



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẢNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0035602

(51)^{2020.01} C09D 1/02; C09D 5/08

(13) B

(21) 1-2021-00962

(22) 25/02/2021

(45) 25/05/2023 422

(43) 26/04/2021 397

(73) Trường Đại học Xây dựng (VN)

55 đường Giải Phóng, quận Hai Bà Trưng, thành phố Hà Nội

(72) Lê Mạnh Cường (VN).

(54) QUY TRÌNH CHẾ TẠO SƠN SILICAT CHỊU NHIỆT ĐỘ, CHỊU MẶN, CHỊU ĂN MÒN AXIT, BAZƠ

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình chế tạo sơn silicat chịu nhiệt, chịu mặn, chịu ăn mòn axit, bazơ, trong đó quy trình này bao gồm các công đoạn:

(i) chuẩn bị cấp phối: cho thủy tinh lỏng của natri hoặc kali môđun 3,0 và nhôm oxit loại thù hình γ hoặc nhôm hydroxit vào máy nghiền bi, tiến hành nghiền hỗn hợp và duy trì ở nhiệt độ thích hợp, dùng máy nghiền và để nguội hỗn hợp thu được;

(ii) khuấy: bổ sung nước vào hỗn hợp thu được ở công đoạn (i) và khuấy đều bằng máy khuấy cơ học; và

(iii) pha sơn: bổ sung lần lượt ZnO , TiO_2 , ZrO_2 , CaCO_3 , MgO , Na_2SiF_6 , chất tạo màu và các loại phụ gia trợ chảy, trương nở, chống thối vào hỗn hợp thu được ở công đoạn (ii), vừa bổ sung vừa khuấy đều bằng máy khuấy cơ học, tiến hành nghiền hỗn hợp, ủ hỗn hợp trong bình kín, và nghiền hỗn hợp đến khi sơn đạt đến độ mịn cần thiết.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế thuộc lĩnh vực vật liệu xây dựng, vật liệu xanh trong đó nghiên cứu và chế tạo sơn silicat dựa trên chất tạo màng polyme vô cơ có tính năng chịu nhiệt cao, chịu mặn tốt, chịu ăn mòn môi trường axit, bazơ. Cụ thể là sáng chế đề cập đến quy trình chế tạo sơn silicat không những sử dụng cho các công trình xây dựng dân dụng mà nó còn sử dụng cho các công trình đặc biệt như khả năng chịu nhiệt, chịu mặn, chịu ăn mòn axit, bazơ từ các nguồn nguyên liệu sẵn có tại Việt Nam.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Sơn là loại vật liệu được sử dụng phổ biến nhất trong các công trình xây dựng, công trình cầu và cơ sở hạ tầng giao thông trên toàn thế giới.

Hiện nay có rất nhiều các nghiên cứu về sơn phủ vô cơ trên thế giới, một vài thành tựu của sơn phủ vô cơ có thể kể đến như dưới đây.

Các nhà khoa học đã điều chế được lớp phủ silicat, lớp phủ này được phủ lên hợp kim γ -TiAl. Lớp phủ này đã cải thiện đáng kể khả năng chống oxy hóa của hợp kim, các lớp phủ có khả năng chống sốc nhiệt, một lớp Al_2O_3 nhỏ và liên tục được tạo thành dưới lớp phủ, lớp Al_2O_3 này cũng góp phần chống ăn mòn cho hợp kim. Các lớp phủ bề mặt dựa trên chất kết dính vô cơ được sử dụng thành công trong việc chống ăn mòn của các vật liệu thép. Chất kết dính gốc silicat đã chứng minh được sự vượt trội so với gốc kiềm trong việc chống ăn mòn kim loại. Các lớp phủ silicat có khả năng chịu nhiệt lên tới 400°C khi mà hầu hết các màng phủ hữu cơ đều thất bại.

Chất kết dính natri polysilicat có thể sản xuất các chất phủ chống nước cao. Có thể dùng cho sơn phủ bên ngoài các tòa nhà giúp tăng cường khả năng bám dính, chống thấm ẩm.

Chất độn nhôm silicat với các ứng dụng liên quan đến hấp phụ, làm mềm nước, xúc tác và gia cố cơ được ứng dụng vào sản xuất sơn vô cơ. Nhôm silicat

có tính trơ, thu được từ nguồn gốc tự nhiên có dạng phiến mỏng kích thước 0,5-50 μm , sau khi tinh chế từ nước áp lực cao, nghiền mịn và phân loại thành các loại bột độn có tác dụng chống lắng, làm mờ làm đục cho nước sơn, sơn mờ trang trí.

Sơn vô cơ kẽm silicat được sử dụng như sơn hai thành phần chống ăn mòn cho bề mặt kim loại. Thành phần đầu tiên là chất kết dính vô cơ thu được khi thủy phân etyl silicat, kẽm kim loại dưới dạng bụi hoặc vảy được sử dụng làm thành phần thứ hai. Cả hai được trộn với nhau ngay trước khi sử dụng. Sơn vô cơ kẽm silicat với những tính chất như: chịu dung môi tốt, chịu nhiệt độ tốt, chịu lực cơ học rất tốt, độ bám dính cao, khả năng chống ăn mòn tuyệt vời đã được ứng dụng vào rất nhiều ngành nghề trong đời sống.

Cũng đã biết đến lớp phủ $\text{Cr}_{39}\text{Ni}_7\text{C}$ với đặc tính chịu nhiệt tốt dưới 850°C . Lớp phủ này có độ phát xạ thấp 0,59 ở nhiệt độ phòng và 0,55 ở nhiệt độ 600°C . Có thể ứng dụng trong việc chống ăn mòn ở các kết cấu phải hoạt động ở nhiệt độ cao như ống khói, ống hơi, v.v..

Một lớp phủ phản xạ năng lượng mặt trời tốt dựa trên kali silicat. Lớp phủ này sở hữu độ phản xạ năng lượng mặt trời cao, khả năng chống nước tốt với cường độ bám dính cao. Lớp phủ này được sử dụng cho các tấm đường ray trong đường sắt tốc độ cao để giảm biến dạng nhiệt độ của nó, điều này làm giảm mạnh chi phí bảo trì đường ray. Trong lớp phủ dung dịch kali silicat trong suốt cùng chất đóng rắn, titan dioxit có độ phản xạ mặt trời cao được sử dụng làm chất kết dính. Kết quả cho thấy lớp phủ này có độ phản xạ mặt trời cao hơn 90%.

Các nghiên cứu sản xuất dung dịch silicat từ tro trấu cũng đang được các nhà khoa học quan tâm, vì nó có thể tận dụng tro trấu từ quá trình sản xuất lương thực qua đó có thể giảm giá thành sản phẩm cũng như bảo vệ môi trường. Có rất nhiều công trình nghiên cứu chế tạo chất hoạt hoá silicat từ dung dịch NaOH và các phế thải chứa nhiều oxit silic vô định hình như muối silic oxit (silica fume) và tro trấu. Muối silic oxit là phế thải của quá trình sản xuất silic hoặc hợp kim ferrosilic, còn tro trấu là sản phẩm thu được sau khi đốt trấu. Sự hình thành chất

hoạt hoá silicat từ các nguyên liệu này có thể được biểu diễn bằng phương trình phản ứng:



Bên cạnh đó, tro trấu cũng được một số nghiên cứu làm thành phần nguyên liệu để sản xuất silic nguyên chất, là thành phần chính trong chất kết dính kiềm hoạt hóa, và gần đây làm thành phần nguyên liệu sản xuất thủy tinh lỏng.

Việc sử dụng tro trấu làm nguyên liệu để sản xuất dung dịch silicat làm chất kiềm hoạt hóa các vật liệu geopolymer đã được nhiều tác giả trên thế giới quan tâm nghiên cứu: Bernal và các cộng sự đã sử dụng chất hoạt hóa silicat trên cơ sở muối silic oxit và tro trấu để chế tạo chất kết dính xi kiềm, xi - meta cao lanh. Họ cho rằng những dung dịch silicat này có thể hoạt hóa và cho tính chất cơ học của vữa tương đương với vữa sử dụng dung dịch thủy tinh lỏng dạng thương mại. Kết quả cũng cho thấy sự phát triển cường độ của các hỗn hợp vữa sử dụng dung dịch silicat từ tro trấu thấp hơn hỗn hợp vữa sử dụng dung dịch silicat từ muối silic oxit. Điều này là có thể do đặc tính của tro trấu có các thành phần silica ít hoạt tính hơn và ảnh hưởng đến tốc độ hình thành hai sản phẩm trùng ngưng là N-A-S-H và C-A-S-H trong hỗn hợp xi và meta cao lanh. Các tác giả này nhận thấy nhiệt độ cao có ảnh hưởng đáng kể tới các đặc tính cơ học và cấu trúc của chất kết dính xi kiềm được hoạt hóa bằng chất hoạt hóa silicat chế tạo từ muối silic oxit và tro trấu.

Với sự phát triển của khoa học và kỹ thuật, nhu cầu sử dụng các vật liệu có độ bền cao cũng như những phương pháp bảo vệ vật liệu ngày càng được các nhà khoa học cũng như các doanh nghiệp quan tâm. Ở Việt Nam những năm gần đây đã có sự phát triển nhanh chóng của các loại sơn vô cơ phục vụ cho các ngành công nghiệp nhẹ và nặng đang ngày càng phát triển. Một số nghiên cứu về sơn vô cơ đã được nghiên cứu và phát triển như sơn vô cơ chống ăn mòn cho kết cấu thép và kim loại. Đây là một sản phẩm có tính thương mại cao và thân thiện với môi trường. Hầu hết các loại sơn chống ăn mòn nhập khẩu và sản xuất trong nước đều sử dụng hệ chất kết dính hữu cơ như alkyt, epoxy, silicon hay polyuretan, v.v., mặc dù có nhiều ưu điểm nhưng các hệ sơn này đều khó phát huy hiệu quả khi sử

dụng ở nhiệt độ cao, ngoài ra lượng dung môi của sơn còn gây ô nhiễm môi trường trong quá trình sử dụng. Nhằm khắc phục tồn tại này, các nhà khoa học thuộc Viện Vật liệu xây dựng đã nghiên cứu và chế tạo thành công sơn vô cơ có tính năng chống ăn mòn cao trên cơ sở thủy tinh lỏng kali môđun cao, bảo vệ bề mặt kim loại trong môi trường ăn mòn mạnh. Sản phẩm có nhiều tính năng vượt trội như độ bám dính tốt, độ bền nhiệt cao, bền trong môi trường nước biển. Chất lượng của sơn chế tạo tương đương với các sản phẩm sơn vô cơ nhập ngoại hiện đang có trên thị trường, trong đó một số chỉ tiêu vượt trội như độ bền nhiệt, độ bền nước biển. Sản phẩm có giá hợp lý, sử dụng nguyên liệu chính sẵn có trong nước và đặc biệt là thân thiện với môi trường. Sản phẩm đã được ứng dụng tại một số đơn vị thi công, bước đầu cho kết quả tốt.

Từ năm 2010, Viện Kỹ thuật Hóa học - Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội đã nghiên cứu thành công sơn vô cơ chịu nhiệt với rất nhiều ưu điểm như có dải chịu nhiệt rộng, có thể chống gỉ và chống cháy cho bề mặt kim loại, độ bền cao, bám chắc trên bề mặt kim loại và không cần sử dụng sơn lót. Hơn nữa, sơn không sử dụng dung môi hữu cơ mà thay bằng nước, do đó rất thân thiện với môi trường. Sơn gốc hữu cơ khi sử dụng sẽ có mùi khá khó chịu, nhưng điều này đã được khắc phục hoàn toàn ở loại sơn trên. Đồng thời, sơn chịu nhiệt ưu việt hơn các loại sơn khác về độ an toàn cho người sử dụng, giảm nguy cơ cháy nổ.

Với những tính năng đặc biệt như vậy, sơn chịu nhiệt trên được sử dụng làm sơn phủ bảo vệ bề mặt các chi tiết, thiết bị bằng kim loại khỏi ăn mòn ở nhiệt độ cao như: đường ống dẫn khí nóng, khí thải công nghiệp; ống xả xe hơi, xe gắn máy; các loại lò đốt, lò nung, tủ sấy; các thiết bị nồi hơi, thiết bị chưng luyện, phân tách có dùng nhiệt; động cơ máy phát điện; vỉ nướng, pép chia lửa và kiềng bếp ga; mái tôn, khung cửa sắt thép khu vực chống nóng các công trình xây dựng; thùng chứa, đường ống dẫn xăng dầu và các dung môi hữu cơ; sơn phủ chống cháy cho các công trình công nghiệp và dân dụng, v.v..

Năm 2018, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội đã nghiên cứu và chế tạo thành công sơn nội thất kháng khuẩn. Đây là loại sơn nội thất kháng khuẩn để tạo ra lớp màng liên kết bền, sau khi khô không tan trong nước và loại sơn này bền

thời tiết, đặc biệt trong các điều kiện nhiệt ẩm của khí hậu nhiệt đới. Mặt khác, sơn không sử dụng độc tố mà vẫn cho khả năng chống rêu mốc, kháng khuẩn tốt. Ngoài ra, dung môi sử dụng là nước nên không ảnh hưởng đến môi trường, sức khỏe con người và không gây cháy, nổ.

Ngoài ra, trong những năm gần đây, sơn vô cơ nano đang được các nhà khoa học tăng cường nghiên cứu với các ứng dụng thực tiễn vô cùng giá trị. Có thể kể đến như sơn nano vô cơ JK, hạt sơn được nghiền thành kích thước cực nhỏ nên dễ dàng thẩm thấu nhanh, thời gian khô nhanh, bám dính cực tốt, chống thấm tốt. Ngoài ra, các tính chất khác cũng được cải tiến rõ ràng như chống gỉ và bám dính, không có thành phần gây ô nhiễm. Khả năng chịu được mài mòn và chống thấm vượt trội. Sơn được nhiều bề mặt vật liệu như sắt, thép, bê tông, nhôm, gỗ. Lớp phủ có độ dẻo cao và không nứt gãy khi khô. Có thể sơn bất kì loại sơn nào trên lớp sơn chống gỉ.

Sơn silicat bao gồm các chất màu bền kiềm, các chất độn và polyme hệ vô cơ bền nhiệt. Các chất màu và các chất độn được trộn đều thành một hỗn hợp, người ta gọi là hợp phần khô. Trong hợp phần khô thường chứa bột đá phấn, bột tan kềm trắng, cát mịn và bột thạch anh, xỉ hạt, các chất màu hữu cơ và vô cơ bền nhiệt.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Vì các lý do nêu trên, mục đích của sáng chế đề cập đến quy trình chế tạo sơn silicat dựa trên chất tạo màng là polyme vô cơ có tính năng chịu nhiệt, chịu mặn, chịu ăn mòn axit, bazơ.

Màng sơn silicat bền và tuổi thọ lâu được tạo thành do quá trình đóng rắn lâu dài xảy ra theo nhiều giai đoạn. Để hiểu toàn bộ tính phức tạp của nó, ta cần biết sự tương tác của thủy tinh lỏng với các hợp phần khô, chất màu đưa vào trong sơn.

Thực tế, silicat hòa tan trong nước thuộc về polyme vô cơ với phân tử lớn và trong điều kiện xác định, nó có thể polyme hóa tiếp tục. Tính chất polyme hóa tiếp tục của silicat được sử dụng để điều chế lớp phủ sơn silicat. Sau khi sơn phủ lên bề mặt được sơn, thủy tinh lỏng tham gia tương tác hóa học với vật liệu nền

của một phần chất màu của sơn, do đó tính tan của nó bị giảm và bắt đầu quá trình polyme hóa tiếp tục của silicat. Quá trình đó xảy ra theo sơ đồ nhiều bậc, phức tạp, nhanh đáng kể nhờ CO_2 của không khí, dẫn đến gelatin hóa lớp phủ, rồi dần dần chuyển thành vật liệu thạch anh đã hydrat, khác với silicagen thông thường về độ bền cơ học, bền nước, bền khí quyển, bền với môi trường xâm thực.

Quá trình đóng rắn của thủy tinh phụ thuộc vào thành phần và tính chất của nó, môi trường, thời gian, nhiệt độ và dạng của chất độn.

* Quá trình đóng rắn silicat bằng kẽm oxit (ZnO)

Ở nhiệt độ thường, hỗn hợp kẽm oxit và thủy tinh lỏng môđun cao xảy ra sự đóng rắn nhanh. Khi đun nóng đến $200\text{--}300^\circ\text{C}$, hỗn hợp kẽm oxit và thủy tinh lỏng cùng xảy ra sự đóng rắn tạo thành dung dịch rắn.

* Quá trình đóng rắn silicat bằng canxi cacbonat (CaCO_3)

Khi trộn thủy tinh lỏng với bột đá phân mịn, tạo thành khối nhão, để trong không khí, chuyển thành khối đá rắn. Điều đó được giải thích dựa vào cân bằng phản ứng sau:



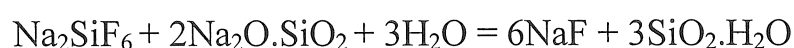
Sự đóng rắn hỗn hợp thủy tinh lỏng và bột đá phân là do tạo thành CaSiO_3 và keo SiO_2 . Cần phải giả thiết: phản ứng này xảy ra trong điều kiện CaCO_3 hòa tan một ít trong chất lỏng kiềm... Nhưng ở đây cũng cần phải giả thiết: có các quá trình sắp xếp hóa lý, kèm theo sự phát sinh pha rắn.

Khi đun sôi thủy tinh lỏng với bột đá phân, xảy ra ngưng tụ nhanh và tách keo SiO_2 , chứng tỏ phản ứng xảy ra ở nhiệt độ cao, có thể xảy ra cả ở nhiệt độ thường với tốc độ chậm.

* Quá trình đóng rắn silicat bằng natri flosilicat (Na_2SiF_6)

Trong dung dịch Na_2SiF_6 bão hòa (0,6 %) với thủy tinh lỏng nồng độ cao, thì kết tủa keo tách ra. Nồng độ thủy tinh lỏng càng lớn thì keo SiO_2 trong đó tách ra càng nhiều.

Phản ứng giữa monosilicat ($\text{Na}_2\text{O}. \text{SiO}_2$) và natri flosilicat (Na_2SiF_6) xảy ra theo sơ đồ sau:



Disilicat và Na_2SiF_6 xảy ra theo phản ứng hoàn toàn tương tự.

Trisilicat ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$) và Na_2SiF_6 xảy ra phản ứng không giống sơ đồ trên. Khi trộn thủy tinh lỏng môđun 3,0 với Na_2SiF_6 , thì một phần hỗn hợp xảy ra theo phản ứng hóa học, một phần hỗn hợp tạo thành dung dịch rắn.

* Quá trình đóng rắn sơn silicat bằng MgO ; ZrO_2

MgO ; ZrO_2 đóng vai trò quan trọng trong sơn silicat. Nó tương tác hóa học với thủy tinh lỏng, không gây ra ảnh hưởng đến tốc độ chuyển lớp phủ sơn thành trạng thái rắn. Trên bề mặt của MgO ; ZrO_2 xảy ra theo quá trình hấp phụ mạnh, nên nó không chỉ phân bố pha rắn trong lớp phủ, mà còn thiết lập một cấu trúc trong pha rắn, thiết lập sự bền vững với tác dụng của khí quyển, là thành phần đóng góp lớn vào độ chịu nhiệt của sơn silicat.

* Quá trình đóng rắn sơn silicat bằng oxit sắt (Fe_2O_3) và nhôm oxit (Al_2O_3)

Thủy tinh lỏng tạo thành khối rắn dần dần với Fe_2O_3 . Còn Al_2O_3 tương tác trực tiếp với thủy tinh lỏng, với lượng và điều kiện thích hợp tạo thành polyme bền vững và độ nhót, độ dính cao.

Từ những phân tích trên, mục đích của sáng chế là chế tạo polyme hệ Na(K)-Si-Al-O (PNSAO) từ thủy tinh lỏng môđun 3,0 và Al_2O_3 (hoặc Al(OH)_3) để tạo thành chất tạo màng polyme vô cơ và các hợp phần khô để tạo thành loại sơn vô cơ có khả năng chịu nhiệt độ cao tới 850°C , ngoài ra nó còn khả năng chịu mặn, chịu ăn mòn môi trường axit, bazơ.

Để đạt được mục đích nêu trên, sáng chế đề xuất quy trình chế tạo sơn silicat chịu nhiệt, chịu mặn, chịu ăn mòn axit, bazơ bao gồm các công đoạn:

(i) chuẩn bị cấp phối:

cho thủy tinh lỏng của natri hoặc kali môđun 3,0 với lượng từ 20 đến 30% khối lượng sơn vào máy nghiền bi,

cho nhôm oxit loại thù hình γ hoặc nhôm hydroxit với lượng từ 6 đến 7% khối lượng sơn vào máy nghiền bi này,

tiến hành nghiền hỗn hợp nêu trên với tốc độ từ 180 đến 220 vòng/phút trong thời gian từ 35 đến 55 phút và duy trì ở nhiệt độ từ 75 đến 85°C , và

dùng máy nghiền và để nguội hỗn hợp thu được;

(ii) khuấy:

bổ sung nước với lượng từ 30 đến 40% khối lượng sơn vào hỗn hợp thu được ở công đoạn (i), và

khuấy đều bằng máy khuấy cơ học với tốc độ nằm trong khoảng từ 130 đến 170 vòng/phút trong 5 đến 15 phút;

(iii) pha sơn:

bổ sung lần lượt ZnO, TiO₂, ZrO₂, CaCO₃, MgO, Na₂SiF₆, chất tạo màu và các loại phụ gia trợ chảy, trương nở, chống thối vào hỗn hợp thu được ở công đoạn (ii), vừa bổ sung vừa khuấy đều bằng máy khuấy cơ học với tốc độ từ 130 đến 170 vòng/phút, trong đó lượng bổ sung các thành phần nêu trên là như sau:

ZnO: từ 3,0 đến 4,0% khối lượng sơn,

TiO₂: từ 3,0 đến 4,0% khối lượng sơn,

ZrO₂: từ 7,0 đến 9,0% khối lượng sơn,

CaCO₃: từ 10,0 đến 15,0% khối lượng sơn,

MgO: từ 6,0 đến 8,0% khối lượng sơn,

Na₂SiF₆: từ 0,4 đến 0,6% khối lượng sơn,

chất tạo màu: từ 0,5 đến 1,5% khối lượng sơn, và các loại phụ gia: từ 0,5 đến 1,5% khối lượng sơn,

tiến hành nghiền hỗn hợp với tốc độ từ 180 đến 220 vòng/phút trong thời gian từ 35 đến 55 phút,

ủ hỗn hợp từ 24 đến 48 giờ trong bình kín, và

ng nghiền hỗn hợp với tốc độ từ 180 đến 220 vòng/phút trong thời gian từ 60 đến 120 phút khi sơn đạt đến độ mịn cần thiết.

Theo một phương án thực hiện của quy trình nêu trên, trong đó quy trình này bao gồm các công đoạn:

(i) chuẩn bị cấp phối:

cho thủy tinh lỏng của natri hoặc kali môđun 3,0 với lượng bằng 25% khối lượng sơn vào máy nghiền bi,

cho nhôm oxit loại thù hình γ hoặc nhôm hydroxit với lượng bằng 6,5% khối lượng sơn vào máy nghiền bi,

tiến hành nghiền hỗn hợp nêu trên với tốc độ 200 vòng/phút trong thời gian 45 phút và duy trì ở nhiệt độ từ 75 đến 85°C, và

dùng máy nghiền và để nguội hỗn hợp thu được;

(ii) khuấy:

bổ sung nước với lượng bằng 33% khối lượng sơn vào hỗn hợp thu được ở công đoạn (i), và

khuấy đều bằng máy khuấy cơ học với tốc độ 150 vòng/phút trong 10 phút;

(iii) pha sơn:

bổ sung lần lượt ZnO, TiO₂, ZrO₂, CaCO₃, MgO, Na₂SiF₆ chất tạo màu và các loại phụ gia trợ chảy, trương nở, chống thối vào hỗn hợp thu được ở công đoạn (ii), vừa bổ sung vừa khuấy đều bằng máy khuấy cơ học với tốc độ 150 vòng/phút, trong đó lượng bổ sung các thành phần nêu trên là như sau:

ZnO: 3,5% khối lượng sơn,

TiO₂: 3,5% khối lượng sơn,

ZrO₂: 7,8% khối lượng sơn,

CaCO₃: 11,5% khối lượng sơn,

MgO: 6,8% khối lượng sơn,

Na₂SiF₆: 0,5% khối lượng sơn

chất tạo màu: 1,0% khối lượng sơn, và

các loại phụ gia: 0,9% khối lượng sơn,

tiến hành nghiền hỗn hợp với tốc độ 200 vòng/phút trong thời gian 45 phút,

ủ hỗn hợp từ 24 đến 48 giờ trong bình kín, và

nghiền hỗn hợp với tốc độ 200 vòng/phút trong thời gian từ 60 đến 120 phút khi sơn đạt đến độ mịn cần thiết.

Mô tả vắn tắt hình vẽ

Hình 1 là phổ DTA mẫu sơn sau 1 ngày;

Hình 2 là phổ DTA mẫu sơn sau 20 ngày;

Hình 3 là phổ IR mẫu sơn sau 1 ngày;

Hình 4. Phổ IR mẫu sơn sau 20 ngày;

Hình 5 là phổ XRD mẫu sơn sau 1 ngày;

Hình 6 là phổ XRD mẫu sơn sau 20 ngày;

Hình 7 là ảnh SEM bề mặt trước khi nung;

Hình 8 là ảnh SEM bề mặt sau khi nung 850⁰C;

Hình 9 là phổ IR mẫu sơn trước khi nung;

Hình 10 là phổ IR mẫu sơn sau khi nung 850⁰C;

Hình 11 là phổ Nyquist của mẫu đối chứng;

Hình 12 là phổ Nyquist của mẫu được sơn phủ một lớp sơn;

Hình 13 là phổ Nyquist của hai mẫu trong môi trường HCl 0,1M;

Hình 14 là phổ Nyquist của hai mẫu trong môi trường KOH 0,1M;

Hình 15 là phổ Bode của hai mẫu trong môi trường KOH 0,1M;

Hình 16 là phổ Bode của hai mẫu trong môi trường HCl 0,1M;

Hình 17 là phổ Nyquist của mẫu đối chứng trong môi trường KCl 0,1M'

Hình 18 là phổ Nyquist của mẫu được sơn phủ một lớp sơn trong môi trường KCl 0,1M.

Mô tả chi tiết sáng chế

Theo sáng chế, sơn silicat được chế tạo trên nền chất tạo màng polyme vô cơ có khả năng chịu nhiệt độ cao, chịu mặn, chống ăn mòn môi trường axit, bazơ.

Sau đây, sáng chế sẽ được mô tả chi tiết với các phương án thực hiện cụ thể, tuy nhiên các phương án này chỉ nhằm mục đích minh họa bản chất của sáng chế chứ không nhằm mục đích giới hạn phạm vi yêu cầu bảo hộ của sáng chế ở các phương án đó.

Theo một phương án thực hiện, quy trình chế tạo sơn silicat theo sáng chế bao gồm các công đoạn:

(i) chuẩn bị cấp phối:

cho thủy tinh lỏng của natri hoặc kali môđun 3,0 với lượng từ 20 đến 30% khối lượng sơn vào máy nghiền bi, ví dụ như từ 20 đến 25%, từ trên 25% đến 30%;

cho nhôm oxit loại thù hình γ hoặc nhôm hydroxit với lượng từ 6 đến 7% khối lượng sơn vào máy nghiền bi này, ví dụ như từ 6 đến 6,5%, từ trên 6,5% đến 7%;

tiến hành nghiền hỗn hợp nêu trên với tốc độ từ 180 đến 220 vòng/phút trong thời gian từ 35 đến 55 phút và duy trì ở nhiệt độ từ 75 đến 85°C, và dừng máy nghiền và để nguội hỗn hợp thu được;

(ii) khuấy:

bổ sung nước với lượng từ 30 đến 40% khối lượng sơn vào hỗn hợp thu được ở công đoạn (i), ví dụ như từ 30 đến 35%, từ trên 35% đến 40%; và

khuấy đều bằng máy khuấy cơ học với tốc độ nằm trong khoảng từ 130 đến 170 vòng/phút trong 5 đến 15 phút;

(iii) pha sơn:

bổ sung lần lượt ZnO, TiO₂, ZrO₂, CaCO₃, MgO, Na₂SiF₆, chất tạo màu và các loại phụ gia trợ chảy, trương nở, chống thối vào hỗn hợp thu được ở công đoạn (ii), vừa bổ sung vừa khuấy đều bằng máy khuấy cơ học với tốc độ từ 130 đến 170 vòng/phút, trong đó lượng bổ sung các thành phần nêu trên là như sau:

ZnO: từ 3,0 đến 4,0% khối lượng sơn, ví dụ như từ 3,0 đến 3,5%, từ trên 3,5% đến 4,0%,

TiO₂: từ 3,0 đến 4,0% khối lượng sơn, ví dụ như từ 3,0 đến 3,5%, từ trên 3,5% đến 4,0%,

ZrO₂: từ 7,0 đến 9,0% khối lượng sơn, ví dụ như từ 7,0 đến 8,0%, từ trên 8,0% đến 9,0%,

CaCO₃: từ 10,0 đến 15,0% khối lượng sơn, ví dụ như từ 10,0 đến 12,0%, từ trên 12,0% đến 15,0%,

MgO: từ 6,0 đến 8,0% khối lượng sơn, ví dụ như từ 6,0 đến 7,0%, từ trên 7,0% đến 8,0%,

Na₂SiF₆: từ 0,4 đến 0,6% khối lượng sơn, ví dụ như từ 0,4 đến 0,5%, từ trên 0,5% đến 0,6%,

chất tạo màu: từ 0,5 đến 1,5% khối lượng sơn, ví dụ như từ 0,5 đến 1,0%, từ trên 1,0% đến 1,5%, và

các loại phụ gia: từ 0,5 đến 1,5% khối lượng sơn, ví dụ như từ 0,5 đến 1,0%, từ trên 1,0% đến 1,5%,

tiến hành nghiền hỗn hợp với tốc độ từ 180 đến 220 vòng/phút trong thời gian từ 35 đến 55 phút,

ủ hỗn hợp từ 24 đến 48 giờ trong bình kín, và

ng nghiền hỗn hợp với tốc độ từ 180 đến 220 vòng/phút trong thời gian từ 60 đến 120 phút khi sơn đạt đến độ mịn cần thiết.

Theo một phương án thực hiện ưu tiên, quy trình chế tạo sơn silicat theo sáng chế bao gồm các công đoạn:

(i) chuẩn bị cấp phối:

cho thủy tinh lỏng của natri hoặc kali môđun 3,0 với lượng bằng 25% khối lượng sơn vào máy nghiền bi,

cho nhôm oxit loại thù hình γ hoặc nhôm hydroxit với lượng bằng 6,5% khối lượng sơn vào máy nghiền bi,

tiến hành nghiền hỗn hợp nêu trên với tốc độ 200 vòng/phút trong thời gian 45 phút và duy trì ở nhiệt độ từ 75 đến 85°C, và

dùng máy nghiền và để nguội hỗn hợp thu được;

(ii) khuấy:

bổ sung nước với lượng bằng 33% khối lượng sơn vào hỗn hợp thu được ở công đoạn (i), và

khuấy đều bằng máy khuấy cơ học với tốc độ 150 vòng/phút trong 10 phút;

(iii) pha sơn:

bổ sung lần lượt ZnO, TiO₂, ZrO₂, CaCO₃, MgO, Na₂SiF₆, chất tạo màu và các loại phụ gia trợ chảy, trương nở, chống thối vào hỗn hợp thu được ở công đoạn (ii), vừa bổ sung vừa khuấy đều bằng máy khuấy cơ học với tốc độ 150 vòng/phút, trong đó lượng bổ sung các thành phần nêu trên là như sau:

ZnO: 3,5% khối lượng sơn,

TiO₂: 3,5% khối lượng sơn,

ZrO₂: 7,8% khối lượng sơn,

CaCO₃: 11,5% khối lượng sơn,

MgO: 6,8% khối lượng sơn,

Na₂SiF₆: 0,5% khối lượng sơn

chất tạo màu: 1,0% khối lượng sơn, và
 các loại phụ gia: 0,9% khối lượng sơn,
 tiến hành nghiền hỗn hợp với tốc độ 200 vòng/phút trong thời gian 45 phút,
 ủ hỗn hợp từ 24 đến 48 giờ trong bình kín, và
 nghiền hỗn hợp với tốc độ 200 vòng/phút trong thời gian từ 60 đến 120
 phút khi sơn đạt đến độ mịn cần thiết.

Theo một phương án thực hiện sáng chế, trong công đoạn (i) chuẩn bị cấp phối, thủy tinh lỏng của natri hoặc kali môđun 3,0 được xác định lại môđun và tiến hành lọc để loại bỏ các tạp chất rắn lơ lửng trong quá trình nấu thủy tinh. Nếu sử dụng Al_2O_3 để tạo polyme vô cơ thì dùng phương pháp XRD để xác định dạng cấu trúc γ để tăng khả năng tham gia phản ứng tạo chuỗi mạch polyme vô cơ. Trong bước phối trộn nguyên liệu, sau khi thu thủy tinh lỏng được lọc, nhóm nghiên cứu đã tính toán và làm thí nghiệm và phát hiện ra rằng với tỷ lệ tối ưu về khối lượng thủy tinh lỏng : Al_2O_3 là 3,85 (tương ứng với lượng thủy tinh lỏng bằng 25% khối lượng sơn và lượng Al_2O_3 bằng 6,5% khối lượng sơn), tốc độ nghiền 200 vòng/phút trong thời gian 45 phút và nhiệt độ phản ứng 75-85°C sẽ thu được polyme với các chỉ tiêu và tính chất tốt nhất.

Trong công đoạn (iii) pha sơn, các tác giả đã nghiên cứu và chỉ ra rằng điều kiện tối ưu để chế tạo sơn là 3,5% ZnO; 3,5% TiO_2 ; 7,8% ZrO_2 ; 11,5% CaCO_3 ; 6,8% MgO; 0,5% Na_2SiF_6 , 1% chất tạo màu; 0,9% các loại phụ gia khác như các phụ gia trợ chảy như gốc polyacrylat, trương nở như gốc xenluloza, chống thối như gốc nhóm isothiazolinon, theo phần trăm khối lượng sơn.

Theo một phương án thực hiện, quy trình theo sáng chế còn bao gồm công đoạn (iv) định lượng, đóng thùng sản phẩm.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Trong phần này, một ví dụ về quy trình theo sáng chế sẽ được mô tả để sản xuất 100 kg sơn. Quy trình theo ví dụ này bao gồm các công đoạn:

(i) chuẩn bị cấp phối:

cho 25kg thủy tinh lỏng của natri hoặc kali môđun 3,0 vào máy nghiền bi,

cho tiếp 6,5 kg nhôm oxit loại thù hình γ hoặc nhôm hydroxit vào máy nghiền bi,

tiến hành nghiền hỗn hợp nêu trên với tốc độ 200 vòng/phút trong thời gian 45 phút và duy trì ở nhiệt độ từ 75 đến 85°C, và

dừng máy nghiền và để nguội hỗn hợp thu được;

(ii) khuấy:

bổ sung 33 kg nước vào hỗn hợp thu được ở công đoạn (i), và

khuấy đều bằng máy khuấy cơ học với tốc độ 150 vòng/phút trong 10 phút;

(iii) pha sơn:

bổ sung lần lượt ZnO, TiO₂, ZrO₂, CaCO₃, MgO, Na₂SiF₆, chất tạo màu và các loại phụ gia trợ chảy, trương nở, chống thối vào hỗn hợp thu được ở công đoạn (ii), vừa bổ sung vừa khuấy đều bằng máy khuấy cơ học với tốc độ 150 vòng/phút, trong đó lượng bổ sung các thành phần nêu trên là như sau:

ZnO: 3,5 kg,

TiO₂: 3,5 kg,

ZrO₂: 7,8 kg,

CaCO₃: 11,5 kg,

MgO: 6,8 kg,

Na₂SiF₆: 0,5 kg

chất tạo màu: 1,0 kg, và

các loại phụ gia: 0,9 kg,

tiến hành nghiền hỗn hợp với tốc độ 200 vòng/phút trong thời gian 45 phút,

ủ hỗn hợp từ 24 đến 48 giờ trong bình kín, và

ng nghiền hỗn hợp với tốc độ 200 vòng/phút trong thời gian từ 60 đến 120 phút khi sơn đạt đến độ mịn cần thiết, thu được sơn thành phẩm.

Kết quả phân tích thành phần hóa mẫu sơn theo ví dụ này được thể hiện ở bảng dưới đây.

STT	Chỉ tiêu thử nghiệm	Đơn vị	Kết quả
1	Hàm lượng rắn	%	76,6
2	SiO ₂	%	19,2
3	Al ₂ O ₃	%	6,50
4	ZnO	%	4,00
5	TiO ₂	%	3,50
6	ZrO ₂	%	7,80
7	CaCO ₃	%	12,5
8	K ₂ O	%	12,3
9	MgO	%	7,80
10	pH	-	8,50
11	Tỷ trọng	g/mL	1,10
12	Độ chịu nhiệt	°C	1200

Trong bảng kết quả trên cho thấy sơn silicat tổng hợp được theo quy trình trên có độ chịu nhiệt lên tới 1200°C. Để hiểu bản chất của cơ chế tạo thành sơn chịu nhiệt, đã tiến hành nghiên cứu quá trình đóng rắn của sơn bằng các phương pháp hóa lý hiện đại như sau:

Hình 1 là phổ DTA của mẫu sơn 1 ngày có một hiệu ứng thu nhiệt. Hiệu ứng thu nhiệt ở $T_M = 111^\circ\text{C}$ là hiệu ứng mất nước hấp phụ của mẫu. Hình 2 là phổ DTA 20 ngày cũng có một hiệu ứng thu nhiệt. Chênh lệch giữa 2 mẫu là 14°C , điều này chứng tỏ sau 20 ngày, lớp màng đã tạo thành và đã có các phản ứng hóa học xảy ra nên dẫn đến nhiệt độ mất nước sau 20 ngày cao hơn so với 1 ngày là 14°C . Để xét sự tương tác hóa học xảy ra, ta xét thêm phổ IR, XRD của 2 mẫu.

Phổ IR: Mẫu sau 1 (Hình 3) và 20 ngày (Hình 4) cho thấy sau 20 ngày trên phổ IR xuất hiện các pic đặc trưng của tất cả các liên kết Si-Ti-O trong dải từ 400-1500 cm^{-1} mà ở mẫu 1 ngày không xuất hiện.

Phổ XRD: Cả 2 phổ (Hình 5 và Hình 6) đều xuất hiện pic tinh thể của các hợp phần khô. Điều này chứng tỏ các hợp phần khô đều tham gia phản ứng tốt với mẫu thủy tinh lỏng.

Chúng tôi suy nghĩ rằng: sơn silicat muốn trở thành chịu nhiệt thì các hợp chất đó phải chịu nhiệt. Yếu tố cơ bản làm sơn silicat chịu nhiệt là chất tạo màng là polyme vô cơ tạo thành và các hợp phần khô. Khi ta nung sơn silicat trên 1 nhiệt độ nào đó thì nó có thể có sự thay đổi cấu trúc nội tại của các hợp chất. Nếu

sự thay đổi này không ảnh hưởng đến cấu trúc màng polyme thì màng sơn silicat là chịu nhiệt. Căn cứ vào đường DTA của các hợp chất, chúng tôi dự đoán rằng: kẽm oxit, titan đioxit, ziricon oxit, natri flosilicat, canxi cacbonat, magie oxit xung quanh hiệu ứng tỏa nhiệt của nó, đều góp phần làm sơn silicat chịu nhiệt. Ngoài ra, sơn này còn có khả năng chịu mặn, chịu môi trường ăn mòn axit, bazơ rất tốt.

*** Khả năng chịu nhiệt:**

Xuất phát từ điều đó chúng tôi đã tiến hành nung sơn ở 850°C và từ ảnh SEM của bề mặt mẫu sơn trước khi nung (Hình 7) và bề mặt sau khi nung (Hình 8) cho thấy bề mặt sau nung mẫu thép ở 850°C trên bề mặt xuất hiện một số vết nứt. Như vậy sơn silicat theo cấp phối này chịu được nhiệt độ tối đa 850°C. Tuy nhiên bề mặt nhìn bằng mắt thường vẫn không thấy sự thay đổi và bề mặt chưa thấy dấu hiệu bị rạn, nứt. Chúng tôi phân tích phổ IR của mẫu sau khi nung (Hình 9 và Hình 10) nhận thấy: sau khi nung mẫu đã xuất hiện nhiều pic mới với cường độ mạnh như: 1419, 823, 430 cm^{-1} . Điều này chứng tỏ khi nhiệt độ tăng cao, các pha rắn phản ứng với nhau và các liên kết mới được hình thành.

*** Khả năng chịu mặn, chịu ăn mòn axit, bazơ:**

Thực hiện phép đo tổng trở điện hóa với 2 mẫu, một mẫu là mẫu để đối chứng (Hình 11), mẫu còn lại được sơn phủ một lớp sơn mỏng lần lượt trong ba môi trường: KCl 0,1M (Hình 17 và Hình 18), HCl 0,1M (Hình 13 và Hình 16), KOH 0,1M (Hình 14 và Hình 15). Các bước tiến hành được trình bày ở mục trên, thu được kết quả như sau:

Bán cung thứ nhất gần gốc của đồ thị đặc trưng cho điện trở của dung dịch. Bán cung thứ hai đặc trưng cho tổng trở của hệ lớp phủ. Khi tần số đạt giá trị thấp nhất, ứng với điểm cuối cùng của bán cung thứ hai thì tổng trở đo được xấp xỉ bằng điện trở lớp phủ. Giá trị này càng lớn thì khả năng bảo vệ chống ăn mòn của mẫu lớp phủ càng cao.

Chúng tôi nhận thấy rằng tại các điểm tần số đạt giá trị thấp nhất trong cả ba môi trường HCl, KOH, KCl, mẫu được sơn phủ đều có điện trở vượt trội hơn so với mẫu không được sơn phủ. Điều này chứng tỏ lớp sơn phủ hoạt động vượt trội trong các môi trường axit, bazơ, và muối.

Hiệu quả đạt được của sáng chế

Do tính năng chịu nhiệt tới 850°C và có khả năng chịu mặn, chịu ăn mòn trong các môi trường tuyệt vời, do đó sơn này thường được sử dụng cho các công trình dân dụng và các thiết bị, chi tiết của các sản phẩm khác nhau như:

- Đường ống dẫn khí nóng, khí thải công nghiệp.
- Các loại lò đốt, lò nung, ống xả xe hơi, xe máy, kiềng bếp.
- Hệ thống dây chuyền sấy công nghiệp, lọc điện, xyclon lọc bụi; thiết bị nồi hơi, nồi cô đặc, chưng luyện, phân tách.
- Sơn trong các tòa nhà, công trình xây dựng, bệnh viện.
- Động cơ máy phát điện và các máy móc khi làm việc có phát sinh nhiệt.
- Mái tôn, khung cửa sắt thép khu vực chống nóng các công trình dân dụng và công nghiệp.
- Thùng chứa, đường ống dẫn xăng.
- Lớp sơn lót bên trong của lớp sơn chống cháy.

Quy trình tổng hợp sơn theo sáng chế rất đơn giản, không sử dụng VOC, góp phần giảm thiểu ô nhiễm môi trường và phát thải các khí gây hiệu ứng nhà kính tạo môi trường xử lý xanh sạch.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình chế tạo sơn silicat chịu nhiệt, chịu mặn, chịu ăn mòn axit, bazơ, trong đó quy trình này bao gồm các công đoạn:

(i) chuẩn bị cấp phối:

cho thủy tinh lỏng của natri hoặc kali môđun 3,0 với lượng từ 20 đến 30% khối lượng sơn vào máy nghiền bi,

cho nhôm oxit loại thù hình γ hoặc nhôm hydroxit với lượng từ 6 đến 7% khối lượng sơn vào máy nghiền bi này,

tiến hành nghiền hỗn hợp nêu trên với tốc độ từ 180 đến 220 vòng/phút trong thời gian từ 35 đến 55 phút và duy trì ở nhiệt độ từ 75 đến 85°C, và

dừng máy nghiền và để nguội hỗn hợp thu được;

(ii) khuấy:

bổ sung nước với lượng từ 30 đến 40% khối lượng sơn vào hỗn hợp thu được ở công đoạn (i), và

khuấy đều bằng máy khuấy cơ học với tốc độ nằm trong khoảng từ 130 đến 170 vòng/phút trong 5 đến 15 phút;

(iii) pha sơn:

bổ sung lần lượt ZnO, TiO₂, ZrO₂, CaCO₃, MgO, Na₂SiF₆, chất tạo màu và các loại phụ gia trợ chảy, trương nở, chống thối vào hỗn hợp thu được ở công đoạn (ii), vừa bổ sung vừa khuấy đều bằng máy khuấy cơ học với tốc độ từ 130 đến 170 vòng/phút, trong đó lượng bổ sung các thành phần nêu trên là như sau:

ZnO: từ 3,0 đến 4,0% khối lượng sơn,

TiO₂: từ 3,0 đến 4,0% khối lượng sơn,

ZrO₂: từ 7,0 đến 9,0% khối lượng sơn,

CaCO₃: từ 10,0 đến 15,0% khối lượng sơn,

MgO: từ 6,0 đến 8,0% khối lượng sơn,

Na₂SiF₆: từ 0,4 đến 0,6% khối lượng sơn,

chất tạo màu: từ 0,5 đến 1,5% khối lượng sơn, và

các loại phụ gia: từ 0,5 đến 1,5% khối lượng sơn,

tiến hành nghiền hỗn hợp với tốc độ từ 180 đến 220 vòng/phút trong thời gian từ 35 đến 55 phút,

ủ hỗn hợp từ 24 đến 48 giờ trong bình kín, và

ng nghiền hỗn hợp với tốc độ từ 180 đến 220 vòng/phút trong thời gian từ 60 đến 120 phút khi sơn đạt đến độ mịn cần thiết.

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó quy trình này bao gồm các công đoạn:

(i) chuẩn bị cấp phối:

cho thủy tinh lỏng của natri hoặc kali mô đun 3,0 với lượng bằng 25% khối lượng sơn vào máy nghiền bi,

cho nhôm oxit loại thù hình γ hoặc nhôm hydroxit với lượng bằng 6,5% khối lượng sơn vào máy nghiền bi,

tiến hành nghiền hỗn hợp nêu trên với tốc độ 200 vòng/phút trong thời gian 45 phút và duy trì ở nhiệt độ từ 75 đến 85°C, và

dừng máy nghiền và để nguội hỗn hợp thu được;

(ii) khuấy:

bổ sung nước với lượng bằng 33% khối lượng sơn vào hỗn hợp thu được ở công đoạn (i), và

khuấy đều bằng máy khuấy cơ học với tốc độ 150 vòng/phút trong 10 phút;

(iii) pha sơn:

bổ sung lần lượt ZnO, TiO₂, ZrO₂, CaCO₃, MgO, Na₂SiF₆, chất tạo màu và các loại phụ gia trợ chảy, trương nở, chống thối vào hỗn hợp thu được ở công đoạn (ii), vừa bổ sung vừa khuấy đều bằng máy khuấy cơ học với tốc độ 150 vòng/phút, trong đó lượng bổ sung các thành phần nêu trên là như sau:

ZnO: 3,5% khối lượng sơn,

TiO₂: 3,5% khối lượng sơn,

ZrO₂: 7,8% khối lượng sơn,

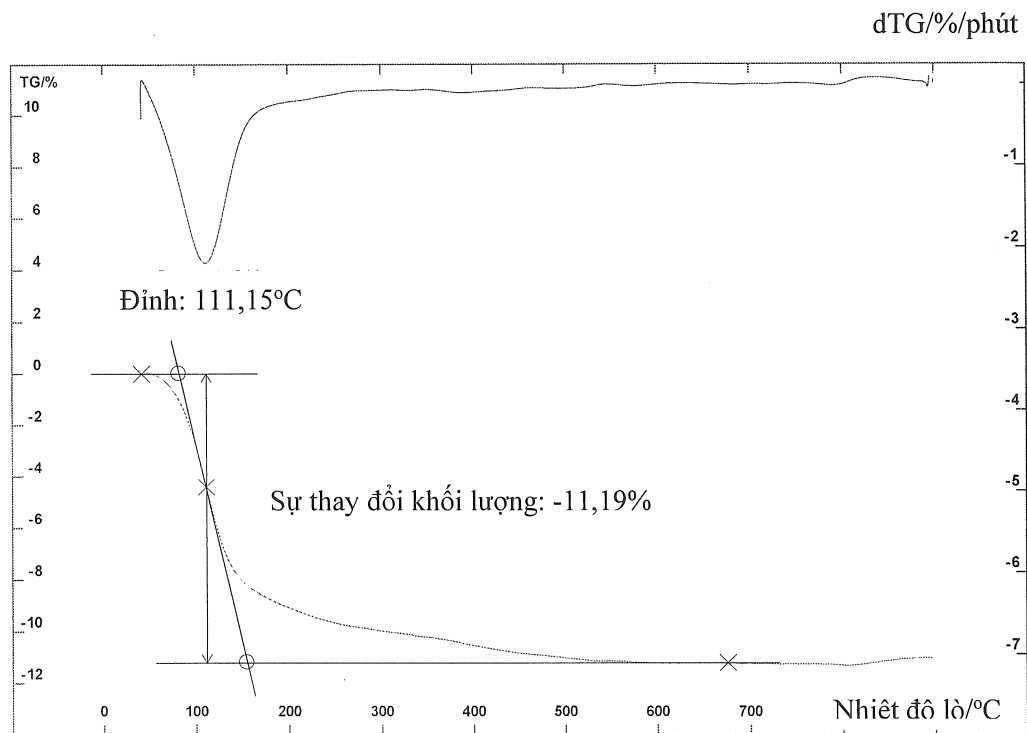
CaCO₃: 11,5% khối lượng sơn,

MgO: 6,8% khối lượng sơn,

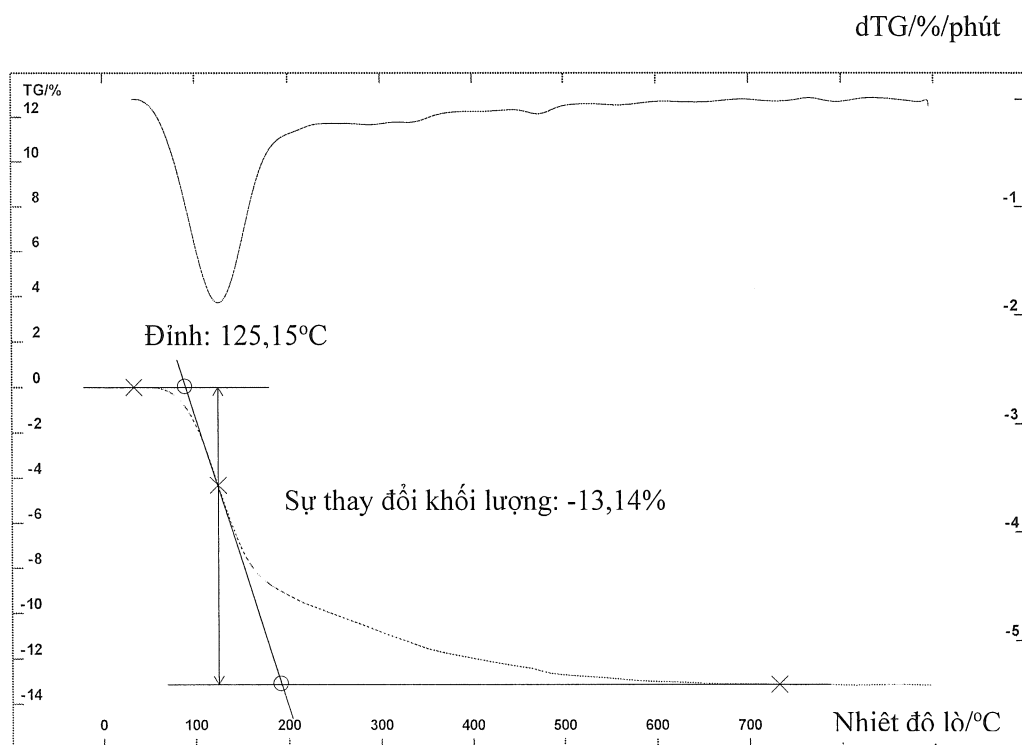
Na₂SiF₆: 0,5% khối lượng sơn,

chất tạo màu: 1,0% khối lượng sơn, và

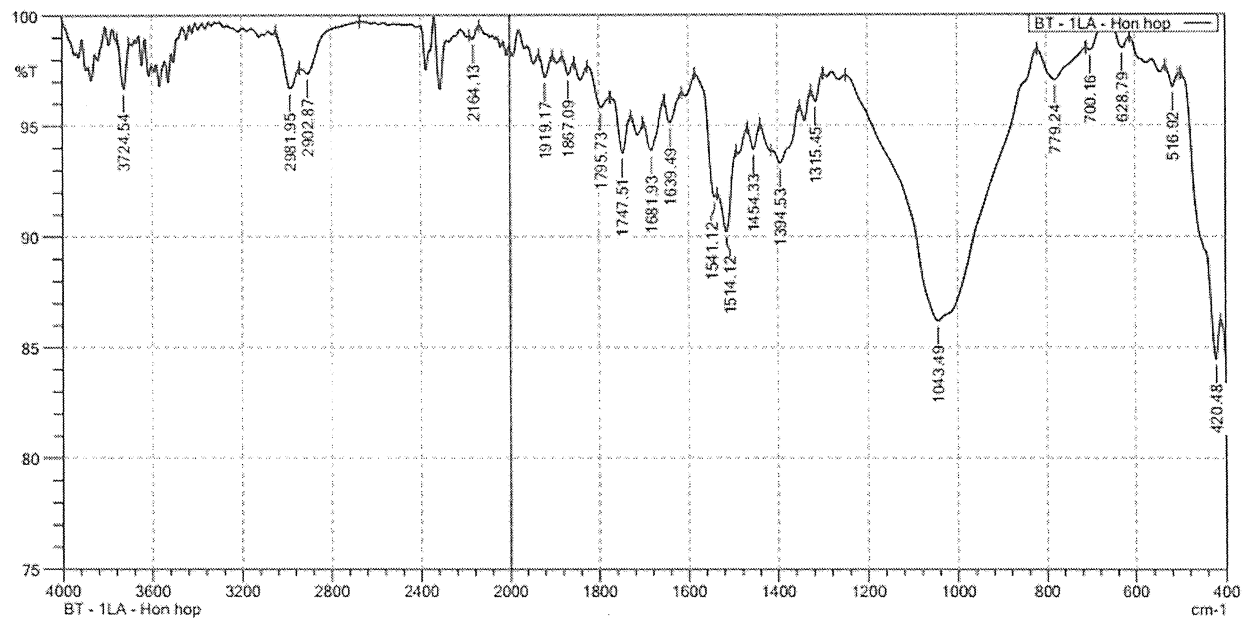
các loại phụ gia: 0,9% khối lượng sơn,
tiến hành nghiền hỗn hợp với tốc độ 200 vòng/phút trong thời gian 45 phút,
ủ hỗn hợp từ 24 đến 48 giờ trong bình kín, và
nghiền hỗn hợp với tốc độ 200 vòng/phút trong thời gian từ 60 đến 120
phút khi sơn đạt đến độ mịn cần thiết.



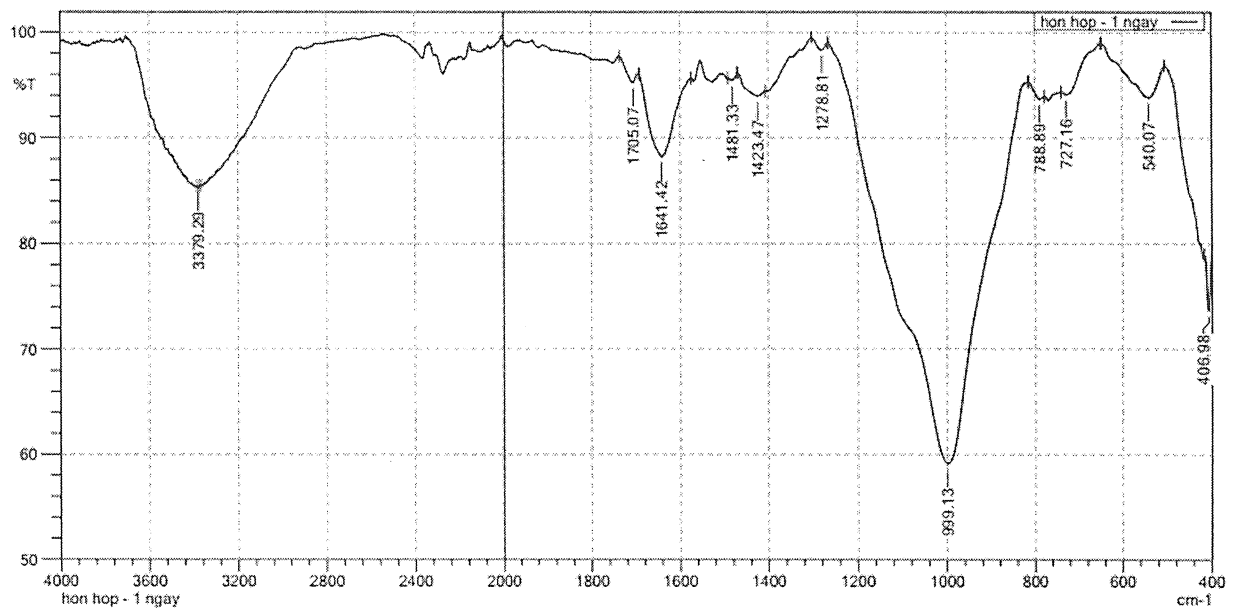
Hình 1



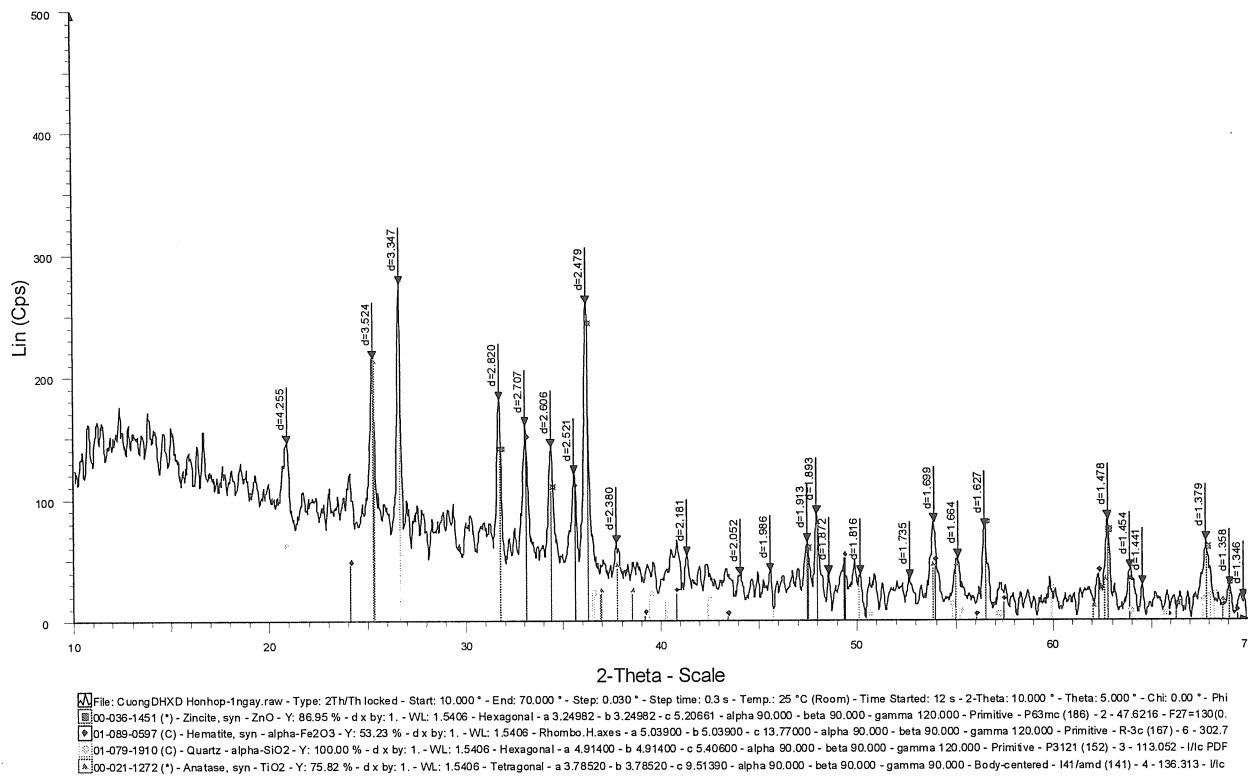
Hình 2



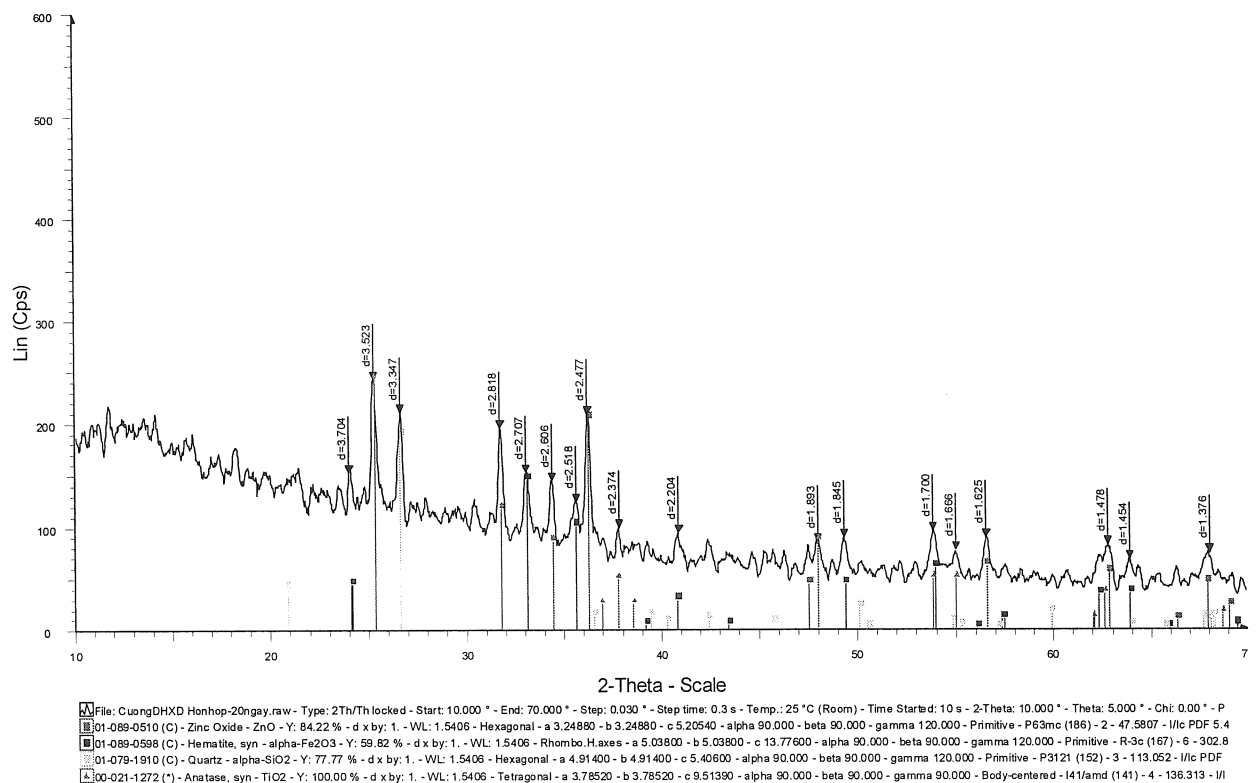
Hình 3



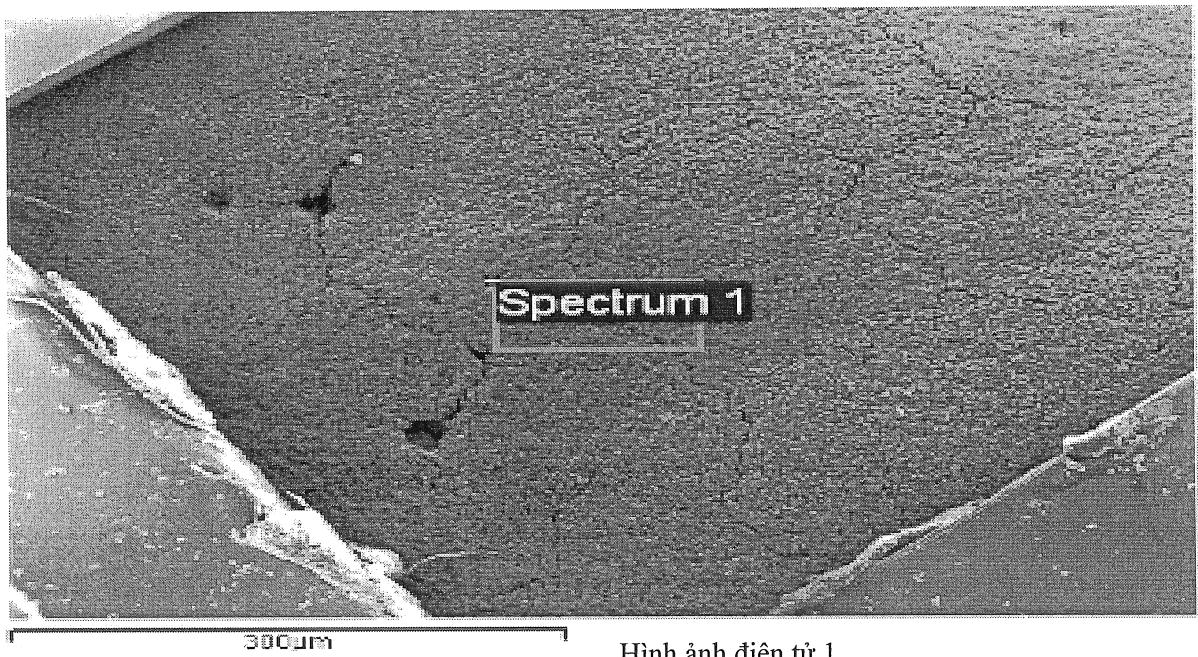
Hình 4



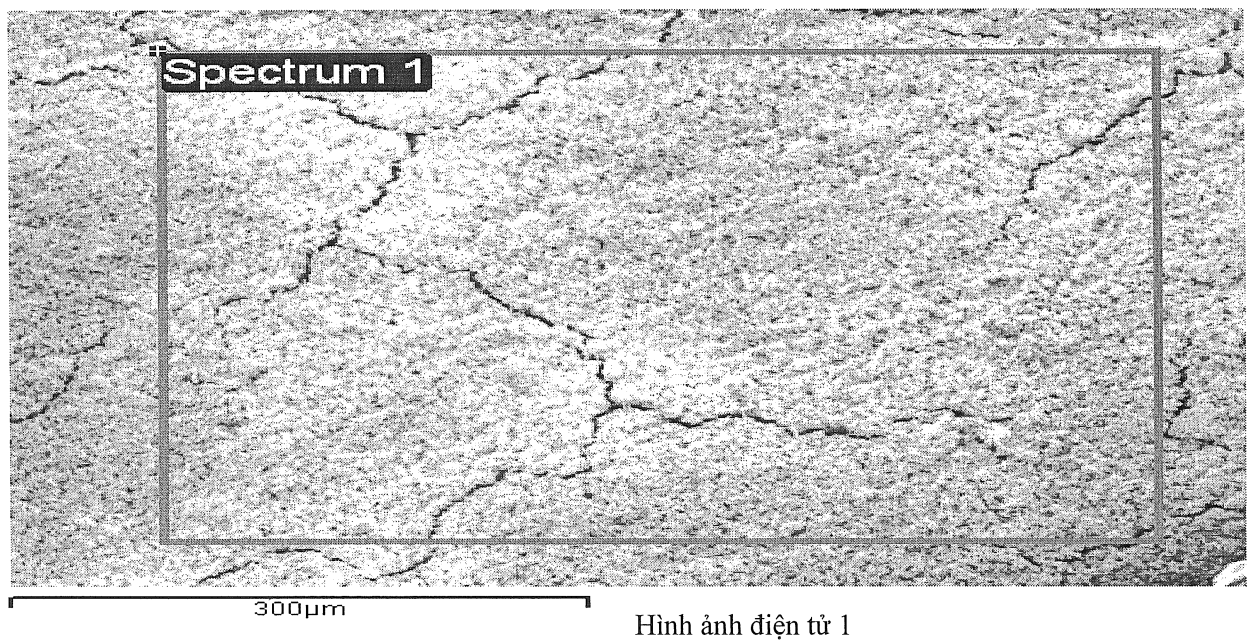
Hình 5



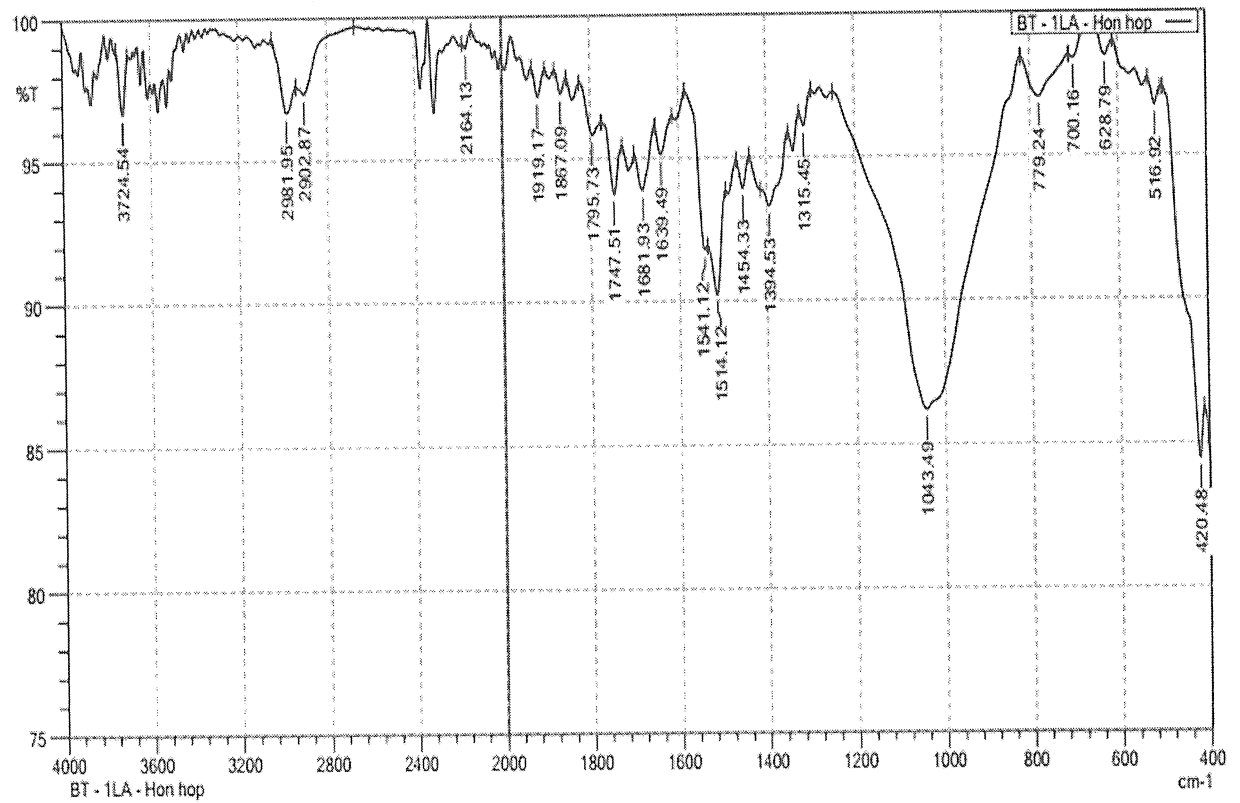
Hình 6



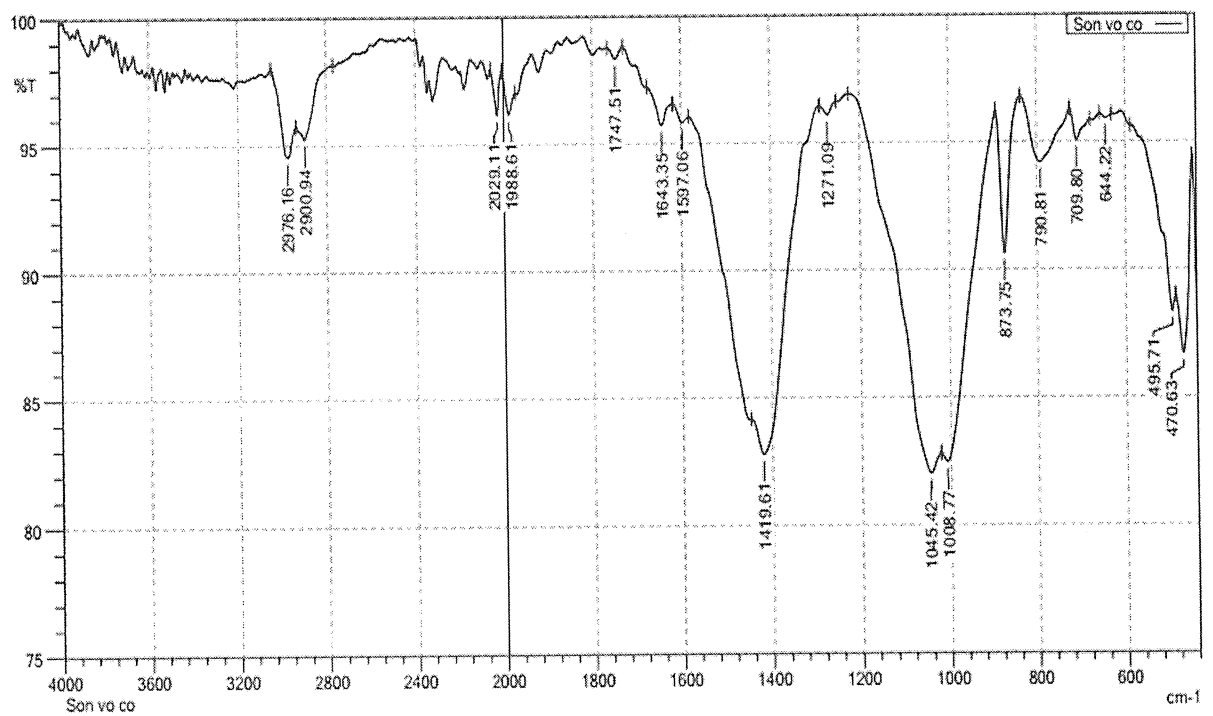
Hình 7



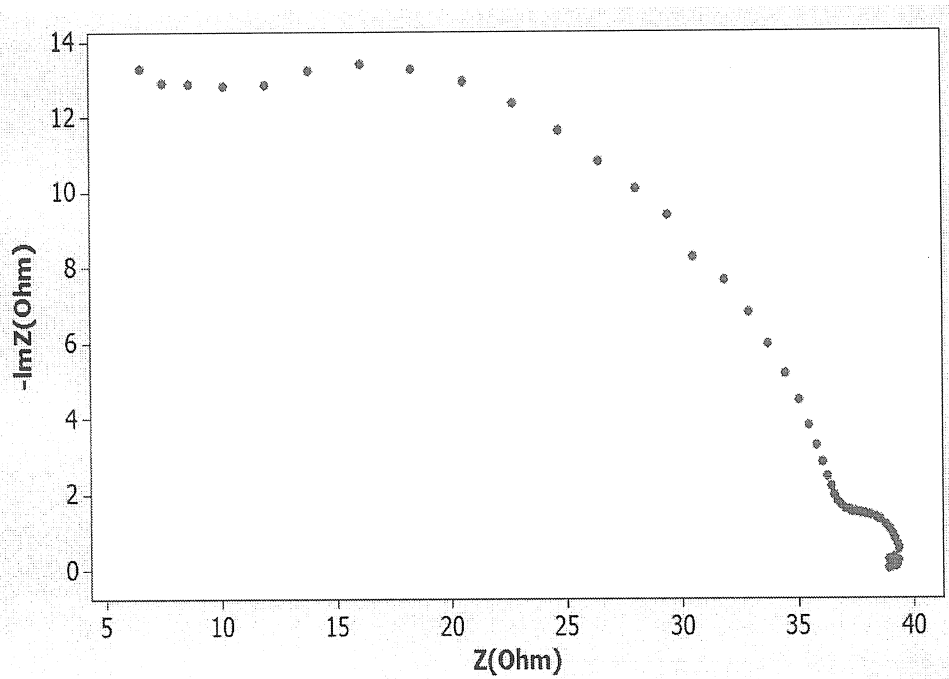
Hình 8



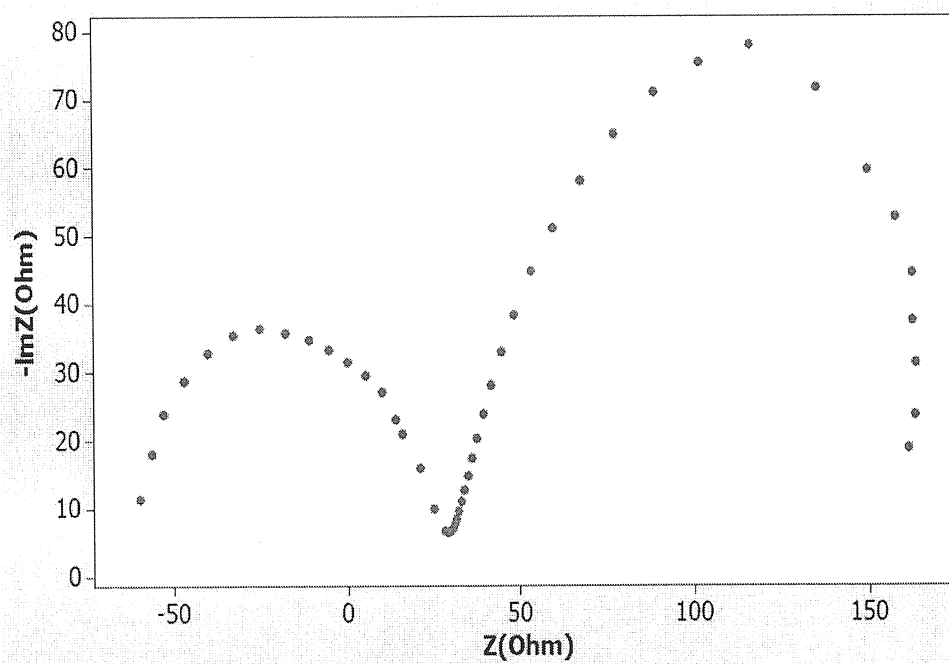
Hình 9



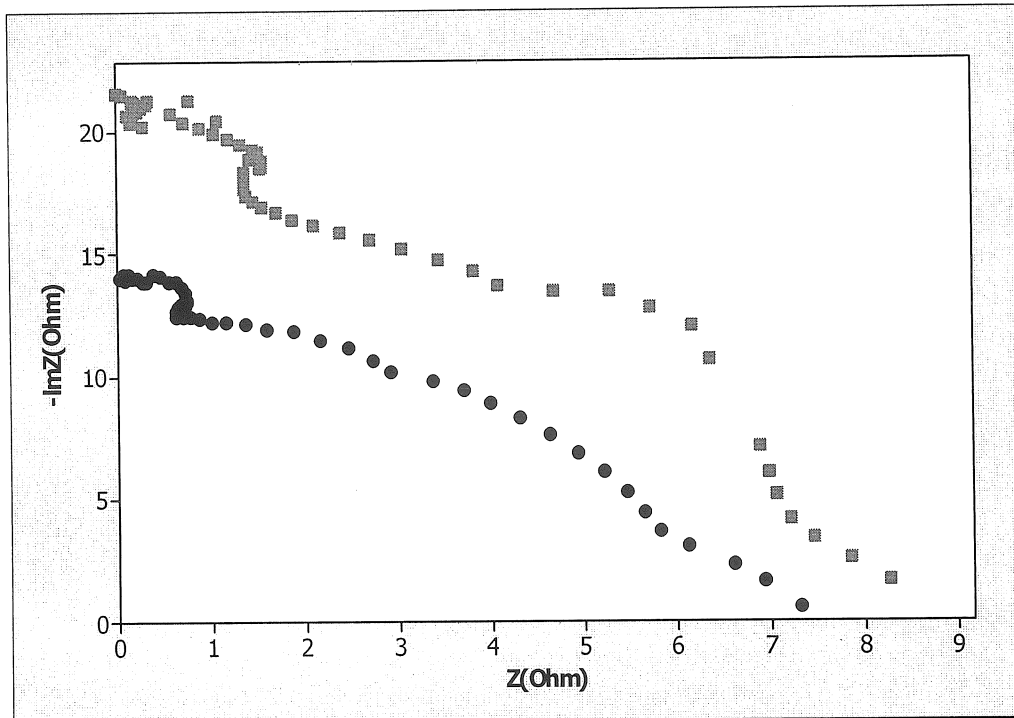
Hình 10



Hình 11



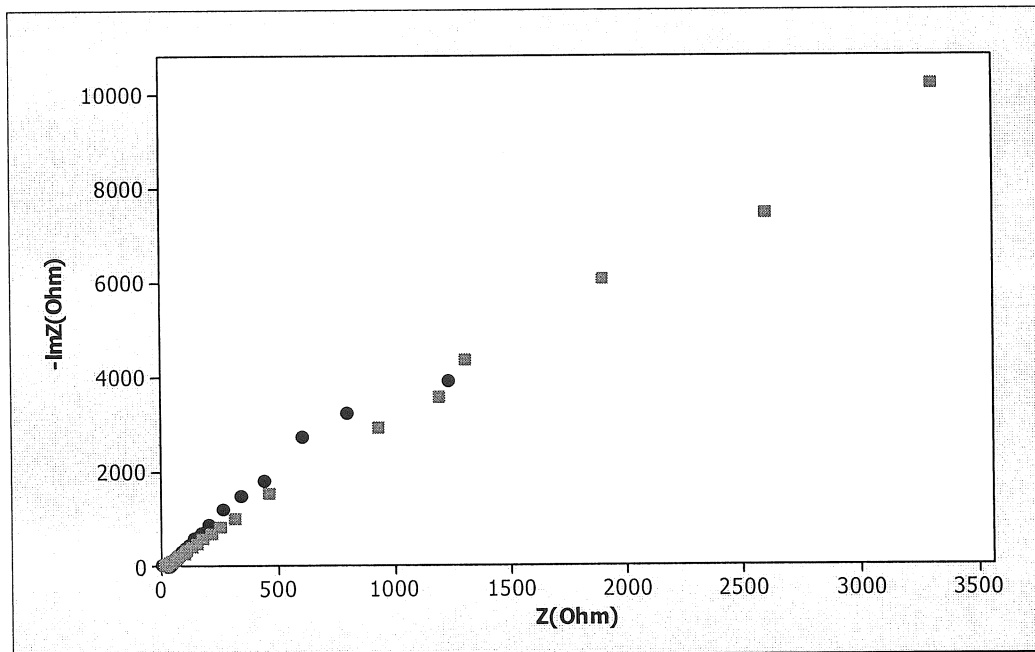
Hình 12



Hình 13

-●- mẫu đối chứng

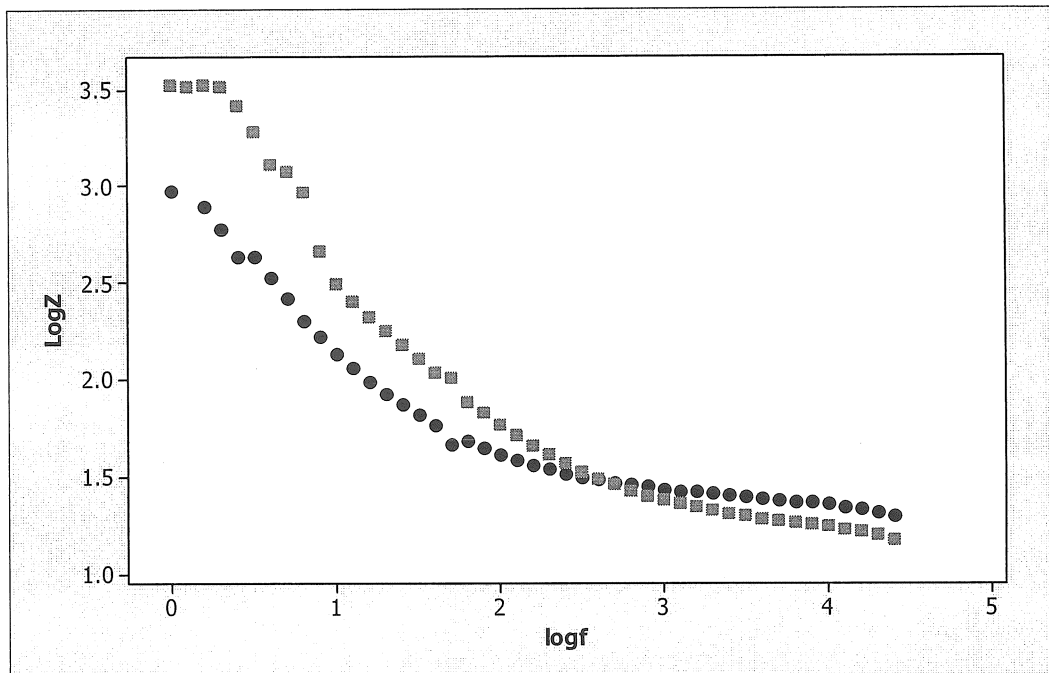
-■- mẫu được phủ một lớp sơn



Hình 14

-●- mẫu đối chứng

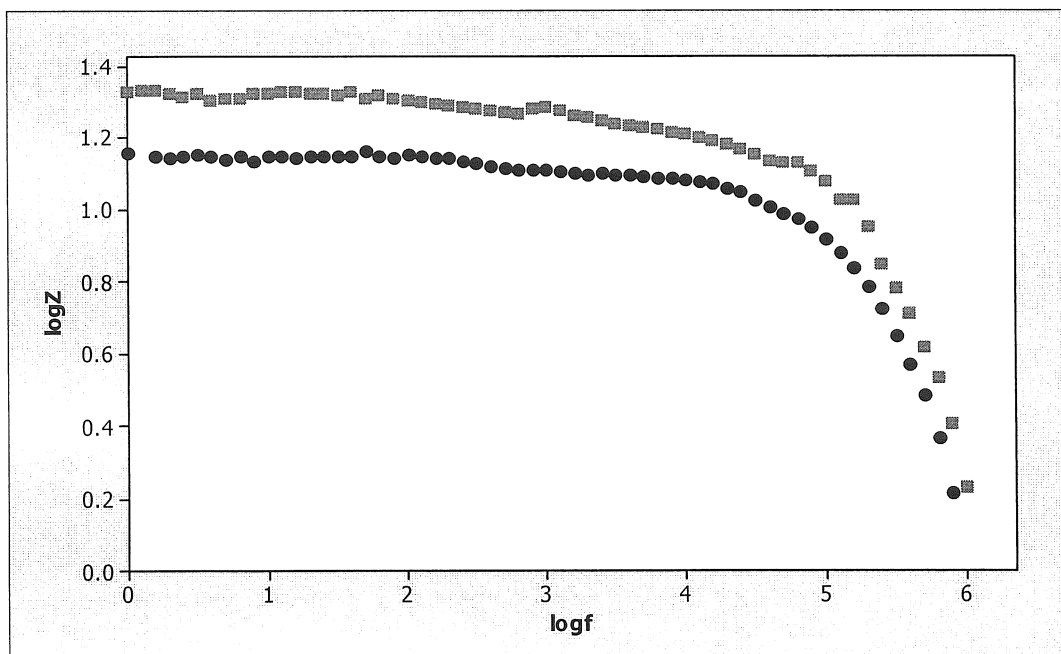
-■- mẫu được phủ một lớp sơn



Hình 15

-●- mẫu đối chứng

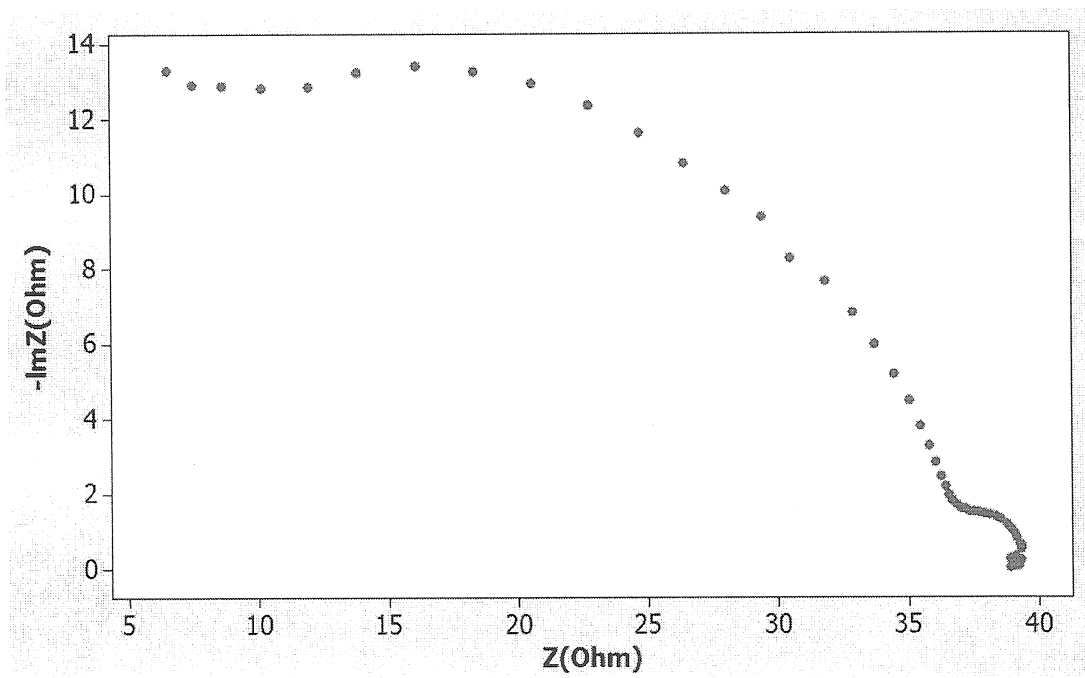
-■- mẫu được phủ một lớp sơn



Hình 16

-●- mẫu đối chứng

-■- mẫu được phủ một lớp sơn



Hình 17

