 30 năm, đến năm thứ 50 đã vượt ngưỡng cho phép của vật liệu inox, tiềm ẩn nguy cơ mất ổn định và phá hủy liên kết.



**Hình 5.14.** Kết quả kiểm tra độ bền của chốt inox và tấm phù điều dưới tác dụng của tải trọng tĩnh và động: (a) ứng suất trong chốt inox theo năm, (b) ứng suất trong tấm phù điều, (c) ứng suất trong chốt inox theo số lượng và (d) ứng suất trong chốt inox theo đường kính.

Ngược lại, khi có  $\text{PrCl}_3$ , ứng suất duy trì ở mức thấp và ổn định trong suốt 50 năm, hoàn toàn nằm trong giới hạn an toàn. Kết quả này khẳng định vai trò của  $\text{PrCl}_3$  trong việc ức chế quá trình ăn mòn, bảo toàn tiết diện làm việc của chốt inox và ngăn ngừa sự gia tăng ứng suất theo thời gian. Trường hợp không có biện pháp bảo vệ dẫn đến suy giảm nhanh tiết diện, gây tập trung ứng suất và rút ngắn đáng kể tuổi thọ của hệ liên kết. Ngược lại, sự ổn định ứng suất khi có  $\text{PrCl}_3$  cho thấy hiệu quả rõ rệt của chất ức chế trong việc kéo dài tuổi thọ kết cấu và đảm bảo an toàn vận hành trong môi trường khắc nghiệt.

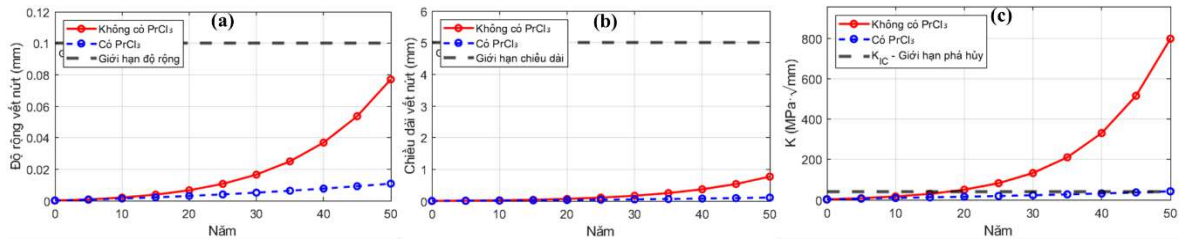
Hình 5.14(b) mô tả sự biến đổi ứng suất trong tấm phù điều đồng ăn mòn trong hai điều kiện có và không sử dụng chất ức chế  $\text{PrCl}_3$ . Khi không có  $\text{PrCl}_3$ , ứng suất tăng dần theo thời gian, với tốc độ chậm hơn so với chốt inox, nhưng đến năm thứ 50 đã tiệm cận giới hạn cho phép của vật liệu đồng, tiềm ẩn nguy cơ mất ổn định kết cấu. Ngược lại, với sự hiện diện của  $\text{PrCl}_3$ , ứng suất duy trì ổn định, tăng không đáng kể

và luôn nằm trong phạm vi an toàn. Điều này cho thấy mặc dù đồng có khả năng chống ăn mòn cao hơn inox, nhưng vẫn chịu ảnh hưởng đáng kể từ môi trường khắc nghiệt nếu thiếu biện pháp bảo vệ. Việc sử dụng  $\text{PrCl}_3$  giúp hạn chế ăn mòn bề mặt, duy trì ứng suất thấp và ổn định, từ đó đảm bảo độ bền cơ học lâu dài cho phù hợp trong điều kiện khí hậu nhiệt đới ẩm.

Hình 5.14(c) thể hiện mối quan hệ giữa số lượng chốt inox và ứng suất phân bố trên mỗi chốt trong hai trường hợp có và không sử dụng  $\text{PrCl}_3$ . Kết quả cho thấy khi số lượng chốt giảm, ứng suất trên mỗi chốt tăng rõ rệt, đặc biệt với cấu hình chỉ có 4 chốt, giá trị ứng suất đạt khoảng  $900 \div 950$  MPa, vượt xa giới hạn chịu lực của inox và tiềm ẩn rủi ro mất an toàn nghiêm trọng. Ngược lại, khi số lượng chốt tăng lên 10-12 trở nên, ứng suất trên mỗi chốt giảm xuống dưới mức nguy hiểm. Đồng thời, việc bổ sung  $\text{PrCl}_3$  mang lại hiệu quả rõ rệt khi ứng suất thấp hơn đáng kể so với trường hợp không có bảo vệ trong cùng điều kiện. Các kết quả này cho thấy việc tăng số lượng chốt kết hợp với biện pháp bảo vệ hóa học bằng  $\text{PrCl}_3$  là giải pháp hiệu quả, vừa phân bố tải trọng hợp lý, vừa nâng cao tuổi thọ và độ an toàn của hệ liên kết phù hợp trong môi trường ngoài trời khắc nghiệt.

Hình 5.14(d) trình bày mối quan hệ giữa đường kính chốt inox và ứng suất phát sinh trên mỗi chốt trong hai điều kiện có và không có  $\text{PrCl}_3$ . Kết quả cho thấy khi đường kính chốt tăng, ứng suất giảm mạnh, khẳng định vai trò của tiết diện chịu lực trong việc phân tán ứng suất. Với các chốt có đường kính nhỏ ( $10 \div 15$  mm), ứng suất đạt mức rất cao, tiệm cận hoặc vượt quá giới hạn bền của inox, làm gia tăng nguy cơ gãy hỏng trong điều kiện môi trường thực tế. Ngược lại, khi đường kính đạt  $\geq 20$  mm, ứng suất giảm xuống dưới ngưỡng nguy hiểm; đặc biệt trong điều kiện có  $\text{PrCl}_3$ , ứng suất duy trì ở mức thấp và an toàn ngay cả khi tiết diện chốt bị suy giảm do ăn mòn.

Những kết quả này cho thấy, bên cạnh việc kiểm soát ăn mòn bằng biện pháp hóa học, việc lựa chọn kích thước hình học hợp lý – cụ thể là sử dụng chốt có đường kính từ 20 mm trở nên – đóng vai trò then chốt trong việc đảm bảo độ bền và ổn định dài hạn của hệ thống liên kết. Sự kết hợp giữa tối ưu hình học và bảo vệ hóa học bằng  $\text{PrCl}_3$  càng làm tăng hiệu quả giảm ứng suất, đặc biệt hữu ích trong các thiết kế bị hạn chế về không gian hoặc bắt buộc sử dụng chốt nhỏ.



**Hình 5.15.** Kết quả kiểm tra sự hình thành và phát triển vết nứt trên tấm phù điêu: (a) độ rộng và (b) chiều dài của vết nứt, (c) hệ số cường độ ứng suất (K).

Ngoài ra, sự hình thành và phát triển vết nứt là một trong những yếu tố chính ảnh hưởng đến độ bền và tính toàn vẹn của tấm phù điêu đồng, đặc biệt trong điều kiện môi trường ngoài trời khắc nghiệt tại Việt Nam. Bài toán nghiên cứu tập trung đánh giá nguy cơ xuất hiện vết nứt và cơ chế lan truyền của chúng dưới tác động đồng thời của tải trọng tĩnh, tải trọng động và môi trường ăn mòn, với trọng tâm là các khu vực có ứng suất tập trung như vùng tiếp xúc chốt inox hoặc các điểm yếu hình học trên phù điêu. Giả thiết sự tồn tại vết nứt ban đầu tại mép chốt inox hoặc tại giao diện vật liệu được sử dụng làm cơ sở cho phân tích. Phương pháp tính toán áp dụng lý thuyết tập trung ứng suất, trong đó hệ số tập trung ứng suất tại vết nứt được xác định theo công thức (5-13).

$$K_t = 1 + 2/\sqrt{a/r} \quad (5-13)$$

với  $K_t$  là hệ số tập trung ứng suất;  $a$  là chiều dài vết nứt;  $r$  là bán kính cong tại đáy vết nứt hoặc kích thước đặc trưng của chốt inox.

Mô phỏng sự lan truyền vết nứt được thực hiện bằng phương pháp phần tử hữu hạn (FEM), cho phép đánh giá quá trình phát triển vết nứt theo thời gian dưới tác động lặp lại của tải trọng và môi trường ăn mòn. Phân tích này hỗ trợ xác định các vị trí nguy cơ cao và dự đoán thời điểm có thể xảy ra phá hủy kết cấu. Để kiểm chứng sự hình thành và phát triển vết nứt trên tấm phù điêu, nghiên cứu tham chiếu các tiêu chuẩn quốc tế về đánh giá nứt gãy trong vật liệu và kết cấu kim loại, bao gồm ASTM E647-24 [131] – phương pháp thử nghiệm lan truyền vết nứt mỏi và ACI 224R [132] – hướng dẫn kiểm soát nứt và đo tốc độ phát triển vết nứt mỏi trong kết cấu. Trên cơ sở đó, một số giới hạn vết nứt được khuyến nghị để phục vụ công tác giám sát và đánh giá hư hỏng, cụ thể: chiều dài vết nứt không vượt quá  $5 \div 10$  mm và độ rộng vết

nứt dưới 0,3 mm. Các giá trị này được áp dụng như tiêu chí can thiệp trong bảo trì định kỳ. Một đại lượng cơ bản trong cơ học nứt gãy là hệ số cường độ ứng suất  $K$ , phản ánh khả năng vật liệu chống lại sự lan truyền vết nứt khi xuất hiện ứng suất tập trung. Trong khuôn khổ cơ học nứt gãy tuyến tính đàn hồi (Linear Elastic Fracture Mechanics – LEFM) [133],  $K$  được xác định theo công thức:

$$K = Y \cdot \sigma \cdot \pi \cdot a \quad (5-14)$$

trong đó:  $K$  là hệ số cường độ ứng suất ( $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ );  $Y$  là hệ số hình học (thường lấy  $Y = 1$  trong các trường hợp hình học đơn giản);  $\sigma$  là ứng suất tác dụng ( $\text{N}/\text{cm}^2$ );  $a$  là chiều dài vết nứt (mm). Khi  $K \geq K_{IC}$ , với  $K_{IC}$  là độ bền gãy của vật liệu, hiện tượng lan truyền nứt không kiểm soát có thể xảy ra, dẫn đến phá hủy cấu kiện. Theo dữ liệu thực nghiệm, độ bền gãy  $K_{IC}$  của đồng dao động từ 30 đến 50  $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ , với giá trị trung bình khoảng  $40\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$  được sử dụng trong nhiều nghiên cứu bảo tồn [134, 135].

Để đánh giá nguy cơ phá hủy do nứt gãy trong quá trình sử dụng, nghiên cứu áp dụng phương pháp mô phỏng theo chu kỳ thời gian, trong đó ứng suất và chiều dài vết nứt tại từng thời điểm được sử dụng để tính toán hệ số cường độ ứng suất  $K$ . Khi  $K$  vượt quá ngưỡng bền gãy  $K_{IC}$ , cấu kiện được xem là có nguy cơ mất ổn định và cần xem xét các biện pháp gia cố, phục hồi hoặc thay thế. Nhờ khả năng phân tích phi xâm lấn, chính xác và có tính dự báo cao. Kết quả mô phỏng được trình bày trong Hình 5.15.

Cụ thể, Hình 5.15(a) cho thấy độ rộng vết nứt trong trường hợp không có  $\text{PrCl}_3$  tăng nhanh sau 20 năm và đạt khoảng 0,08 mm vào năm thứ 50, tiệm cận ngưỡng an toàn 0,1 mm. Ngược lại, mẫu có  $\text{PrCl}_3$  duy trì độ rộng ổn định quanh mức  $0,020 \div 0,025$  mm, hoàn toàn nằm trong giới hạn cho phép. Hình 5.15(b) chỉ ra sự khác nhau về chiều dài vết nứt: mẫu không bảo vệ đạt khoảng 1 mm sau 50 năm, trong khi mẫu có  $\text{PrCl}_3$  hầu như không thay đổi ( $0,1 \div 0,2$  mm). Hình 5.15(c) thể hiện sự biến thiên hệ số  $K$ : trong trường hợp không có  $\text{PrCl}_3$ ,  $K$  tăng mạnh sau 30 năm và vượt  $K_{IC} \approx 40\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$  vào cuối giai đoạn nghiên cứu, cho thấy nguy cơ phá hủy cao. Trái lại, mẫu có  $\text{PrCl}_3$  duy trì giá trị  $K$  thấp, luôn nhỏ hơn  $K_{IC}$ , không xuất hiện dấu hiệu nguy

hiếm. Các kết quả này cho thấy  $\text{PrCl}_3$  có thể kiểm soát cả sự phát triển hình học (độ rộng, chiều dài) và cơ học (giá trị  $K$ ) của vết nứt, từ đó ngăn chặn nguy cơ phá hủy giòn hoặc mỏi và đảm bảo tính ổn định lâu dài của tấm phù điêu trong môi trường khắc nghiệt.

$\text{PrCl}_3$  có vai trò then chốt trong việc kiểm soát sự phát triển vết nứt của phù điêu đồng trong môi trường ăn mòn. Khi có  $\text{PrCl}_3$ , cả độ rộng và chiều dài vết nứt đều duy trì ở mức thấp và ổn định trong toàn bộ thời gian khảo sát, trong khi hệ số cường độ ứng suất luôn nhỏ hơn ngưỡng phá hủy  $K_{IC}$ , qua đó loại trừ nguy cơ lan truyền nứt gãy. Ngược lại, ở mẫu không có  $\text{PrCl}_3$ , vết nứt mở rộng nhanh theo thời gian, kèm theo sự gia tăng đáng kể giá trị  $K$ , vốn vượt quá  $K_{IC}$  trong khoảng  $30 \div 50$  năm, chỉ ra rủi ro phá hủy kết cấu cao. Như vậy, việc sử dụng  $\text{PrCl}_3$  không chỉ làm chậm quá trình ăn mòn mà còn góp phần duy trì độ bền cơ học, nâng cao tính ổn định lâu dài và kéo dài tuổi thọ của các công trình phù điêu đồng trong điều kiện môi trường khắc nghiệt.

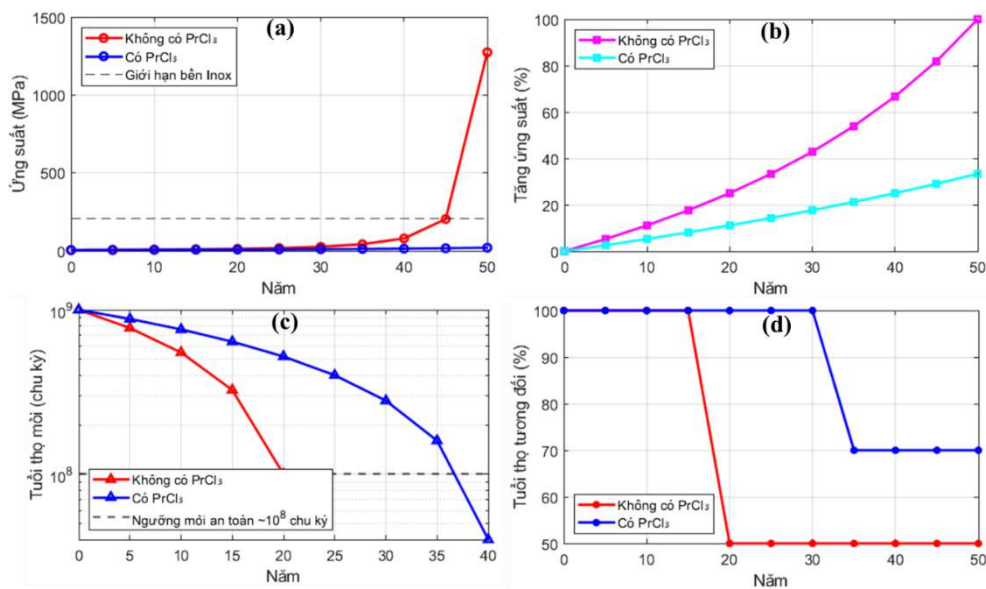
Việc đánh giá sự suy giảm độ bền cơ học của vật liệu là cần thiết nhằm xây dựng chiến lược bảo trì hợp lý, đảm bảo an toàn và tính bền vững dài hạn cho công trình. Các điều kiện biên được xem xét bao gồm ảnh hưởng tổng hợp của độ ẩm cao, khí hậu biển với sự hiện diện của ion  $\text{Cl}^-$ , cũng như các khí ô nhiễm như  $\text{CO}_2$  và  $\text{SO}_2$ , vốn là những tác nhân chính gây ăn mòn điện hóa và ăn mòn hóa học. Quá trình ăn mòn dẫn đến giảm chiều dày của chốt inox và tấm phù điêu, kéo theo sự suy giảm khả năng chịu tải và biến đổi tính chất cơ học theo thời gian. Bên cạnh đó, các tải trọng tĩnh (trọng lượng bản thân) và tải trọng động (gió, rung động) cũng được tính đến như những yếu tố làm gia tăng ứng suất trong cấu kiện và thúc đẩy quá trình hư hỏng. Phương pháp tính toán bao gồm xác định tốc độ ăn mòn thông qua công thức:

$$A_{mất} = v_{corr} \cdot t \cdot A \quad (5-15)$$

trong đó:  $A_{mất}$  là diện tích bị ăn mòn;  $v_{corr}$  là CR;  $t$  là thời gian;  $A$  là diện tích bề mặt chịu tác động ăn mòn. Sau khi tính được độ hao mòn vật liệu theo thời gian.

Mô phỏng FEM được sử dụng để đánh giá sự biến đổi ứng suất, biến dạng và suy giảm độ bền của các cấu kiện, bao gồm tấm phù điêu đồng và chốt inox, dưới tác động của tải trọng chu kỳ và thời gian. Khi ứng suất vượt ngưỡng cho phép hoặc cấu

kiện không còn đáp ứng yêu cầu về độ bền mỏi, thời điểm can thiệp kỹ thuật được xác định. Đồng thời, hiệu quả của chất ức chế ăn mòn  $\text{PrCl}_3$  được phân tích nhằm làm chậm quá trình suy giảm tiết diện, kéo dài tuổi thọ cấu kiện và nâng cao độ an toàn. So sánh hai điều kiện có và không sử dụng  $\text{PrCl}_3$  cho phép xác định hiệu quả ức chế, từ đó xác định thời điểm bảo trì tối ưu và đề xuất giải pháp gia tăng độ bền tổng thể. Kết quả phân tích góp phần dự đoán tuổi thọ sử dụng, xác định thời điểm thay thế hoặc sửa chữa các bộ phận như phù điều đồng và chốt inox, đồng thời hỗ trợ công tác bảo tồn giá trị kết cấu và nghệ thuật của công trình ngoài trời trong điều kiện khí hậu khắc nghiệt.



**Hình 5.16.** Kết quả dự đoán tuổi thọ và thời điểm cần thay thế sửa chữa tấm phù điều và chốt inox: (a) ứng suất, (b) tỷ lệ tăng ứng suất, (c) tuổi thọ mỏi và (d) tuổi thọ tương đối.

Hình 5.16(a) trình bày phân tích tuổi thọ mỏi của chốt inox thông qua số chu kỳ chịu tải (thang logarit) trong 50 năm. Kết quả cho thấy, ở trường hợp không có  $\text{PrCl}_3$ , tuổi thọ mỏi giảm nhanh từ  $\sim 10^9$  xuống dưới  $10^6$  chu kỳ sau 50 năm, tiệm cận ngưỡng mỏi nguy hiểm. Ngược lại, khi có  $\text{PrCl}_3$ , tuổi thọ mỏi giảm rất chậm, duy trì ổn định trong khoảng  $10^7 \div 10^8$  chu kỳ, đảm bảo hiệu suất sử dụng lâu dài. Điều này khẳng định vai trò của  $\text{PrCl}_3$  trong việc hạn chế suy giảm cơ học do ăn mòn của liên kết inox. Hình 5.16(b) thể hiện sự suy giảm tuổi thọ tương đối của vật liệu theo thời gian.

Không có  $\text{PrCl}_3$ , tuổi thọ giảm mạnh từ 100 xuống 50% chỉ sau  $15 \div 20$  năm. Trong khi đó, với  $\text{PrCl}_3$ , độ bền duy trì gần 100% trong 30 năm đầu và vẫn đạt khoảng 70% sau 50 năm, cho thấy hiệu quả bảo vệ gần gấp đôi so với trường hợp không xử lý. Hình 5.16(c) mô tả sự biến thiên ứng suất trong chốt inox. Kết quả chỉ ra rằng không có  $\text{PrCl}_3$ , ứng suất duy trì ổn định trong 30 năm đầu nhưng tăng đột ngột sau 40 năm, vượt xa giới hạn bền của inox (205 MPa) ở năm thứ 50. Ngược lại, khi có  $\text{PrCl}_3$ , ứng suất duy trì ở mức thấp và ổn định trong toàn bộ chu kỳ nghiên cứu.

Kết quả phân tích cho thấy, trong điều kiện không có biện pháp bảo vệ, ăn mòn làm giảm tiết diện chịu lực của chốt inox, dẫn đến sự gia tăng ứng suất nhanh chóng ở giai đoạn cuối vòng đời, tiềm ẩn nguy cơ gãy chốt và phá hủy cấu trúc liên kết. Ngược lại, việc sử dụng  $\text{PrCl}_3$  giúp kiểm soát hiệu quả quá trình ăn mòn, giữ ứng suất ở mức an toàn và góp phần kéo dài tuổi thọ hệ liên kết. Hình 5.16(d) thể hiện sự gia tăng ứng suất tương đối (%) trong chốt inox theo thời gian, phản ánh ảnh hưởng gián tiếp của ăn mòn đến khả năng chịu tải. Ở mẫu không có  $\text{PrCl}_3$ , ứng suất tăng gần gấp đôi sau 50 năm ( $\approx 100\%$  so với ban đầu), trong khi ở mẫu có  $\text{PrCl}_3$ , mức tăng chỉ khoảng 30%. Sự khác biệt rõ rệt này nhấn mạnh vai trò then chốt của  $\text{PrCl}_3$  trong việc hạn chế suy giảm tiết diện chịu lực, duy trì ứng suất trong giới hạn cho phép và đảm bảo thời gian làm việc an toàn lâu dài của hệ thống phù điều và liên kết cơ học trong môi trường khắc nghiệt.

Tóm lại, kết quả nghiên cứu cho thấy chất ức chế ăn mòn  $\text{PrCl}_3$  có ảnh hưởng rõ rệt đến hiệu năng cơ học và độ bền lâu dài của hệ kết cấu phù điều đồng sử dụng chốt inox. Trong điều kiện có  $\text{PrCl}_3$ , vật liệu duy trì được tuổi thọ mỏi cao, tuổi thọ tương đối ổn định trong thời gian dài, đồng thời ứng suất bên trong các chi tiết chịu lực được kiểm soát hiệu quả. Ngược lại, khi không có biện pháp bảo vệ, cấu kiện chịu tác động ăn mòn mạnh, dẫn đến suy giảm nhanh chóng về tuổi thọ mỏi, gia tăng ứng suất nội tại và nguy cơ hư hỏng nghiêm trọng chỉ sau  $15 \div 20$  năm. Những kết quả này khẳng định vai trò thiết yếu của các giải pháp chống ăn mòn, đặc biệt là sử dụng  $\text{PrCl}_3$  như một chất ức chế hiệu quả, nhằm đảm bảo an toàn kết cấu và kéo dài tuổi thọ vận hành của các công trình nghệ thuật – kiến trúc bằng kim loại trong môi trường khắc nghiệt.

**Kết luận** – Thử nghiệm muối cerium (III) chloride, lanthanum (III) chloride và praseodymium (III) chloride làm chất ức chế ăn mòn cho hợp kim đồng trong dung dịch NaCl 0,6 M cho thấy muối chloride của kim loại đất hiếm rất tiềm năng làm phụ gia chống ăn mòn. Kết quả cụ thể như sau:

- ✓ Cả ba muối cerium (III) chloride, lanthanum (III) chloride và praseodymium (III) chloride đều có hiệu suất ức chế cao theo thứ tự tăng dần cerium (III) chloride ( $76,16 \pm 0,49\%$ ) < praseodymium (III) chloride ( $90,74 \pm 2,45\%$ ) < lanthanum (III) chloride ( $94,61 \pm 0,15\%$ ). Muối chloride của kim loại đất hiếm thể hiện khả năng ức chế ăn mòn cục bộ.
- ✓ Kết quả phân tích đa điện cực cho thấy toàn bộ  $REMCl_3$  đều có khả năng giảm thiểu ăn mòn điểm. Kết quả dẫn tới hiện tượng anode nhỏ cathode lớn bị phá vỡ.
- ✓ Bề mặt đồng bị ăn mòn khá mạnh trên toàn bộ bề mặt điện cực. Trong khi đó, bề mặt điện cực ngâm trong hệ có chất ức chế hình thành lớp màng đồng đều và có những kết tinh cục bộ xuất hiện trên bề mặt. Hơn thế nữa, bề mặt ức chế có chứa oxide và hydroxide kim loại ở trạng thái ổn định.
- ✓ Nghiên cứu đã chỉ ra rõ vai trò của  $REMCl_3$  trong việc nâng cao độ bền cơ học và tuổi thọ của hệ kết cấu phù điêu đồng sử dụng chốt inox. Kết quả cho thấy trong điều kiện không có  $REMCl_3$ , các yếu tố như ứng suất, vết nứt và hệ số cường độ ứng suất  $K$  đều tăng nhanh theo thời gian, làm suy giảm tuổi thọ cấu kiện và tiềm ẩn nguy cơ phá hủy sau 15÷50 năm. Ngược lại, khi sử dụng  $REMCl_3$  (cụ thể là  $PrCl_3$ ), các thông số này được kiểm soát hiệu quả, ứng suất duy trì ở mức thấp, vết nứt phát triển chậm và tuổi thọ mới được kéo dài đáng kể. Bên cạnh đó, việc tăng số lượng chốt và đường kính chốt cũng cho thấy hiệu quả rõ rệt trong việc giảm ứng suất phân bố, từ đó nâng cao độ an toàn tổng thể của hệ liên kết.

## KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

**Kết luận** – Nghiên cứu đã đạt được các mục tiêu mà đề tài tập trung giải quyết, bao gồm điều tra và khảo sát, thực nghiệm về cấu trúc, độ cứng Vickers và ăn mòn đến tính toán mô phỏng trong việc cải thiện tuổi thọ của hệ kết cấu phù điêu đồng sử dụng chốt inox khi sử dụng phụ gia chống ăn mòn. Cụ thể như sau:

- ✓ Lịch sử phát triển của nghệ thuật điêu khắc, phù điêu và vật liệu sử dụng, cũng như tình hình nghiên cứu trong và ngoài nước về các công trình xây dựng bằng đồng đã được tìm hiểu trong luận án. Các kết quả đạt được của những nghiên cứu trước đó đã được tóm tắt và nhận xét.
- ✓ Luận án đã thành công trong việc đánh giá hư hỏng xung quanh mối hàn dựa vào phân tích cấu trúc, độ cứng và tính chất ăn mòn tại từng vị trí xung quanh mối hàn. Kết quả cho thấy điểm yếu nhất xung quanh vị trí mối hàn là hợp kim tại vùng ảnh hưởng nhiệt. Thí nghiệm ảnh hưởng nhiệt mô phỏng với điều kiện thực tế cho thấy khi xử lý ở nhiệt độ 100 °C 12 giờ và để nguội 12 giờ, chu kỳ lặp lại 240 giờ có độ bền kém nhất là do sự co giãn vật lý không đàn hồi trong cấu trúc hợp kim trong quá trình xử lý nhiệt.
- ✓ Thép không gỉ 304 (inox 304 hay SS304) sử dụng để làm tắc kê giữ các mảnh đồng trên các bức tường bê tông tại các công trình trong thực tế là một lựa chọn khá tốt vì điện thế ăn mòn của đồng và thép SS304 rất gần nhau. Kết quả cũng cho thấy tùy vào việc thay đổi pH của môi trường, đồng hoặc SS304 được bảo vệ/ăn mòn khi ghép đôi thành cặp galvanic (Cu-SS304). Đồng thời, ăn mòn galvanic của cặp Cu-SS304 cũng được giảm thiểu khi sử dụng hợp chất  $\text{La}(\text{4OHCin})_3$  làm chất ức chế ăn mòn galvanic. Hiệu suất ức chế ăn mòn galvanic của cặp Cu-SS304 đạt được là do quá trình hấp phụ của  $\text{La}(\text{4OHCin})_3$  lên hai điện cực.
- ✓ Để tăng độ bền và tính thẩm mỹ bề mặt các công trình xây dựng bằng đồng, luận án cũng đã sử dụng muối chloride của kim loại đất hiếm (bao gồm cerium (III) chloride, lanthanum (III) chloride và praseodymium (III) chloride) để thử nghiệm làm chất ức chế ăn mòn hợp kim đồng trong dung dịch giả định nước biển. Lanthanum chloride có hiệu quả ức chế cao, tăng nồng độ  $\text{REMCl}_3$  làm tăng hiệu

suất ức chế ăn mòn của đồng và hiệu suất cao nhất trong nghiên cứu này đạt được là  $93,21 \pm 0,78\%$  ở nồng độ thấp 1,2 mM của  $\text{LaCl}_3$ . Đặc biệt, nghiên cứu cũng chứng minh được  $\text{REMCl}_3$  ức chế ăn mòn lỗ do  $\text{REMCl}_3$  phá vỡ mối quan hệ anode nhỏ cathode lớn.

- ✓ Luận án cũng đã chứng minh vai trò của  $\text{REMCl}_3$  (ví dụ cụ thể là  $\text{PrCl}_3$ ) trong việc cải thiện đáng kể độ bền cơ học và tuổi thọ của hệ kết cấu phù điêu đồng sử dụng chốt inox. Thông qua các phân tích mô phỏng, kết quả cho thấy rằng trong điều kiện không có  $\text{PrCl}_3$ , các yếu tố như ứng suất, vết nứt và hệ số cường độ ứng suất K đều tăng nhanh theo thời gian, làm suy giảm tuổi thọ cấu kiện và tiềm ẩn nguy cơ phá hủy sau  $15 \div 50$  năm. Ngược lại, khi sử dụng  $\text{PrCl}_3$ , các thông số này được kiểm soát hiệu quả, ứng suất duy trì ở mức thấp, vết nứt phát triển chậm và tuổi thọ mới được kéo dài đáng kể. Bên cạnh đó, việc tăng số lượng chốt và đường kính chốt cũng cho thấy hiệu quả rõ rệt trong việc giảm ứng suất phân bố, từ đó nâng cao độ an toàn tổng thể của hệ liên kết.

**Những đóng góp mới của luận án** – Dựa vào các kết quả đạt được và cập nhật tình hình nghiên cứu trong và ngoài nước, luận án thể hiện được khá nhiều đóng góp mới trong ngành kỹ thuật xây dựng, cụ thể như sau:

- ✓ Đề tài được tiếp cận và đánh giá một cách đa chiều từ kết cấu xây dựng đến luyện kim, hóa vật liệu, vật liệu xây dựng, cơ khí và ăn mòn, trên cùng một đối tượng nghiên cứu.
- ✓ Luận án đã đánh giá hư hỏng xung quanh vị trí mối hàn đồng – đồng dựa vào độ cứng, cấu trúc hợp kim và khả năng chống ăn mòn của từng vị trí xung quanh mối hàn (vật liệu ban đầu, mối hàn và vùng ảnh hưởng nhiệt).
- ✓ Luận án cũng chứng minh việc lựa chọn thép không gỉ 304 làm tắc kê gần như là lựa chọn phù hợp trong phạm vi điều kiện khảo sát. Đồng thời, luận án cũng tiến cử được hợp chất  $\text{La}(\text{4OHCin})_3$  có thể giảm thiểu ăn mòn galvanic của cặp Cu-SS304. Kết quả thể hiện bằng chứng khoa học cụ thể để các kỹ sư xây dựng có minh chứng trong quá trình lựa chọn vật liệu.
- ✓ Hợp chất  $\text{REMCl}_3$  được chứng minh có khả năng chống ăn mòn đồng ở hiệu suất cao, đặc biệt là giảm thiểu ăn mòn điểm xảy ra trên bề mặt đồng.

**Kiến nghị** – Dựa vào kinh nghiệm và các hướng mở từ kết quả thu được của luận án, các hướng nghiên cứu tiếp theo cần thực hiện như sau:

- ✓ Tính chất cơ cụ thể từng vị trí xung quang mối hàn như mối hàn, vùng ảnh hưởng nhiệt và hợp kim ban đầu cần được kiểm tra bằng phương pháp micro tensile.
- ✓ Giảm thiểu ăn mòn galvanic (hợp chất  $\text{La}(\text{4OH}(\text{Cin})_3)$ ) của cặp Cu-SS304 cần được ứng dụng làm phụ gia của dầu hay mỡ và thử nghiệm thực tế.
- ✓ Ước chế ăn mòn đồng cần được thử nghiệm trong nhuộm đồng và sơn kim loại gốc nước.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Cambridge University Press. (1911).
- [2] Bobrov, V. (2021). Shigir idol: Origin of monumental sculpture and ideas about the ways of preservation of the representational tradition. *Quaternary International*, 573, 38–48.
- [3] Smith, W. S., & Simpson, W. K. (1998). *The art and architecture of ancient Egypt* (3rd ed.). Yale University Press.
- [4] Cook, R. M. (1986). *Greek art*. Penguin.
- [5] Kim, N. C. (2015). *The origins of ancient Vietnam*. Oxford University Press.
- [6] Le Meur, C., Cadet, M., Doan, N. V., Trien, D. N., Cloquet, C., Dillmann, P., Thote, A., & Pryce, T. O. (2021). Typo-technological, elemental and lead isotopic characterization and interpretation of Đông Sơn miniature drums. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 38, 103017.
- [7] Murray, P., & Murray, L. (1989). *Penguin dictionary of art & artists*. Penguin.
- [8] Rogers, R. (1974). *Relief sculpture*. Oxford University Press.
- [9] Wilhelm, K., Longman, J., Orr, S. A., & Viles, H. (2021). Stone-built heritage as a proxy archive for long-term historical air quality: A study of weathering crusts on three generations of stone sculptures on Broad Street, Oxford. *Science of the Total Environment*, 759, 143916.
- [10] Wang, X., Zhen, G., Hao, X., Tong, T., Ni, F., Wang, Z., Jia, J., Li, L., & Tong, H. (2020). Spectroscopic investigation and comprehensive analysis of the polychrome clay sculpture of Hua Yan Temple of the Liao Dynasty. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 240, 118574.
- [11] De Laet, S. J. (1994). *History of humanity: Prehistory and the beginnings of civilization*. UNESCO.
- [12] Nickel, H. (1989). The emperor's new saddle cloth: The ephippium of the equestrian statue of Marcus Aurelius. *Metropolitan Museum Journal*, 24, 17–24.
- [13] Bloch, A. (2009). Baptism and the frame of the south door of the Baptistery, Florence. *Sculpture Journal*, 18, 24–37.
- [14] Paolucci, A. (1996). *The origins of Renaissance art: The Baptistery doors, Florence*. George Braziller.
- [15] Shearman, J. (1992). *Art and the spectator in the Italian Renaissance*. Princeton University Press.
- [16] Littleton, C. S. (Ed.). (2002). *Mythology: The illustrated anthology of world myth and storytelling*. Duncan Baird Publishers.
- [17] Anisimov, E. V. (1993). *The reforms of Peter the Great: Progress through coercion in Russia*. M.E. Sharpe.
- [18] Hughes, L. (1998). *Russia in the age of Peter the Great*. Yale University Press.
- [19] Wilkins, D. G. (1994). *Art past, art present*. Prentice Hall.
- [20] Wilkins, D. G., Schultz, B., & Linduff, K. M. (2009). *Art past, art present*. Prentice Hall.
- [21] Strong, J. S. (2004). *Relics of the Buddha*. Princeton University Press.

- [22] Maud, J. (2017). Buddhist relics and pilgrimage. In *The Oxford handbook of contemporary Buddhism*. Oxford University Press.
- [23] Nagata, Y. (1994). *Chokoso daibutsu wo tsukuru*. Kajima Institute Publishing.
- [24] McDaniel, J. (2015). *Spectacle attractions and Buddhism in Southeast Asia* (DORISEA Working Paper No. 15).
- [25] Joo, J., Yim, J., & Lee, C. K. (2009). Protecting cultural heritage tourism sites with the ubiquitous sensor network. *Journal of Sustainable Tourism*, 17(4), 397–406.
- [26] Moore, E. H. (2011). Unexpected spaces at the Shwedagon. In R. M. Brown & D. S. Hutton (Eds.), *A companion to Asian art and architecture*. Wiley-Blackwell.
- [27] Blanchet, C., & Dard, B. (2017). *The Statue of Liberty*. New Word City.
- [28] Moreno, B. (2004). *The Statue of Liberty*. Arcadia Publishing.
- [29] Yellin, J. F. (1986). *The myth of the Statue of Liberty and its place in American culture*. *American Quarterly*, 38(5), 798–826.
- [30] Solomons, D. (2020). Marisol's antimonument: Masculinity, pan-Americanism, and other imaginaries. *The Art Bulletin*, 102(1), 104–129.
- [31] Conn, R. T. (2020). *Bolívar's afterlife in the Americas: Biography, ideology, and the public sphere*. Palgrave Macmillan.
- [32] Centeno, M. A. (1999). War and memories: Symbols of state nationalism in Latin America. *European Review of Latin American and Caribbean Studies*, 67, 75–99.
- [33] Assad, M., & Carlos, R. (2005). *The homeland on Paseo de la Reforma*. UNAM.
- [34] Contreras-Vargas, J., & Cama-Villafranca, J. (2019). The metal patina and surface layer of El Caballito: Calling things by their name. In *Metal 2019: Proceedings of the Interim Meeting of the ICOM-CC Metals Working Group* (pp. 322–328). ICOM-CC and HE-Arc CR.
- [35] Vargas, J. C. (2023). *An eagle and a quiver that have highly offended the Mexican nation*. *Intervención*.
- [36] Ramírez de Alba, H. (2024). *La identidad universitaria y el patrimonio cultural mexicano*. *Revista Identidad Universitaria*, 1(26), 8–10.
- [37] Castillo, J. I. (2002). *El angel de la independencia*. Universidad Autónoma de Nayarit.
- [38] Fagg, W. B. (1959). Two pinnacles of African art: Ife and Benin. *The UNESCO Courier*, 12(10), 15–17.
- [39] Greenfield, J. (2007). *The return of cultural treasures*. Cambridge University Press.
- [40] Gore, C. (1997). *Casting identities in contemporary Benin City*. *African Arts*, 30(3), 54–61.
- [41] Herbert, E. W. (1973). *Aspects of the use of copper in pre-colonial West Africa*. *The Journal of African History*, 14(2), 179–194.
- [42] Posnansky, M. (1977). *Archaeology and the reconstruction of African history*. *The Journal of African History*, 18(2), 287–300.

- [43] Roth, H. L. (1903). *Great Benin: Its customs, art and horror*. Smithsonian Institution Libraries.
- [44] Fagg, W. B. (1963). *Nigerian images*. Lund Humphries.
- [45] Ward-Jackson, P. (2011). *Public sculpture of historic Westminster* (Vol. 1). Liverpool University Press.
- [46] Hipsher, S. A. (2023). Vietnam. In *The private sector's role in poverty reduction in Asia*. Chandos Publishing.
- [47] Pryce, T. O., Cadet, M., Allard, F., Kim, N. C., Hiep, T. H., Dung, L. T. M., Lam, W., & Foy, E. (2022). *Metallurgical traditions and exchange networks of Đông Sơn bronze drums in northern Vietnam*. *Archaeological and Anthropological Sciences*, 14(16), 1–16.
- [48] Huyen, P. M. (2005). *A typological study of bronze drums in the Ha Giang Museum*. Institute of Archaeology.
- [49] Le Meur, C., Cadet, M., Doan, N. V., Trien, D. N., Cloquet, C., Dillmann, P., Thote, A., & Pryce, T. O. (2021). [Duplicate reference]. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 38, 103017.
- [50] Nguyen, H. N. (2022). Challenges of Vietnamese archaeological heritage management: A case study of the Vuon Chuoi site, Hoai Duc, Hanoi. *SPAFA Journal*.
- [51] Watanabe, M., & Kumai, S. (2009). *Interfacial microstructure and mechanical properties of friction stir welded copper/aluminum lap joints*. *Materials Transactions*, 50(2), 286–292.
- [52] Pushkin, M. S., Greenberg, B. A., Ivanov, M. A., Inozemtsev, A. V., Patselov, A. M., & Besshaposhnikov, Y. P. (2021). *Mechanical and corrosion properties of layered copper–steel composites produced by additive manufacturing*. *Composite Interfaces*, 28(1), 63–76.
- [53] El-Rafey, M. E., El-Ashram, A., Albadrany, I. M., & Syala, E. (2025). *Corrosion behavior and microstructural evolution of copper alloys exposed to marine environments*. *Scientific Reports*, 15, 27729.
- [54] Wang, B., Ge, F., Zhang, H., Du, R., Fan, Y., & Pan, J. (2023). *Microstructure evolution and corrosion resistance of copper alloys under chloride-containing environments*. *Journal of Materials Research and Technology*, 23, 6150–6161.
- [55] Tang, Y., Zhang, Y., Hu, M., Miao, B., Zhou, Y., Li, S., & Wu, Q. (2025). *Fatigue crack propagation behavior of corroded copper alloy components under cyclic loading*. *Engineering Fracture Mechanics*, 315, 110797.
- [56] Lin, J. W., Chang, H. C., & Wu, M. H. (2014). *Effects of process parameters on the microstructure and mechanical properties of friction stir welded copper joints*. *Journal of Manufacturing Processes*, 16(2), 296–304.
- [57] Nam, N. D., Thang, V. Q., Hoai, N. T., & Hien, P. V. (2016). *The role of chloride ions on the atmospheric corrosion of copper in tropical marine environments*. *Corrosion Science*, 112, 451–461.
- [58] Yin, Z. F., Yan, M. L., Bai, Z. Q., Zhao, W. Z., & Zhou, W. J. (2008). *Electrochemical behaviour of copper in NaCl solution studied by electrochemical impedance spectroscopy*. *Electroch*

- [59] Song, G., Johannesson, B., Hapugoda, S., & StJohn, D. (2004). *Galvanic corrosion of magnesium alloy AZ91D in contact with an aluminium alloy, steel and zinc*. *Corrosion Science*, 46(4), 955–977.
- [60] Blasco-Tamarit, E., Igual-Muñoz, A., Antón, J. G., & García-García, D. (2008). *Effect of chloride concentration on the electrochemical behaviour of copper in neutral chloride media*. *Corrosion Science*, 50(7), 3590–3598.
- [61] Zhang, X. G., & Valeriotte, E. M. (1993). *Galvanic corrosion behaviour of copper alloys in chloride solutions*. *Corrosion Science*, 34(12), 1957–1972.
- [62] Souto, R. M., Gonzalez-Garcia, Y., Bastos, A. C., & Simoes, A. M. (2007). *Investigation of copper corrosion in chloride media using electrochemical impedance spectroscopy*. *Corrosion Science*, 49(12), 4568–4580.
- [63] Sánchez-Tovar, R., Montañés, M. T., & García-Antón, J. (2010). *The influence of chloride concentration on the corrosion and passivation behaviour of copper in alkaline media*. *Corrosion Science*, 52(3), 722–733.
- [64] El-Dahshan, M. E., El Din, A. M. S., & Haggag, H. H. (2002). *Corrosion inhibition of copper in desalination plants using organic inhibitors*. *Desalination*, 142(2), 161–169.
- [65] Schikorr, G. (1939). *Über die Reaktionen zwischen Eisen, seinen Oxiden und Wasser*. *Transactions of the Electrochemical Society*, 76, 247–258.
- [66] Von Fraunhofer, J. A., & Lubinski, A. T. (1974). *Corrosion of dental copper alloys in chloride environments*. *Corrosion Science*, 14(4), 225–232.
- [67] Glass, G. K., & Ashworth, V. (1985). *The corrosion of copper in chloride-containing environments*. *Corrosion Science*, 25(10–11), 971–983.
- [68] Schmidt, D. P., Skelton, D. R., & Malham, M. E. (2009). *Technical Report ARMET-TR-08023*.
- [69] Ni, Q., Xia, X., Zhang, J., Dai, N., & Fan, Y. (2017). *Electrochemical investigation of the corrosion inhibition behavior of copper in acidic solution by organic inhibitors*. *Electrochimica Acta*, 247, 207–215.
- [70] Hu, S., Liu, R., Liu, L., Cui, Y., & Wang, F. (2021). *Corrosion behavior and mechanism of copper in simulated atmospheric environments containing chloride ions*. *Journal of Materials Research and Technology*, 13, 1402–1415.
- [71] Xu, Y., Hou, X., Shi, Y., Zhang, W., Gu, Y., Feng, C., & Komanicky, V. (2021). *Corrosion behavior and oxide film characteristics of copper exposed to chloride-containing environments*. *Corrosion Science*, 191, 109729.
- [72] Yaro, A. S., Khadom, A. A., & Idan, M. A. (2014). *Copper corrosion inhibition by potassium iodide in sulfuric acid*. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(4), 2120–2128.
- [73] Udoh, I. I., Shi, H., Soleymanibrojeni, M., Liu, F., & Han, E. H. (2020). *Atmospheric corrosion behavior of copper and copper alloys under marine environmental conditions*. *Journal of Materials Science & Technology*, 44, 102–115.
- [74] Hu, S., Jia, W., Chen, Z., & Guo, X. (2020). *Electrochemical corrosion behavior of copper and its inhibition in chloride-containing environments*. *Surface Review and Letters*, 27(6), 1950146.

- [75] Lee, H. P., & Nobe, K. (1986). *Electrochemical behavior and corrosion characteristics of copper in chloride media*. *Journal of the Electrochemical Society*, 133(10), 2035–2043.
- [76] Barcia, O. E., Mattos, O. R., Pebere, N., & Tribollet, B. (1993). *Mass-transfer study for the electrodisolution of copper in hydrochloric acid solution by the impedance technique*. *Journal of the Electrochemical Society*, 140(10), 2825–2832.
- [77] Sanchez, M. P., Barrera, M., Gonzalez, S., & Souto, R. M. (1990). *The electrochemical behaviour of copper in chloride solutions studied by impedance techniques*. *Electrochimica Acta*, 35(8), 1337–1343.
- [78] Andersen, T. N., Ghandehari, M. H., & Eyring, H. (1975). *Kinetics and mechanism of copper dissolution in acidic chloride solutions*. *Journal of the Electrochemical Society*, 122(12), 1580–1585.
- [79] Quartarone, G., Zingales, A., Bellomi, T., Bonaldo, L., Gajo, M., & Paolucci, G. (2005). *Copper corrosion inhibition by azole derivatives in chloride solutions*. *Corrosion*, 61(11), 1041–1049.
- [80] Khaled, K. F. (2008). *Adsorption and inhibitive properties of a new synthesized guanidine derivative on corrosion of copper in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*. *Applied Surface Science*, 255(5), 1811–1818.
- [81] Moretti, G., & Guidi, F. (2002). *Tryptamine as a green iron corrosion inhibitor in 0.5 M deaerated sulphuric acid*. *Corrosion Science*, 44(9), 1995–2011.
- [82] Scott, D. A., Podany, J., & Considine, B. B. (1994). *Ancient & historic metals: Conservation and scientific research*. Getty Conservation Institute.
- [83] Vlasove, D. Y., Frank-Kamenetskaya, O. V., & Manurtdinova, V. V. (2019). *The effect of the environment on Saint Petersburg's cultural heritage*. In O. Frank-Kamenetskaya, D. Vlasov, & V. Rytikova (Eds.), *The effect of the environment on Saint Petersburg's cultural heritage*. Springer.
- [84] The Statue of Liberty. (2014). *Metallography, Microstructure, and Analysis*, 3, 424–430.
- [85] Nguyen, T. H. T. (n.d.). *Bảo quản hiện vật chất liệu kim loại tại Bảo tàng Lịch sử Quốc gia*.
- [86] ISO 8044:2020. (2020). *Corrosion of metals and alloys—Basic terms and definitions*. International Organization for Standardization.
- [87] Dang, N. T., Tran, D. P., & Nguyen, D. T. (2004). *Nghiên cứu quá trình ăn mòn đồng trong môi trường khí quyển biển Việt Nam*. *VNU Journal of Science: Natural Sciences and Technology*, 20(3PT), 15–21.
- [88] Thanh, P. C., Lan, H. L., & Le Hien, N. T. (2015). *Nghiên cứu chất ức chế ăn mòn kim loại trong môi trường nước biển Việt Nam*. *Petrovietnam Journal*, 6, 51–60.
- [89] Duong, V. V., Thom, N. T. H., Con, T. H., & Thao, T. T. (2019). *Nghiên cứu đánh giá khả năng ức chế ăn mòn của vật liệu silica gel chứa chất ức chế bay hơi*. *Phân tích, Hóa, Lý và Sinh học*, 24(4), 187–191.

- [90] Trung tâm Nhiệt đới Việt–Nga. (2024). *Silicagel ức chế ăn mòn kim loại VNI-10S*. <https://trungtamnhietdoivietnga.com.vn/silicagel-uc-che-an-mon-kim-loai-vni-10s>
- [91] Argyropoulos, V., Hein, A., & Harith, M. A. (2007). Strategies for saving our cultural heritage. In V. Argyropoulos et al. (Eds.), *Strategies for saving our cultural heritage* (pp. 166–170). TEI of Athens.
- [92] Mansfeld, F., Smith, T., & Parry, E. P. (1971). *Electrochemical impedance studies of copper corrosion in chloride environments*. *Corrosion*, 27(7), 289–294.
- [93] Walker, R. (1975). *Corrosion problems associated with copper and copper alloys in marine environments*. *Corrosion*, 31(3), 97–100.
- [94] Wu, J., Wang, L., Liu, P., Liu, Y., Chen, B., Tao, Z., & He, W. (2017). In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 1829, p. 020047).
- [95] Chooto, P., Aemaek Tappachai, W., Duangthong, S., & Manaboot, S. (2020). *Natural products as green inhibitors for copper corrosion in acidic medium*. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 38(5), 343–350.
- [96] Fouda, A. S., Shalabi, K., & Idress, A. A. (2015). *Ceratonia siliqua extract as a green corrosion inhibitor for copper and brass in nitric acid solutions*. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 8(3–4), 17–29.
- [97] Tan, B., Liu, Y., Gong, Z., Zhang, X., & Chen, J. (2024). *Recent advances in ionic liquid-based corrosion inhibitors for copper and copper alloys: Mechanisms and applications*. *Journal of Molecular Liquids*, 397, 124117.
- [98] Song, H., Bhadbhade, N., & Huang, Y. (2016). Sustainability assessment and performance improvement of electroplating process systems. In *Sustainability in the design, synthesis and analysis of chemical engineering processes* (pp. 227–248). Elsevier.
- [99] Luo, K., & Huang, Y. (1997). *Application of artificial neural networks to corrosion prediction and materials performance evaluation*. *Engineering Applications of Artificial Intelligence*, 10(4), 321–333.
- [100] Deacon, G. B., Forsyth, M., Junk, P. C., Leary, S. G., & Lee, W. W. (2009). *Corrosion inhibition of copper by phthalocyanine and porphyrin complexes*. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 635(5–6), 833–839.
- [101] ASTM International. (2017). *ASTM E3-11(2017): Standard guide for preparation of metallographic specimens*.
- [102] ASTM International. (2013). *ASTM G5: Standard reference test method for making potentiodynamic anodic polarization measurements*.
- [103] Tiêu chuẩn Quốc gia. (2014). *TCVN 197-1:2014 Metallic materials—Tensile testing—Part 1: Method of test at room temperature*.
- [104] ASTM International. (2022). *ASTM E384-22: Test method for microindentation hardness*.
- [105] Mayneord, W. V. (1979). *John Frederick Danielli, 1911–1979. Biographical Memoirs of Fellows of the Royal Society*, 25, 144–178.
- [106] Barsoukov, E., & Macdonald, J. R. (2005). *Impedance spectroscopy: Theory, experiment, and applications* (2nd ed.). Wiley.

- [107] Feiner, A. S., & McEvoy, A. J. (1994). *Corrosion experiments for the undergraduate laboratory*. *Journal of Chemical Education*, 71(6), 493–494.
- [108] ASTM International. (2009). *ASTM G71-81: Standard guide for conducting and evaluating galvanic corrosion tests in electrolytes*.
- [109] Einstein, A. (1916). Die Grundlage der allgemeinen Relativitätstheorie. *Annalen der Physik*, 354, 769–822.
- [110] Khaled, K. F., Hamed, M. N. H., Abdel-Azim, K. M., & Abdelshafi, N. S. (2011). *Electrochemical and molecular dynamics simulation studies on the corrosion inhibition of copper by some azole derivatives in acidic medium*. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 15(4), 663–673.
- [111] Antonijević, M. M., Milić, S. M., & Petrović, M. B. (2009). *Films formed on copper surface in chloride media in the presence of azoles*. *Corrosion Science*, 51(6), 1228–1237.
- [112] Jones, D. A. (1996). *Principles and prevention of corrosion*. Prentice Hall.
- [113] Liao, X., Cao, F., Zheng, L., Liu, W., Chen, A., Zhang, J., & Cao, C. (2011). *Corrosion behaviour of copper under chloride-containing thin electrolyte layers*. *Corrosion Science*, 53(10), 3289–3298.
- [114] Ni, Q., Xia, X., Zhang, J., Dai, N., & Fan, Y. (2017). [Duplicate reference]. *Electrochimica Acta*, 247, 207–215.
- [115] Ma, H., Li, G., Li, Y., Yin, T., Liu, J., Zhao, Y., Tian, H., & Cui, Z. (2025). *Effect of chloride-induced corrosion on the fatigue crack growth behavior of copper alloys in marine environments*. *Corrosion Science*, 252, 112982.
- [116] Seter, M., Hinton, B., & Forsyth, M. (2012). *The corrosion inhibition of copper by benzotriazole in chloride solutions studied using electrochemical impedance spectroscopy*. *Journal of the Electrochemical Society*, 159(4), C181–C189.
- [117] Vuong, B. X., Huynh, T. L., Tran, T. Q. N., Vattikuti, S. P., Manh, T. D., Nguyen, T. P., & Dang, N. D. (2022). *Enhanced corrosion resistance of copper-based coatings through graphene incorporation for marine applications*. *Materials Today Communications*, 31, 103641.
- [118] Barnum, D. W. (1983). *Ligand effects in copper coordination chemistry and corrosion inhibition mechanisms*. *Inorganic Chemistry*, 22(16), 2297–2305.
- [119] Calatayud, M., Markovits, A., Ménétrey, M., Munuera, G., & Minot, C. (2003). *Adsorption on perfect and reduced surfaces of metal oxides*. *Catalysis Today*, 85(2–4), 125–143.
- [120] King, F., Quinn, M. J., & Litke, C. D. (1995). *The electrochemistry of copper in alkaline chloride solutions*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 385(1–2), 45–55.
- [121] Ganzha, S. V., Maksimova, S. N., Grushevskaya, S. N., & Vvedenskii, A. V. (2011). *Adsorption and inhibition effects of organic compounds on copper corrosion in chloride media*. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 47(2), 191–202.

- [122] Idriss, H. (2021). *Surface reactions of ethanol over copper-based catalysts: Fundamental aspects and catalytic implications*. *Surface Science*, 712, 121894.
- [123] Sarkar, A., Loho, C., Velasco, L., Thomas, T., Bhattacharya, S. S., Hahn, H., & Djenadic, R. (2017). *Multicomponent equiatomic rare earth oxides with a highly disordered fluorite structure: A new class of entropy-stabilized materials*. *Dalton Transactions*, 46(36), 12167–12176.
- [124] Kotani, A., & Ogasawara, H. (1992). *Theory of core-level spectroscopy in transition metal compounds*. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 60(3), 257–299.
- [125] Schindelholz, E. J., Cong, H., Jove-Colon, C. F., Li, S., Ohlhausen, J. A., & Moffat, H. K. (2018). *Electrochemical aspects of copper corrosion and oxide formation in aqueous environments*. *Electrochimica Acta*, 276, 194–206.
- [126] ASTM International. (2024). *Standard test method for measurement of fatigue crack growth rates*.
- [127] ACI Committee 224. (2002). *ACI PRC-224-01: Control of cracking in concrete structures*. American Concrete Institute.
- [128] Perez, N. (2005). *Linear elastic fracture mechanics*. In *Fracture mechanics* (3rd ed.). CRC Press.
- [129] Hohnbaum, C. C. (2019). *Fracture toughness and fatigue crack growth rate characterization of Inconel 718 formed by laser powder bed fusion* [Master's thesis, Air Force Institute of Technology].
- [130] Lui, H., Yan, J., Li, A., He, Z., Xie, Y., Yan, H., Dawei, H. (2024). *A Relationship between fracture toughness  $K_{IC}$  and energy release rate  $G_c$  according to fracture morphology analysis*. *Crystals*, 14, 740.

## PHỤ LỤC

### Phụ lục 1. Giấy phép sử dụng hình ảnh trong Hình 1.1.

#### LICENSED CONTENT

|                   |                                  |                  |                                |
|-------------------|----------------------------------|------------------|--------------------------------|
| Publication Title | Journal of Archaeological Sci... | Country          | United Kingdom of Great Bri... |
| Article Title     | Typo-technological, element...   | Rightsholder     | Elsevier Science & Technolo... |
| Author / Editor   | Elsevier (Firm),                 | Publication Type | e-Journal                      |
| Date              | 01/01/2014                       | Start Page       | 103017                         |
| Language          | English                          | Volume           | 38                             |

#### REQUEST DETAILS

|                                                        |                              |                             |                                  |
|--------------------------------------------------------|------------------------------|-----------------------------|----------------------------------|
| Portion Type                                           | Chart/graph/table/figure     | Distribution                | Worldwide                        |
| Number of Charts / Graphs / Tables / Figures Requested | 1                            | Translation                 | Original language plus all ot... |
| Format (select all that apply)                         | Electronic                   | Copies for the Disabled?    | No                               |
| Who Will Republish the Content?                        | Author of requested content  | Minor Editing Privileges?   | Yes                              |
| Duration of Use                                        | Life of current edition      | Incidental Promotional Use? | Yes                              |
| Lifetime Unit Quantity                                 | Up to 9,999                  | Currency                    | USD                              |
| Rights Requested                                       | Main product and any prod... |                             |                                  |

#### NEW WORK DETAILS

|                 |                           |                            |                    |
|-----------------|---------------------------|----------------------------|--------------------|
| Title           | NGHIÊN CỨU CƠ CHẾ HƯ H... | Institution Name           | Duy Tan University |
| Instructor Name | Nguyen Thi Nam Hai        | Expected Presentation Date | 2025-12-31         |

#### ADDITIONAL DETAILS

|                                                               |                    |
|---------------------------------------------------------------|--------------------|
| The Requesting Person / Organization to Appear on the License | Nguyen Thi Nam Hai |
|---------------------------------------------------------------|--------------------|

#### REQUESTED CONTENT DETAILS

|                                                           |                               |                                                    |                                |
|-----------------------------------------------------------|-------------------------------|----------------------------------------------------|--------------------------------|
| Title, Description or Numeric Reference of the Portion(s) | Figure 2                      | Title of the Article / Chapter the Portion Is From | Typo-technological, element... |
| Editor of Portion(s)                                      | Le Meur, Clémence; Cadet, ... | Author of Portion(s)                               | Le Meur, Clémence; Cadet, ...  |
| Volume / Edition                                          | 38                            | Publication Date of Portion                        | 2021-08-01                     |
| Page or Page Range of Portion                             | 103017                        |                                                    |                                |

## Phụ lục 2. Giấy phép sử dụng hình ảnh trong Hình 1.2.

### LICENSED CONTENT

|                   |                                            |                  |                                          |
|-------------------|--------------------------------------------|------------------|------------------------------------------|
| Publication Title | Quaternary international : the journal ... | Country          | United Kingdom of Great Britain and N... |
| Article Title     | Shigir idol: Origin of monumental sculp... | Rightholder      | Elsevier Science & Technology Journals   |
| Author / Editor   | INTERNATIONAL UNION FOR QUATER...          | Publication Type | Monographic Series                       |
| Date              | 01/01/1989                                 | Start Page       | 38                                       |
| Language          | English                                    | Volume           | 573                                      |

### REQUEST DETAILS

|                                                        |                         |                             |                                        |
|--------------------------------------------------------|-------------------------|-----------------------------|----------------------------------------|
| Number of Charts / Graphs / Tables / Figures Requested | 2                       | Distribution                | Worldwide                              |
| Format (select all that apply)                         | Electronic              | Translation                 | Original language plus one translation |
| Who Will Republish the Content?                        | Academic institution    | Copies for the Disabled?    | Yes                                    |
| Duration of Use                                        | Life of current edition | Minor Editing Privileges?   | Yes                                    |
| Lifetime Unit Quantity                                 | Up to 9,999             | Incidental Promotional Use? | Yes                                    |
| Rights Requested                                       | Main product            | Currency                    | USD                                    |

### NEW WORK DETAILS

|                 |                                    |                            |                    |
|-----------------|------------------------------------|----------------------------|--------------------|
| Title           | NGHIÊN CỨU CƠ CHẾ HƯ HỎNG VÀ PH... | Institution Name           | Duy Tan university |
| Instructor Name | Nguyen Thi Nam Hai                 | Expected Presentation Date | 2025-12-12         |

### ADDITIONAL DETAILS

|                                                               |                    |
|---------------------------------------------------------------|--------------------|
| The Requesting Person / Organization to Appear on the License | Nguyen Thi Nam Hai |
|---------------------------------------------------------------|--------------------|

### REQUESTED CONTENT DETAILS

|                                                           |                  |                                                    |                                            |
|-----------------------------------------------------------|------------------|----------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| Title, Description or Numeric Reference of the Portion(s) | Figure 2         | Title of the Article / Chapter the Portion Is From | Shigir idol: Origin of monumental sculp... |
| Editor of Portion(s)                                      | Bobrov, Vladimir | Author of Portion(s)                               | Bobrov, Vladimir                           |
| Volume / Edition                                          | 573              | Publication Date of Portion                        | 2021-01-30                                 |
| Page or Page Range of Portion                             | 38-48            |                                                    |                                            |

Phụ lục 3. Giấy phép sử dụng hình ảnh trong Hình 1.8.

LICENSED CONTENT

|                   |                               |                  |                    |
|-------------------|-------------------------------|------------------|--------------------|
| Publication Title | Archaeological and anthrop... | Rightsholder     | Springer Nature BV |
| Article Title     | Copper-base metal supply d... | Publication Type | Journal            |
| Date              | 01/01/2009                    | Issue            | 1                  |
| Language          | English                       | Volume           | 14                 |
| Country           | Germany                       |                  |                    |

REQUEST DETAILS

|                                                        |                              |                             |                                 |
|--------------------------------------------------------|------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|
| Portion Type                                           | Chart/graph/table/figure     | Distribution                | Worldwide                       |
| Number of Charts / Graphs / Tables / Figures Requested | 1                            | Translation                 | Original language plus one t... |
| Format (select all that apply)                         | Electronic                   | Copies for the Disabled?    | No                              |
| Who Will Republish the Content?                        | Academic institution         | Minor Editing Privileges?   | Yes                             |
| Duration of Use                                        | Life of current edition      | Incidental Promotional Use? | Yes                             |
| Lifetime Unit Quantity                                 | Up to 9,999                  | Currency                    | USD                             |
| Rights Requested                                       | Main product and any prod... |                             |                                 |

NEW WORK DETAILS

|                 |                           |                            |                    |
|-----------------|---------------------------|----------------------------|--------------------|
| Title           | NGHIÊN CỨU CƠ CHẾ HƯ H... | Institution Name           | Duy Tan University |
| Instructor Name | Nguyen Thi Nam Hai        | Expected Presentation Date | 2025-12-31         |

ADDITIONAL DETAILS

|                                                               |                    |
|---------------------------------------------------------------|--------------------|
| The Requesting Person / Organization to Appear on the License | Nguyen Thi Nam Hai |
|---------------------------------------------------------------|--------------------|

REQUESTED CONTENT DETAILS

|                                                           |                                   |                                                    |                                   |
|-----------------------------------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------------------------|-----------------------------------|
| Title, Description or Numeric Reference of the Portion(s) | Figure 3                          | Title of the Article / Chapter the Portion Is From | Copper-base metal supply d...     |
| Editor of Portion(s)                                      | Pryce, T. O.; Cadet, M?lissa; ... | Author of Portion(s)                               | Pryce, T. O.; Cadet, M?lissa; ... |
| Volume / Edition                                          | 14                                | Publication Date of Portion                        | 2022-01-01                        |
| Page or Page Range of Portion                             | Figure 3                          |                                                    |                                   |



**Phụ lục 4.** Giấy phép sử dụng hình ảnh trong Hình 1.8, 1.9 và 1.12.

 **CC BY-NC-ND 4.0**

# **ATTRIBUTION-NONCOMMERCIAL-NODERIVATIVES 4.0 INTERNATIONAL**

## **Deed**

Canonical URL : <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

[See the legal code](#)

### **You are free to:**

**Share** — copy and redistribute the material in any medium or format

The licensor cannot revoke these freedoms as long as you follow the license terms.

### **Under the following terms:**

 **Attribution** — You must give [appropriate credit](#), provide a link to the license, and [indicate if changes were made](#). You may do so in any reasonable manner, but not in any way that suggests the licensor endorses you or your use.

 **NonCommercial** — You may not use the material for [commercial purposes](#).

 **NoDerivatives** — If you [remix, transform, or build upon](#) the material, you may not distribute the modified material.

**No additional restrictions** — You may not apply legal terms or [technological measures](#) that legally restrict others from doing anything the license permits.

Phụ lục 5. Giấy phép sử dụng hình ảnh trong Hình 1.18.

  CC BY 4.0

# Attribution 4.0 International

## Deed

Canonical URL: <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

[See the legal code](#)

### You are free to:

**Share** — copy and redistribute the material in any medium or format for any purpose, even commercially.

**Adapt** — remix, transform, and build upon the material for any purpose, even commercially.

The licensor cannot revoke these freedoms as long as you follow the license terms.

### Under the following terms:



**Attribution** — You must give [appropriate credit](#), provide a link to the license, and [indicate if changes were made](#). You may do so in any reasonable manner, but not in any way that suggests the licensor endorses you or your use.

**No additional restrictions** — You may not apply legal terms or [technological measures](#) that legally restrict others from doing anything the license permits.

### Notices:

You do not have to comply with the license for elements of the material in the public domain or where your use is permitted by an applicable [exception or limitation](#).

No warranties are given. The license may not give you all of the permissions necessary for your intended use. For example, other rights such as [publicity, privacy, or moral rights](#) may limit how you use the material.

**Phụ lục 6.** Giấy phép sử dụng hình ảnh trong Hình 1.19.

  **CC BY 4.0**

# Attribution 4.0 International

## Deed

Canonical URL: <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

[See the legal code](#)

### You are free to:

**Share** — copy and redistribute the material in any medium or format for any purpose, even commercially.

**Adapt** — remix, transform, and build upon the material for any purpose, even commercially.

The licensor cannot revoke these freedoms as long as you follow the license terms.

### Under the following terms:



**Attribution** — You must give [appropriate credit](#), provide a link to the license, and [indicate if changes were made](#). You may do so in any reasonable manner, but not in any way that suggests the licensor endorses you or your use.

**No additional restrictions** — You may not apply legal terms or [technological measures](#) that legally restrict others from doing anything the license permits.

### Notices:

You do not have to comply with the license for elements of the material in the public domain or where your use is permitted by an applicable [exception or limitation](#).

No warranties are given. The license may not give you all of the permissions necessary for your intended use. For example, other rights such as [publicity, privacy, or moral rights](#) may limit how you use the material.

## Phụ lục 7-1. Giấy phép sử dụng hình ảnh trong Hình 1.20(a-c).



Interface microstructure and mechanical properties of copper-steel joints with nickel transition layer prepared by ultrasonic additive manufacturing

Authors: Ba Wang, Fuchun Ge, Hongqiao Zhang, Rongmao Du, Yankong Fan, Junlin Fan

Publication: Journal of Materials Research and Technology

Publisher: Elsevier

Date: March–April 2023

© 2023 The Authors. Published by Elsevier B.V.

---

**Order Completed**

Thank you for your order.

This Agreement between Nguyen Thi Nam Hai ("You") and Elsevier ("Elsevier") consists of your license details and the terms and conditions provided by Elsevier and Copyright Clearance Center.

Your confirmation email will contain your order number for future reference.

|                                                               |                                                                                                                                                                                                                   |                                   |
|---------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|
| License Number                                                | 618485069866                                                                                                                                                                                                      | <a href="#">Printable Details</a> |
| License date                                                  | Jan 09, 2025                                                                                                                                                                                                      |                                   |
| <b>Licensed Content</b>                                       |                                                                                                                                                                                                                   |                                   |
| Licensed Content Publisher                                    | Elsevier                                                                                                                                                                                                          |                                   |
| Licensed Content Publication                                  | Journal of Materials Research and Technology                                                                                                                                                                      |                                   |
| Licensed Content Title                                        | Interface microstructure and mechanical properties of copper-steel joints with nickel transition layer prepared by ultrasonic additive manufacturing                                                              |                                   |
| Licensed Content Author                                       | Ba Wang, Fuchun Ge, Hongqiao Zhang, Rongmao Du, Yankong Fan, Junlin Fan                                                                                                                                           |                                   |
| Licensed Content Date                                         | March–April 2023                                                                                                                                                                                                  |                                   |
| Licensed Content Volume                                       | 13                                                                                                                                                                                                                |                                   |
| Licensed Content Issue                                        | N/A                                                                                                                                                                                                               |                                   |
| Licensed Content Pages                                        | 12                                                                                                                                                                                                                |                                   |
| <b>About Your Work</b>                                        |                                                                                                                                                                                                                   |                                   |
| Title of new work                                             | NGHIÊN CỨU CƠ CHẾ HỖN VÀ PHƯƠNG PHÁP BẢO TRÌ KẾT CẤU LAM BĂNG HỖN KIM ĐỒNG TÀI VIỆT NAM                                                                                                                           |                                   |
| Institution name                                              | Duy Tan University                                                                                                                                                                                                |                                   |
| Expected presentation date                                    | Dec 2026                                                                                                                                                                                                          |                                   |
| <b>Requester Location</b>                                     |                                                                                                                                                                                                                   |                                   |
| Requester Location                                            | Dr. Nam Nguyen Dang<br>Future Materials & Devices Laboratory, 5th Floor, Institute of Fundamental and Applied Sciences<br>1A Thanh Loc 29 Street, District 12, Thu<br>Ho Chi Minh, HO CHI MINH 750000<br>Viet Nam |                                   |
| <b>Order Details</b>                                          |                                                                                                                                                                                                                   |                                   |
| Type of Use                                                   | reuse in a thesis/dissertation                                                                                                                                                                                    |                                   |
| Portion                                                       | figures/tables/illustrations                                                                                                                                                                                      |                                   |
| Number of figures/tables/illustrations                        | 1                                                                                                                                                                                                                 |                                   |
| Format                                                        | both print and electronic                                                                                                                                                                                         |                                   |
| Are you the author of this Elsevier article?                  | No                                                                                                                                                                                                                |                                   |
| Will you be translating?                                      | Yes, including English rights                                                                                                                                                                                     |                                   |
| Number of languages                                           | 1                                                                                                                                                                                                                 |                                   |
| <b>Additional Data</b>                                        |                                                                                                                                                                                                                   |                                   |
| Portions                                                      | Figure 16                                                                                                                                                                                                         |                                   |
| The Requesting Person / Organization to Appear on the License | Nguyen Thi Nam Hai                                                                                                                                                                                                |                                   |
| Specific Languages                                            | Vietnamese                                                                                                                                                                                                        |                                   |
| <b>Tax Details</b>                                            |                                                                                                                                                                                                                   |                                   |

Phụ lục 7-2. Giấy phép sử dụng hình ảnh trong Hình 1.20(d).



Enhanced fatigue properties of pure copper welded joints in submarine cable by double-sided symmetrical oblique laser shock peening

Authors: Yang Tang, Yongliang Zhang, Ming Hu, Bing Mao, Yuandong Zhou, Siwei Li, Qingyuan Wu

Publication: Engineering Fracture Mechanics

Publisher: Elsevier

Date: 21 February 2025

© 2025 Elsevier Ltd. All rights are reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.

**Order Completed**

Thank you for your order.

This Agreement between Nguyen Thi Nam Hai ("You") and Elsevier ("Elsevier") consists of your license details and the terms and conditions provided by Elsevier and Copyright Clearance Center.

Your confirmation email will contain your order number for future reference.

**License Number**

0194900221194

**License date**

Jan 09, 2025

**Licensed Content**

|                              |                                                                                                                                     |
|------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Licensed Content Publisher   | Elsevier                                                                                                                            |
| Licensed Content Publication | Engineering Fracture Mechanics                                                                                                      |
| Licensed Content Title       | Enhanced fatigue properties of pure copper welded joints in submarine cable by double-sided symmetrical oblique laser shock peening |
| Licensed Content Author      | Yang Tang, Yongliang Zhang, Ming Hu, Bing Mao, Yuandong Zhou, Siwei Li, Qingyuan Wu                                                 |
| Licensed Content Date        | Feb 21, 2025                                                                                                                        |
| Licensed Content Volume      | 315                                                                                                                                 |
| Licensed Content Issue       | n/a                                                                                                                                 |
| Licensed Content Pages       | 1                                                                                                                                   |

**About Your Work**

|                            |                                                                                             |
|----------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title of new work          | NGHIÊN CỨU CƠ CHẾ HƯ HỎNG VÀ PHƯƠNG PHÁP BẢO TRÌ KẾT CẤU LẮM BĂNG HỢP KIM DỒNG TÀI VIỆT NAM |
| Institution name           | Duy Tan University                                                                          |
| Expected presentation date | Dec 2026                                                                                    |

**Requestor Location**

Dr. Nam Nguyen Dang  
Future Materials & Devices Laboratory, 5th Floor, Institute of Fundamental and Applied Sciences  
1A Thap Luoc 26 Street, District 12, Ho Chi Minh, HO CHI MINH 750000  
Viet Nam

**Order Details**

|                                              |                                |
|----------------------------------------------|--------------------------------|
| Type of Use                                  | reuse in a thesis/dissertation |
| Portion                                      | figures/tables/illustrations   |
| Number of figures/tables/illustrations       | 1                              |
| Format                                       | both print and electronic      |
| Are you the author of this Elsevier article? | No                             |
| Will you be translating?                     | Yes, without English rights    |
| Number of languages                          | 1                              |

**Additional Data**

|                                                               |                    |
|---------------------------------------------------------------|--------------------|
| Portions                                                      | Figure 14          |
| The Requesting Person / Organization to Appear on the License | Nguyen Thi Nam Hai |
| Specific Languages                                            | Vietnamese         |

**Tax Details**

**Private Details**

### Phụ lục 7-3. Giấy phép sử dụng hình ảnh trong Hình 1.20(e).



#### Comparison of mechanical properties of pure copper welded using friction stir welding and tungsten inert gas welding

Author: Jau-Wei Lin, Hsi-Cheng Chang, Ming-Hsiu Wu

Publication: Journal of Manufacturing Processes

Publisher: Elsevier

Date: April 2014

Copyright © 2014 Published by Elsevier Ltd

#### Order Completed

Thank you for your order.

This Agreement between Nguyen Thi Nam Hai ("You") and Elsevier ("Elsevier") consists of your license details and the terms and conditions provided by Elsevier and Copyright Clearance Center.

Your confirmation email will contain your order number for future reference.

License Number: 6194860011556

[Printable Details](#)

License date: Jan 09, 2026

#### Licensed Content

|                              |                                                                                                                      |
|------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Licensed Content Publisher   | Elsevier                                                                                                             |
| Licensed Content Publication | Journal of Manufacturing Processes                                                                                   |
| Licensed Content Title       | Comparison of mechanical properties of pure copper welded using friction stir welding and tungsten inert gas welding |
| Licensed Content Author      | Jau-Wei Lin, Hsi-Cheng Chang, Ming-Hsiu Wu                                                                           |
| Licensed Content Date        | Apr 1, 2014                                                                                                          |
| Licensed Content Volume      | 16                                                                                                                   |
| Licensed Content Issue       | 2                                                                                                                    |
| Licensed Content Pages       | 9                                                                                                                    |

#### Order Details

|                                              |                                |
|----------------------------------------------|--------------------------------|
| Type of Use                                  | reuse in a thesis/dissertation |
| Portion                                      | figures/tables/illustrations   |
| Number of figures/tables/illustrations       | 1                              |
| Format                                       | both print and electronic      |
| Are you the author of this Elsevier article? | No                             |
| Will you be translating?                     | Yes, without English rights    |
| Number of languages                          | 1                              |

#### About Your Work

|                            |                                                                                          |
|----------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title of new work          | NGHIÊN CỨU CƠ CẤU HỖNG VÀ PHƯƠNG PHÁP BẢO THÌ KẾT CẤU LẮM BẮNG HỢP KIM DỒNG TÍN VIỆT NAM |
| Institution name           | Duy Tan University                                                                       |
| Expected presentation date | Dec 2026                                                                                 |

#### Additional Data

|                                                               |                    |
|---------------------------------------------------------------|--------------------|
| Figures                                                       | Figure 16          |
| The Requesting Person / Organization to Appear on the License | Nguyen Thi Nam Hai |
| Specific Languages                                            | Vietnamese         |

#### Requester Location

|                    |                                                                                                                                                                                                            |
|--------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Requester Location | Dr. Nam Nguyen Dang<br>Future Materials & Devices Laboratory, 5th Floor, Institute of Fundamental and Applied Sciences<br>1A Thien Loc 29 Street, District 12, Ho Chi Minh, HO CHI MINH 780000<br>Viet Nam |
|--------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

#### Tax Details

## Phụ lục 8. Giấy phép sử dụng hình ảnh trong Hình 1.21.



Yttrium 3-(4-nitrophenyl)-2-propenoate used as inhibitor against copper alloy corrosion in 0.1M NaCl solution  
 Author: Nguyen Dang Nam, Vo Quoc Thang, Nguyen To Hoai, Pham Van Hien  
 Publication: Corrosion Science  
 Publisher: Elsevier  
 Date: November 2016  
 © 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

---

**Order Completed**

Thank you for your order.

This Agreement between Nguyen Thi Nam Hai ("You") and Elsevier ("Elsevier") consists of your license details and the terms and conditions provided by Elsevier and Copyright Clearance Center.

Your confirmation email will contain your order number for future reference.

License Number: 6184871018755

License date: Jan 09, 2020

**Licensed Content**

|                              |                                                                                                               |
|------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Licensed Content Publisher   | Elsevier                                                                                                      |
| Licensed Content Publication | Corrosion Science                                                                                             |
| Licensed Content Title       | Yttrium 3-(4-nitrophenyl)-2-propenoate used as inhibitor against copper alloy corrosion in 0.1M NaCl solution |
| Licensed Content Author      | Nguyen Dang Nam, Vo Quoc Thang, Nguyen To Hoai, Pham Van Hien                                                 |
| Licensed Content Date        | Nov 1, 2016                                                                                                   |
| Licensed Content Volume      | 112                                                                                                           |
| Licensed Content Issue       | n/a                                                                                                           |
| Licensed Content Pages       | 11                                                                                                            |

**About Your Work**

|                            |                                                                                               |
|----------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title of new work          | NGHIÊN CỨU CƠ CHẾ HỨNG ỨNG VỚI PHƯƠNG PHÁP BẢO TÀI KẾT CẤU LẮM BĂNG HỢP KIM DỒNG TẠI VIỆT NAM |
| Institution name           | Duy Tan University                                                                            |
| Expected presentation date | Dec 2024                                                                                      |

**Requester Location**

|                    |                                                                                                                                                                                                            |
|--------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Requester Location | Dr. Nam Nguyen Dang<br>Future Materials & Devices Laboratory, 5th Floor, Institute of Fundamental and Applied Sciences<br>1A Thanh Loc 29 Street, District 12, Ho Chi Minh, HO CHI MINH 700003<br>Viet Nam |
|--------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

**Order Details**

|                                              |                                |
|----------------------------------------------|--------------------------------|
| Type of Use                                  | reuse in a thesis/dissertation |
| Portion                                      | figures/tables/illustrations   |
| Number of figures/tables/illustrations       | 3                              |
| Format                                       | both print and electronic      |
| Are you the author of this Elsevier article? | No                             |
| Will you be translating?                     | Yes, including English rights  |
| Number of languages                          | 1                              |

**Additional Data**

|                                                               |                       |
|---------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Persons                                                       | Figures 9, 10, and 12 |
| The Requesting Person / Organization to Appear on the License | Nguyen Thi Nam Hai    |
| Specific Languages                                            | Vietnamese            |

**Tax Details**

[Printable Details](#)

**Phụ lục 9. Giấy phép sử dụng hình ảnh trong Hình 1.23.**

## REQUEST DETAILS

|                                                        |                                                      |                             |                                        |
|--------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|-----------------------------|----------------------------------------|
| Portion Type                                           | Chart/graph/table/figure                             | Distribution                | Worldwide                              |
| Number of Charts / Graphs / Tables / Figures Requested | 1                                                    | Translation                 | Original language plus one translation |
| Format (select all that apply)                         | Electronic                                           | Copies for the Disabled?    | Yes                                    |
| Who Will Republish the Content?                        | Academic institution                                 | Minor Editing Privileges?   | Yes                                    |
| Duration of Use                                        | Life of current edition                              | Incidental Promotional Use? | Yes                                    |
| Lifetime Unit Quantity                                 | Up to 9,999                                          | Currency                    | USD                                    |
| Rights Requested                                       | Main product and any product related to main product |                             |                                        |

## NEW WORK DETAILS

|                 |                                                                                             |                            |                    |
|-----------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|--------------------|
| Title           | NGHIÊN CỨU CƠ CHẾ HƯ HỎNG VÀ PHƯƠNG PHÁP BẢO TRÌ KẾT CẤU LẮM BẰNG HỢP KIM ĐỒNG TẠI VIỆT NAM | Institution Name           | Duy Tan University |
|                 |                                                                                             | Expected Presentation Date | 2025-12-31         |
| Instructor Name | Nguyen Thi Nam Hai                                                                          |                            |                    |

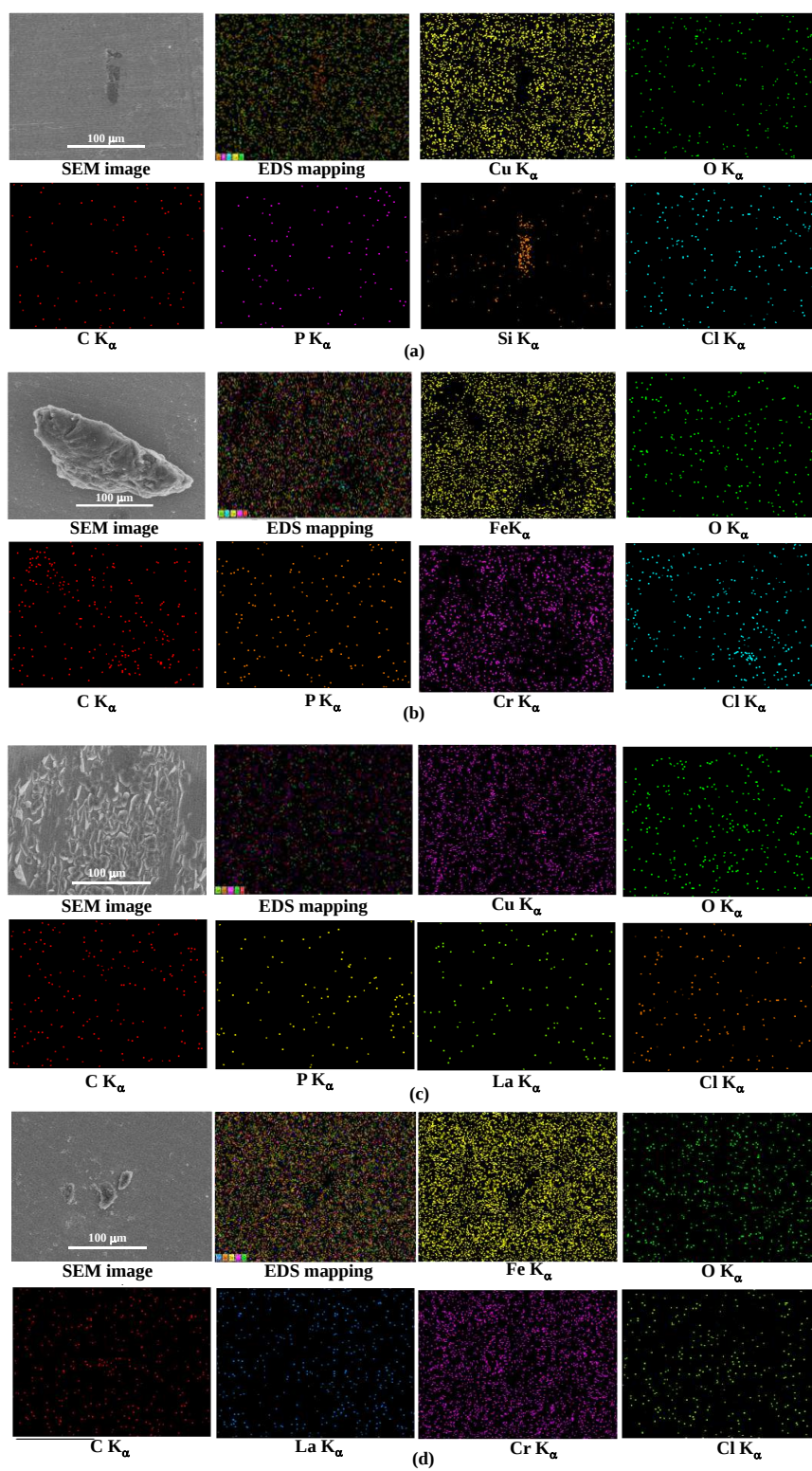
## ADDITIONAL DETAILS

|                        |     |                                                               |                    |
|------------------------|-----|---------------------------------------------------------------|--------------------|
| Order Reference Number | N/A | The Requesting Person / Organization to Appear on the License | Nguyen Thi Nam Hai |
|------------------------|-----|---------------------------------------------------------------|--------------------|

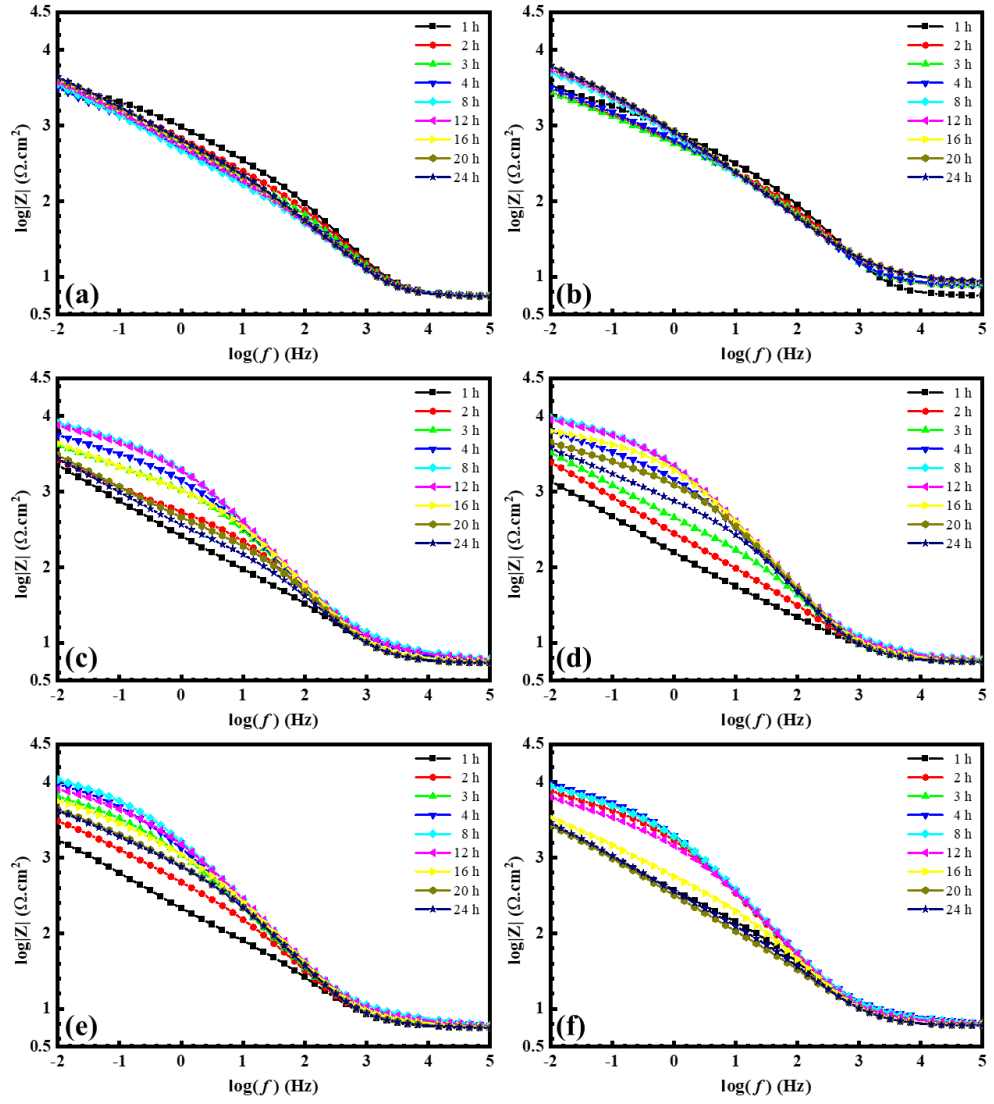
## REQUESTED CONTENT DETAILS

|                                                           |                                          |                                                    |                                                                                                                                        |
|-----------------------------------------------------------|------------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title, Description or Numeric Reference of the Portion(s) | Figure 2                                 | Title of the Article / Chapter the Portion Is From | Lead release in drinking water resulting from galvanic corrosion in three-metal systems consisting of lead, copper and stainless steel |
| Editor of Portion(s)                                      | Ng, Ding-Quan; Lin, Jun-Kai; Lin, Yi-Pin | Author of Portion(s)                               | Ng, Ding-Quan; Lin, Jun-Kai; Lin, Yi-Pin                                                                                               |
| Volume / Edition                                          | 398                                      | Issue, if Republishing an Article From a Serial    | N/A                                                                                                                                    |
| Page or Page Range of Portion                             | 122936                                   | Publication Date of Portion                        | 2020-11-05                                                                                                                             |

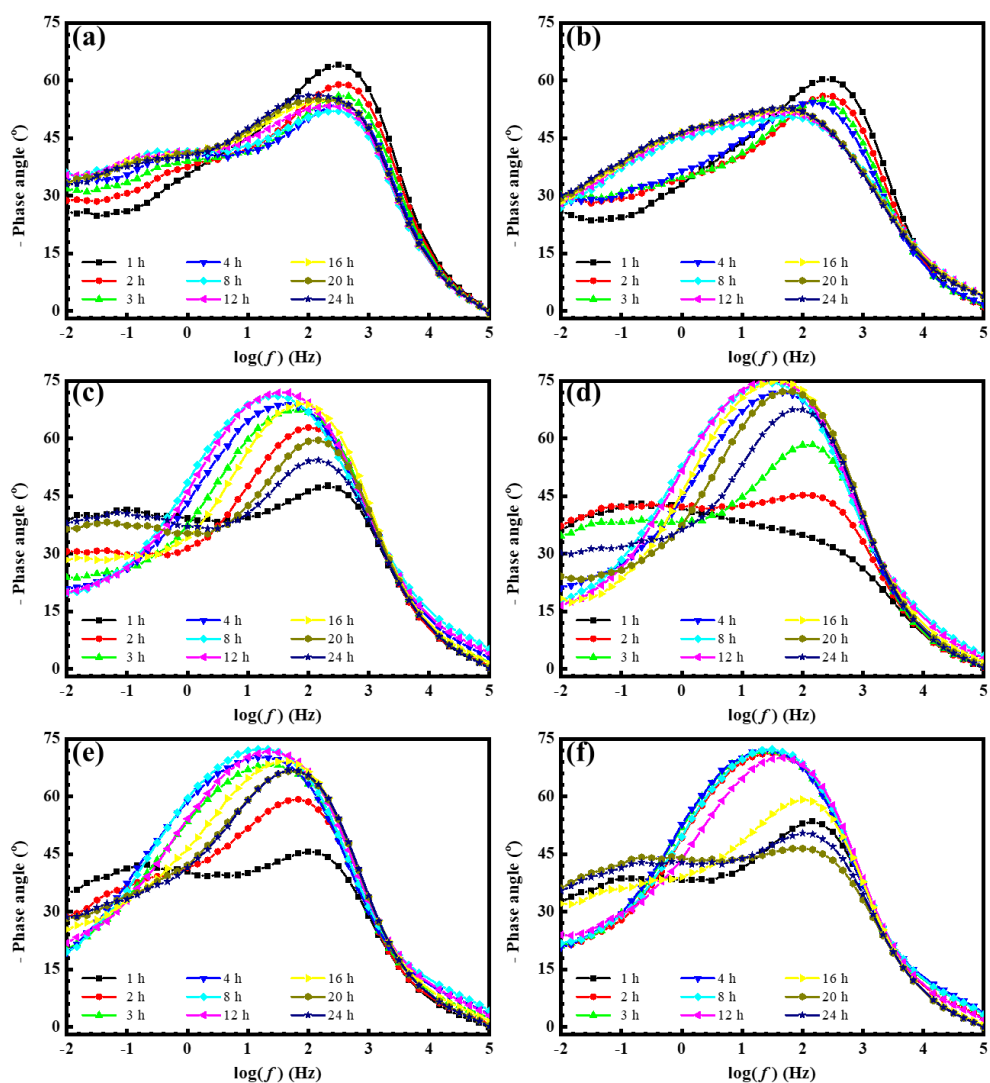
**Phụ lục 10.** Phân bố các sản phẩm trên bề mặt của (a) Cu, (b) SS304, (c) Cu - La(4OHCin)<sub>3</sub>, (d) SS304 - La(4OHCin)<sub>3</sub> sau 24 giờ ăn mòn.



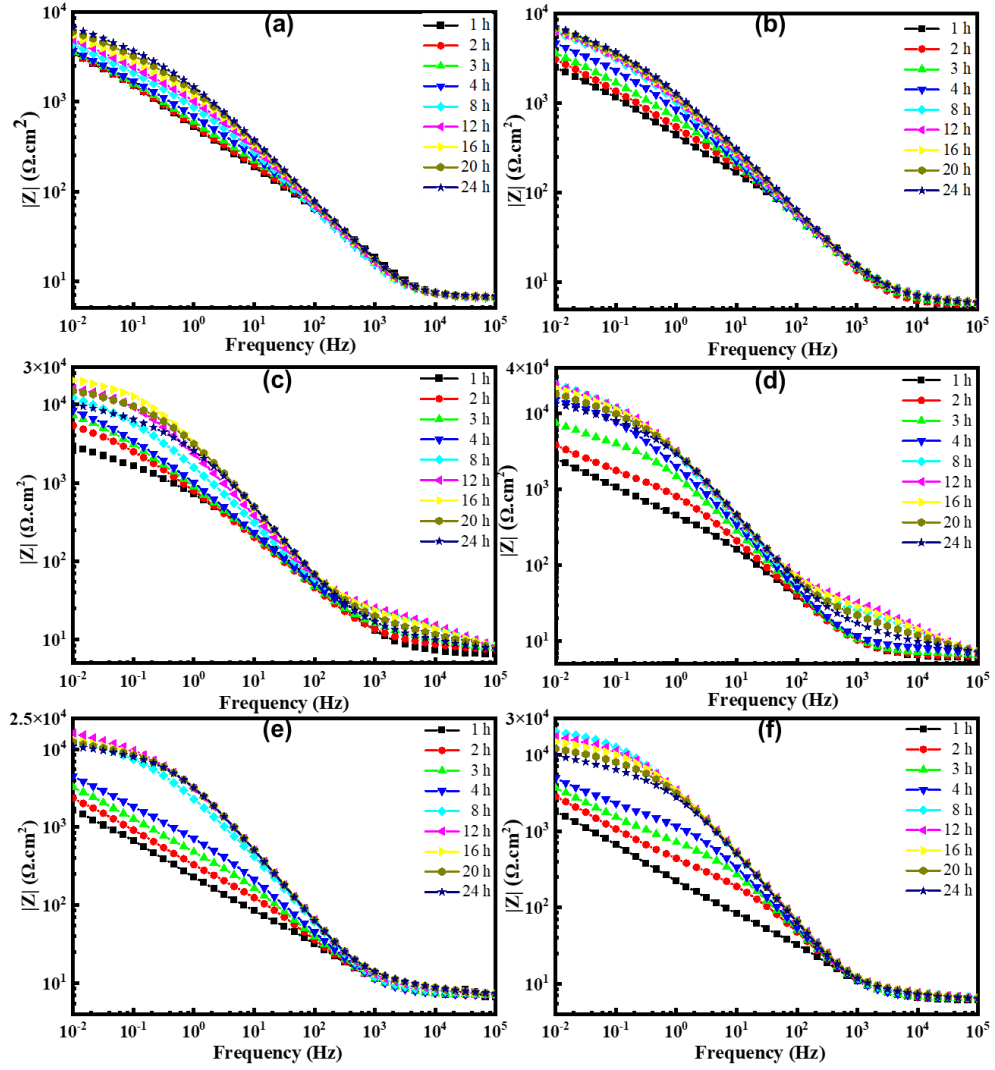
**Phụ lục 11.** Đồ thị Bode (trở kháng - tần số) của điện cực đồng: (a) 0, (b) 0,04, (c) 0,41, (d) 1,22, (e) 2,44 và (f) 4,07 mM  $\text{CeCl}_3$ .



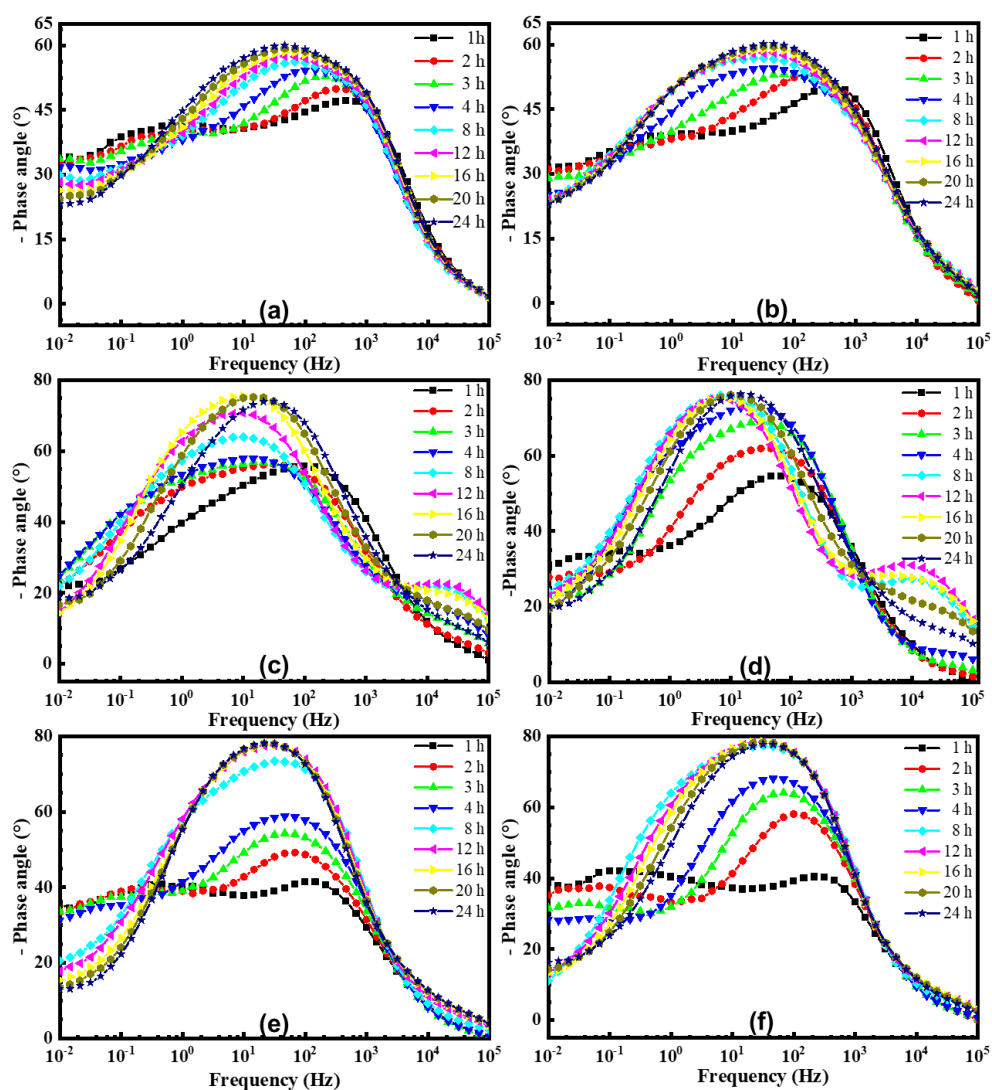
**Phụ lục 12.** Đồ thị Bode (góc pha - tần số) của điện cực đồng: (a) 0, (b) 0,04, (c) 0,41, (d) 1,22, (e) 2,44 và (f) 4,07 mM  $\text{CeCl}_3$ .



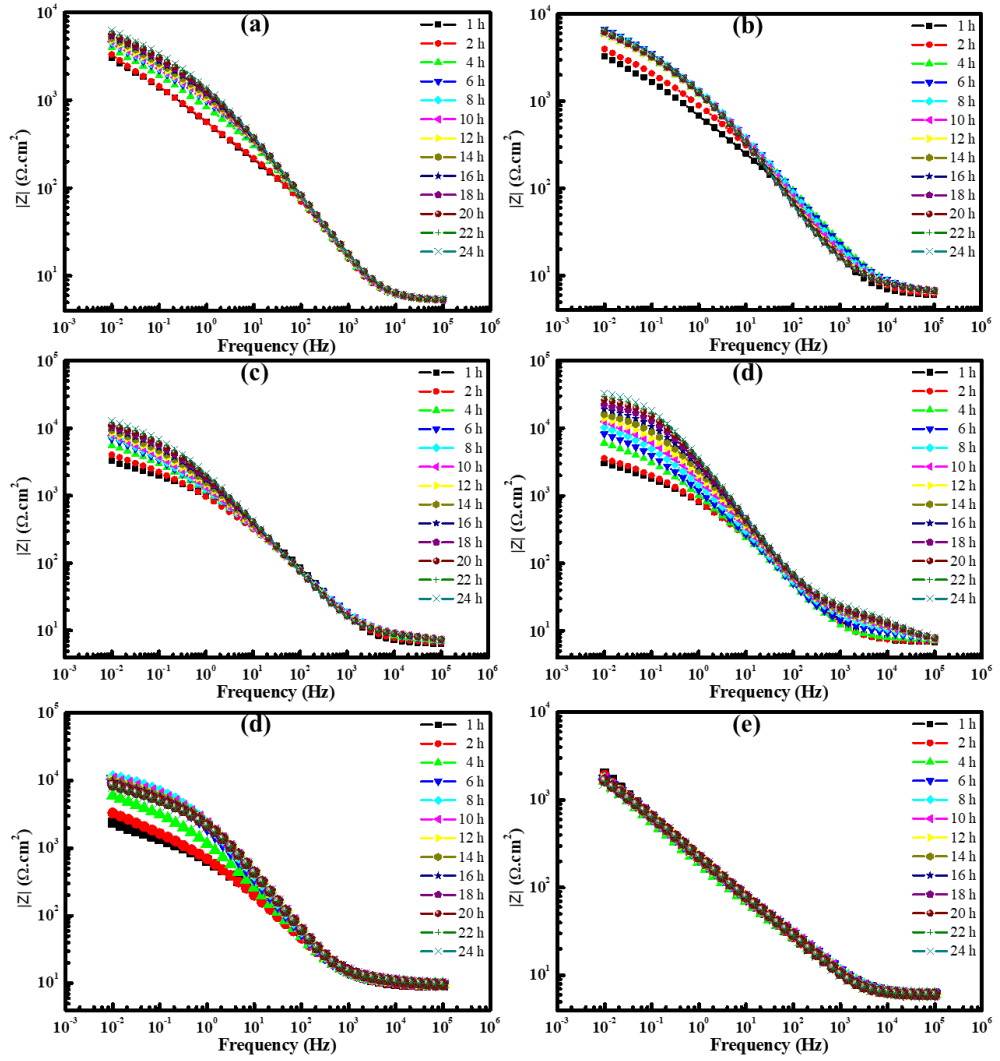
**Phụ lục 13.** Đồ thị Bode (trở kháng - tần số) của điện cực đồng: (a) 0, (b) 0,04, (c) 0,41, (d) 1,22, (e) 2,44 và (f) 4,07 mM  $\text{PrCl}_3$ .



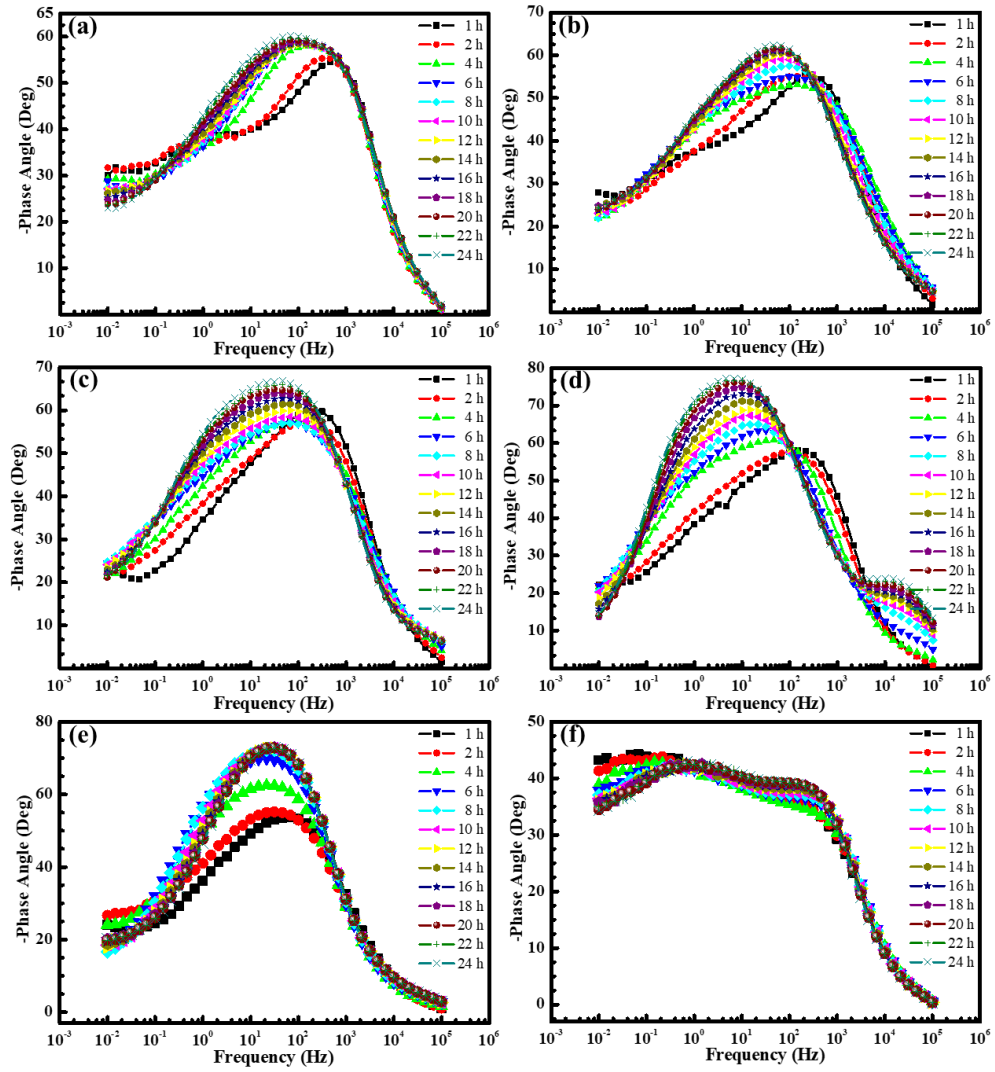
**Phụ lục 14.** Đồ thị Bode (góc pha - tần số) của điện cực đồng: (a) 0, (b) 0,04, (c) 0,41, (d) 1,22, (e) 2,44 và (f) 4,07 mM  $\text{PrCl}_3$ .



**Phụ lục 15.** Đồ thị Bode (trở kháng - tần số) của điện cực đồng: (a) 0, (b) 0,04, (c) 0,41, (d) 1,22, (e) 2,44 và (f) 4,07 mM  $\text{PrCl}_3$ .



**Phụ lục 16.** Đồ thị Bode (góc pha - tần số) của điện cực đồng: (a) 0, (b) 0,04, (c) 0,41, (d) 1,22, (e) 2,44 và (f) 4,07 mM  $\text{PrCl}_3$ .



**Phụ lục 17.** Thành quả nghiên cứu của luận án.

- 17-1. **Hai Nguyen-Thi-Nam**, Nhung Thi Nguyen, Kim-Long Duong-Ngo, Huy-Binh Do, Pham Phu-Anh-Huy, Minji Kim, S.V. Prabhakar Vattikuti, Nam Nguyen Dang, Self-formation of naturally incorporated praseodymium and copper oxide/hydroxide layer on the copper surface in a saline solution, *Ceramics International* 51 (2025) 37398-37411.
- 17-2. **Hai Nguyen-Thi-Nam**, Kim-Long Duong-Ngo, Nhung Thi Nguyen, Pham Phu-Anh-Huy, Nam Nguyen Dan, Electrochemical corrosion mitigation of copper in 3.5 wt.% NaCl solution using cerium (III) chloride salt, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 175 (2025) 106270.
- 17-3. **Thi-Nam-Hai Nguyen**, Nam Nguyen Dang, Phu-Anh-Huy Pham, Analysis of corrosion impact and safety solutions for copper relief panels in Vietnam, *DTU Journal of Science & Technology* (2025) Accepted.
- 17-4. **Hai Thi Nam Nguyen**, Nhung Thi Nguyen, Nam Nguyen Dang, Self-formation of naturally incorporated praseodymium and copper oxide/hydroxide layer on copper surface in saline solution (ICCMEPR-2024/ST/039), International Conference on Composite Materials for Environment Protection & Remediation (ICCMEPR-2024) 2 - 3 July, 2024, Gram Bharti College, Ramgarh A Constituent Unit of VKS University, Ara Bihar, India (Oral).

## Phụ lục 17-1

Ceramics International 51 (2025) 37398–37411



Contents lists available at ScienceDirect

Ceramics International

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/ceramint](http://www.elsevier.com/locate/ceramint)

## Self-formation of naturally incorporated praseodymium and copper oxide/hydroxide layer on the copper surface in a saline solution

Hai Nguyen-Thi-Nam<sup>a,b,1</sup>, Nhung Thi Nguyen<sup>a,b,1</sup>, Kim-Long Duong-Ngo<sup>a,b</sup>, Huy-Binh Do<sup>c</sup>, Pham Phu-Anh-Huy<sup>a,b</sup>, Minji Kim<sup>d</sup>, S.V. Prabhakar Vattikuti<sup>e</sup>, Nam Nguyen Dang<sup>a,b,f,\*</sup><sup>a</sup> Future Materials & Devices Laboratory, Institute of Fundamental and Applied Sciences, Duy Tan University, Ho Chi Minh City, 70000, Viet Nam<sup>b</sup> Faculty of Civil Engineering, Duy Tan University, Danang, 55000, Viet Nam<sup>c</sup> Faculty of Applied Science, Ho Chi Minh City University of Technology and Education, Ho Chi Minh City, 70000, Viet Nam<sup>d</sup> Department of Semiconductor Process, Korea Polytechnic University, 56, Munmi-ro 448beon-gil, Bupyeong-gu, Incheon, 21417, Republic of Korea<sup>e</sup> School of Mechanical Engineering, College of Engineering, Yeungnam University, Gyeongsan, 38541, Republic of Korea<sup>f</sup> Institute of Natural Sciences and Technology, Ho Chi Minh City, 70000, Viet Nam

## ARTICLE INFO

Handling Editor: Dr P. Vincenzini

## Keywords:

Copper  
Praseodymium chloride  
Oxide/hydroxide formation  
Surface modification  
Saline environment

## ABSTRACT

The introduction of praseodymium chloride (PrCl<sub>3</sub>, PSC) into a 0.6 M NaCl solution demonstrates an effective approach in the mitigation of corrosion reactions on copper alloy surface. The inhibited copper surface exhibits high corrosion resistance, primarily attributed to the formation of a protectively composite layer on the copper surface as exposed to the 0.6 M NaCl solution containing varying PSC concentrations from 0 to 4.10 mM. This protective layer likely consists of incorporated praseodymium and copper oxide/hydroxide and chloride complex products, which is evidenced through surficial and elemental analysis from scanning electron microscope (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Additionally, the effects of PSC concentrations on interfacial properties of the copper alloy are also characterized by electrochemical techniques, including electrochemical impedance spectroscopy (EIS), dynamic EIS (DEIS), potentiodynamic polarization (PD), and wire beam electrode (WBE). The electrochemical results obtained confirm that PSC can protect the copper surface from corrosion by forming a stable solid oxide/hydroxide and complex layer with high coverage. Especially, localized corrosion at the active site of copper alloy could be prevented due to random distribution of anodic and cathodic regions with low corrosion depth under the effects of PSC, as shown in analysis of WBE. From surface and electrochemical analysis, it is concluded that PSC at 1.21 mM achieves great corrosion resistance, with the highest efficiency of  $90.74 \pm 0.45\%$ . Therefore, this work proposes an effective approach to modify the copper alloy surface with higher material performance in various industrial applications.

## 1. Introduction

Population growth has driven a surge in infrastructure development, leading to an increased demand for freshwater, hence many nations and regions around the world suffer from a serious shortage of freshwater [1]. Desalination offers an optimal solution by utilizing seawater as a main water source, prompting the construction of desalination plants worldwide [2,3]. Copper and its alloys are potential engineering materials used for desalination components such as heat exchangers, cooling tower, pipelines, etc. This is due to their affordability as well as their desirable properties, such as electrical and thermal conductivity,

moderate mechanical strength. Especially copper alloy exhibits high corrosion resistance as exposure to atmospheric and saline environments, mainly attributed to the formation of passive and non-conductive layers onto their surfaces [4,5]. However, one issue discussed in previous corrosion-related research is the corrosion phenomenon occurring on metal materials used in these desalination plants, when they consistently expose to the seawater environment for a long-term.

Despite their inherent corrosion resistance, copper and its alloys still struggle with material degradation if operating continuously under environmental conditions containing aggressive agents like Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, K<sup>+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, where Na<sup>+</sup> and Cl<sup>-</sup> are two corrosive agents with

\* Corresponding author. Future Materials & Devices Laboratory, Institute of Fundamental and Applied Sciences, Duy Tan University, Ho Chi Minh City, 70000, Viet Nam.

E-mail address: [nguyendangnam@duytan.edu.vn](mailto:nguyendangnam@duytan.edu.vn) (N. Nguyen Dang).

<sup>1</sup> Contributed equally to this work and these authors can put as the first author in the CV.

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.05.446>

Received 6 March 2025; Received in revised form 12 May 2025; Accepted 31 May 2025

Available online 31 May 2025

0272-8842/© 2025 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights are reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.

## Phụ lục 17-2

Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 175 (2025) 106270



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers

journal homepage: [www.journals.elsevier.com/journal-of-the-taiwan-institute-of-chemical-engineers](http://www.journals.elsevier.com/journal-of-the-taiwan-institute-of-chemical-engineers)

## Electrochemical corrosion mitigation of copper in 3.5 wt.% NaCl solution using cerium (III) chloride salt

Hai Nguyen-Thi-Nam<sup>a,b,1</sup>, Kim-Long Duong-Ngo<sup>a,b,1</sup>, Nhung Thi Nguyen<sup>a,b</sup>,  
Pham Phu-Anh-Huy<sup>a,1</sup>, Nam Nguyen Dang<sup>a,b,\*</sup><sup>a</sup> Future Materials & Devices Laboratory, Institute of Fundamental and Applied Sciences, Duy Tan University, Ho Chi Minh City 700000, Vietnam<sup>b</sup> Faculty of Civil Engineering, Duy Tan University, Danang 550000, Vietnam

## ARTICLE INFO

## Keywords:

Copper corrosion  
Cerium chloride  
Corrosion protection  
Protective film formation  
Electrochemistry

## ABSTRACT

**Background:** Rare earth salts have been known as a promising environmentally friendly inhibitor for various metals and their alloy due to their ability to prevent electrochemical corrosion reactions by forming a rare earth oxide/hydroxide film. This film may result from the hydrolysis of rare earth trivalent ions which are strongly promoted via electrochemical corrosion reactions. However, a rare earth salt, particularly cerium (III) chloride ( $\text{CeCl}_3$ ), has not been demonstrated its inhibitory efficiency for copper and its alloy in chloride environment. Indeed, it motivates this study to understand behaviors of  $\text{CeCl}_3$  in improving the corrosion resistance of copper. The work comprehensively investigates electrochemical properties of copper in the 3.5 wt.% NaCl solution without and with varying concentrations of  $\text{CeCl}_3$ .

**Methods:** Electrochemical properties of the copper as immersed in the 3.5 wt.% NaCl solution are characterized by both non-destructive (open circuit potential (OCP) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS)) and destructive techniques (potentiodynamic polarization (PD), cathodic polarization (CP), dynamic electrochemical impedance spectroscopy (DEIS), and wire beam electrode (WBE)) for 24 hours. In addition, post-corrosion surfaces of the target electrodes after 24-hour immersion in the testing solution without and with the addition of  $\text{CeCl}_3$  are characterized using scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS mapping), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

**Significant Findings:**  $\text{CeCl}_3$  demonstrates its effectiveness as a potential inhibitor, with the highest inhibition efficiency of  $76.16 \pm 0.49\%$  at 1.22 mM. Based on analyzing electrochemical results and elemental analysis, this work clarifies that copper-based products form on the copper surface along with  $\text{CeCuO}_2$  to develop a composite multilayer, where cerium-based compounds can effectively enhance the stability of the protective film by restricting diffusion occurring at the interface between the electrode and electrolyte. In addition, localized corrosion inhibition of  $\text{CeCl}_3$  is obviously observed via random distribution of minor anodes and major cathodes on the copper surface. Therefore, the finding highlights the novelty of the work and contributes to understanding inhibition mechanism of  $\text{CeCl}_3$  for protecting copper in the 3.5 wt.% NaCl environment.

## 1. Introduction

Copper is considered one of the earliest metals discovered and used for crude implements. During the long history of human, copper and its alloys have been widely used for amazing, magnificent architectures and artefacts. This is primarily since copper offers a wide range of outstanding properties, such as malleability, ductility, high thermal/electrical conductivity, and corrosion resistance, which enable them last

lifespan over years [1]. In present years, copper alloy has gained a significant importance in various industrial sectors such as aerospace, marine, military, microelectronics, ... due to those remarkable properties [2]. Despite those, as exposed in aggressive environments, especially in coastal areas, corrosion of copper artefacts is still observed and referred as a pressing concern, when degradation of these artefacts negatively influences shared heritage in maintaining citizen's connection to history and identity. In addition to copper-based artworks,

\* Corresponding author.

E-mail address: [nguyendangnam@duytan.edu.vn](mailto:nguyendangnam@duytan.edu.vn) (N. Nguyen Dang).<sup>1</sup> Contributed equally to this work and these authors can put as the first author in the CV.<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2025.106270>

Received 24 March 2025; Received in revised form 16 June 2025; Accepted 29 June 2025

Available online 15 July 2025

1876-1070/© 2025 Taiwan Institute of Chemical Engineers. Published by Elsevier B.V. All rights are reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.

## Phụ lục 17-3

Văn phòng Tạp chí Khoa học & Công nghệ, Trường Đại học Duy Tân  
to Phu

10:19 AM (34 minutes ago)

It looks like this message is in Vietnamese. [Translate to English](#)

Kính gửi quý Tác giả,  
Sau khi xem xét những chỉnh sửa gần đây, bản thảo của Tác giả đã được người phản biên đồng ý đăng.  
Tác giả vui lòng theo dõi tiếp email này để phối hợp với Ban Biên tập trong quy trình xuất bản sắp tới.  
Trân trọng cảm ơn Tác giả.  
Tòa soạn Tạp chí Khoa học và Công nghệ Đại học Duy Tân

Vào Thứ 3, 9 thg 12, 2025 vào lúc 08:31 Văn phòng Tạp chí Khoa học & Công nghệ, Trường Đại học Duy Tân <tapchikhoa@duytan.edu.vn> đã viết:

**PHÂN TÍCH ẢNH HƯỞNG ĂN MÒN VÀ GIẢI PHÁP BẢO VỆ AN TOÀN CHO CÁC TẤM PHÙ ĐIỀU ĐỒNG TẠI VIỆT NAM**

Nguyễn Thị Nam Hải<sup>a</sup>, Nguyễn Đăng Nam<sup>a</sup>, Phạm Phú Anh Huy<sup>a,b\*</sup>

<sup>a</sup>Khoa Xây dựng, Trường Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam

<sup>b</sup>Viện Nghiên cứu Phát triển, Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam

**ANALYSIS OF CORROSION IMPACT AND SAFETY SOLUTIONS FOR COPPER RELIEF PANELS IN VIETNAM**

Thi-Nam-Hai Nguyen<sup>a</sup>, Nam Nguyen Dang<sup>a</sup>, Phu-Anh-Huy Pham<sup>a,b\*</sup>

<sup>a</sup>Faculty of Civil Engineering, Duy Tan University, 55000, Danang, Vietnam

<sup>b</sup>Institute of Research and Development, Duy Tan University, Da Nang, 550000, Vietnam

(Ngày nhận bài: / /2025, ngày phản biện xong: / /2025, ngày chấp nhận đăng: / /2025)

\*Corresponding Author: Phu-Anh-Huy Pham, email: phampanhhuy@duytan.edu.vn;

**Tóm tắt**

Bài báo trình bày nghiên cứu về ảnh hưởng của ăn mòn đến độ bền cơ học và tuổi thọ của hệ kết cấu phù điêu đồng sử dụng chốt inox trong điều kiện khí hậu nhiệt đới ẩm điển hình của Việt Nam. Thông qua mô phỏng số kết hợp với phân tích ứng suất, vết nứt và tuổi thọ mỏi, nghiên cứu đánh giá hiệu quả của chất ức chế ăn mòn PrCl<sub>3</sub> trong việc bảo vệ vật liệu. Kết quả cho thấy, trong điều kiện không có PrCl<sub>3</sub>, ứng suất trong chốt và tấm phù điêu tăng nhanh theo thời gian, vết nứt phát triển mạnh cả về chiều dài và độ rộng, dẫn đến suy giảm tuổi thọ nghiêm trọng sau 15–50 năm. Ngược lại, khi sử dụng PrCl<sub>3</sub>, các yếu tố này được kiểm soát hiệu quả, ứng suất duy trì ở mức thấp, tốc độ phát triển nứt giảm đáng kể và tuổi thọ mỏi được kéo dài. Ngoài ra, nghiên cứu cũng chỉ ra việc tăng số lượng hoặc đường kính chốt góp phần phân bố ứng suất tốt hơn, làm tăng độ an toàn tổng thể của hệ kết cấu. Những kết quả này khẳng định vai trò thiết yếu của việc kết hợp các biện pháp bảo vệ hóa học và thiết kế kết cấu hợp lý nhằm kéo dài tuổi thọ và đảm bảo tính ổn định lâu dài cho các công trình phù điêu kim loại ngoài trời.

**Từ khóa:** Ăn mòn đồng, tính toán ứng suất, khí hậu nhiệt đới, tấm phù điêu đồng, an toàn cấu trúc, bảo vệ kim loại.

**Abstract**

This paper presents a study on the effects of corrosion on the mechanical durability and service life of bronze bas-relief systems connected with stainless steel pins under the humid tropical climate conditions typical of Vietnam. Through numerical simulations combined with stress, crack, and fatigue life analyses, the effectiveness of praseodymium chloride (PrCl<sub>3</sub>) as a corrosion inhibitor was evaluated. The results indicate that without PrCl<sub>3</sub>, stress in both the pins and bronze panels increases rapidly over time, cracks develop significantly in both width and length, and the overall service life degrades severely within 15–50 years. In contrast, with PrCl<sub>3</sub> application, these parameters are effectively controlled: stress remains low, crack propagation slows down considerably, and fatigue life is significantly extended. Furthermore, the study demonstrates that increasing the number or diameter of pins helps distribute loads more evenly, thereby enhancing

## Phụ lục 17-4

