



ISSN 1859-4794

TẠP CHÍ

KHOA HỌC & CÔNG NGHỆ Việt Nam

**Vietnam Journal of
Science and Technology - MOST**

B

Tập 60 - Số 1 - Tháng 1 năm 2018

HỘI ĐỒNG BIÊN TẬP

Nguyễn Văn Hiệu - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam
Nguyễn Việt Anh - Trường Đại học Xây dựng
Bùi Chí Bửu - Viện Khoa học Kỹ thuật Nông nghiệp Miền Nam
Vũ Dũng - Hội Tâm lý học Việt Nam
Trần Thọ Đạt - Trường Đại học Kinh tế Quốc dân
Nguyễn Đình Đức - Trường Đại học Công nghệ - Đại học Quốc gia Hà Nội
Vũ Minh Giang - Đại học Quốc gia Hà Nội
Trương Nam Hải - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam
Từ Quang Hiến - Trường Đại học Nông lâm Thái Nguyên
Phạm Huy Khang - Trường Đại học Giao thông Vận tải
Phạm Gia Khánh - Chủ tịch Hội Ghép tạng Việt Nam
Hồ Đắc Lộc - Trường Đại học Kỹ thuật Công nghệ TP Hồ Chí Minh
Nguyễn Thị Mỹ Lộc - Trường Đại học Giáo dục - Đại học Quốc gia Hà Nội
Bành Tiến Long - Trường Đại học Bách khoa Hà Nội
Lê Quan Nghiệm - Đại học Y Dược TP Hồ Chí Minh
Mai Trọng Nhuận - Đại học Quốc gia Hà Nội
Nguyễn Thanh Phương - Trường Đại học Cần Thơ
Nguyễn Thanh Thủy - Trường Đại học Công nghệ - Đại học Quốc gia Hà Nội
Phạm Hùng Việt - Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội

TỔNG BIÊN TẬP

Đặng Ngọc Bảo

PHÓ TỔNG BIÊN TẬP

Nguyễn Thị Hải Hằng
Nguyễn Thị Hương Giang

TRƯỞNG BAN BIÊN TẬP

Phạm Thị Minh Nguyệt

TRƯỞNG BAN TRỊ SỰ

Lương Ngọc Quang Hưng

TRÌNH BÀY

Đinh Thị Luận

EDITORIAL COUNCIL

Nguyen Van Hieu - Vietnam Academy of Science and Technology
Nguyen Viet Anh - National University of Civil Engineering
Bui Chi Bui - Institute of Agricultural Science for Southern Vietnam
Vu Dung - Vietnam Association of Social Psychology
Tran Tho Dat - National Economics University
Nguyen Dinh Duc - University of Engineering and Technology - Vietnam National University, Hanoi
Vu Minh Giang - Vietnam National University, Hanoi
Truong Nam Hai - Vietnam Academy of Science and Technology
Tu Quang Hien - Thai Nguyen University of Agriculture and Forestry
Pham Huy Khang - University of Transport and Communications
Pham Gia Khanh - President of Vietnam Society of Organ Transplantation
Ho Duc Loc - Ho Chi Minh City University of Technology
Nguyen Thi My Loc - University of Education, Vietnam National University, Hanoi
Banh Tien Long - Hanoi University of Science and Technology
Le Quan Nghiem - University of Medicine and Pharmacy of Ho Chi Minh City
Mai Trong Nhuan - Vietnam National University, Hanoi
Nguyen Thanh Phuong - Can Tho University
Nguyen Thanh Thuy - University of Engineering and Technology - Vietnam National University, Hanoi
Pham Hung Viet - VNU University of Science

EDITOR-IN-CHIEF

Dang Ngoc Bao

DEPUTY EDITORS

Nguyen Thi Hai Hang
Nguyen Thi Huong Giang

HEAD OF EDITORIAL BOARD

Pham Thi Minh Nguyet

HEAD OF ADMINISTRATION

Luong Ngoc Quang Hung

ART DIRECTOR

Dinh Thi Luan

TÒA SOẠN

113 Trần Duy Hưng - Cầu Giấy - Hà Nội
Tel: (84.24) 39436793; Fax: (84.24) 39436794
Email: khcnvn@most.gov.vn
Tạp chí điện tử: b.vjst.vn

EDITORIAL OFFICE

113 Tran Duy Hung Str. - Cau Giay Dist. - Hanoi
Tel: (84.24) 39436793; Fax: (84.24) 39436794
Email: khcnvn@most.gov.vn
E-journal: b.vjst.vn

GIẤY PHÉP XUẤT BẢN

Số 1153/GP-BTTTT ngày 26/7/2011
Số 2528/GP-BTTTT ngày 26/12/2012
Số 592/GP-BTTTT ngày 28/12/2016
Giá: 18000^d

PUBLICATION LICENCE

No.1153/GP-BTTTT 26th July 2011
No.2528/GP-BTTTT 26th December 2012
No.592/GP-BTTTT 28th December 2016

Nghiên cứu sự thay đổi tính chất từ trong hệ hợp chất $\text{La}_{2/3}\text{Pb}_{1/3}\text{MnO}_3$ khi thay thế Co cho Mn

Vũ Văn Khải^{1*}, Nguyễn Huy Sinh^{2,3}, Phạm Thế Tân², Chu Văn Tuấn²

¹Khoa Cơ khí xây dựng, Trường Đại học Xây dựng

²Khoa Khoa học cơ bản, Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật Hưng Yên

³Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

Ngày nhận bài 26/9/2017; ngày chuyển phản biện 29/9/2017; ngày nhận phản biện 2/11/2017; ngày chấp nhận đăng 10/11/2017

Tóm tắt:

Hợp chất $\text{La}_{2/3}\text{Pb}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ được thay thế Co cho Mn với hàm lượng $x = 0,05$ và $0,10$. Các mẫu được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn. Kết quả nghiên cứu nhiễu xạ tia X cho thấy, các mẫu chế tạo đều đơn pha thuộc cấu trúc perovskite dạng hexagonal. Nhiệt độ chuyển pha sắt từ - thuận từ (T_C) được xác định bằng phép đo từ độ phụ thuộc nhiệt độ cho thấy, trên các đường cong $M(T)$ xuất hiện chuyển pha sắt từ - phản sắt từ (T_f) trong vùng nhiệt độ $T < T_C$. Mômen từ trên một đơn vị công thức được xác định từ các đường cong $M(H)$ là $3,45 \mu_B$ cho mẫu $x = 0,05$ và $3,42 \mu_B$ cho mẫu $x = 0,10$ ở $T = 5K$. Các đường cong $M(H)$ được làm khớp với hàm $M = M_s(1-a/H^n)$.

Từ khóa: Cạnh tranh tương tác SE-DE, chuyển pha sắt từ - thuận từ (T_C), mômen từ bão hòa (M_s), nhiệt độ đóng băng spin (T_f), phương pháp gốm.

Chỉ số phân loại: 1.3

Đặt vấn đề

Các hợp chất perovskite ABO_3 biểu hiện nhiều tính chất đa dạng. Khi thay thế một số nguyên tố khác vào vị trí A hoặc vị trí B, tính chất của vật liệu thay đổi vô cùng hấp dẫn, đặc biệt là các tính chất từ [1]. Những năm gần đây, một số tác giả nghiên cứu ảnh hưởng của sự thay thế Co cho Mn trong hợp chất $\text{La}_{0,67}\text{Pb}_{0,33}\text{MnO}_3$ [1-3] đã cho thấy: Sự thay thế vào vị trí Mn làm suy yếu tương tác trao đổi kép (DE) dẫn đến sự suy giảm nhiệt độ chuyển pha sắt từ - thuận từ (T_C). Trong hệ hợp chất này, các tác giả cũng cho thấy: Đối với mẫu không pha tạp, nhiệt độ T_C lớn hơn nhiệt độ phòng. Hiệu ứng từ trở khổng lồ (CMR) đạt từ 15 đến 40% trong từ trường $H = 1T$ tại nhiệt độ $T = 2K$ [3]. Điều này đã mở ra khả năng ứng dụng lớn của hệ vật liệu trong việc làm lạnh từ, chế tạo các thiết bị đo từ trường và trong công nghiệp điện tử... Khi thay thế một lượng nhỏ của một vài kim loại chuyển tiếp như Co, Fe cho Mn, các tác giả nhận thấy cấu trúc vật liệu cũng thay đổi [1]. Vì vậy, vấn đề nghiên cứu ảnh hưởng của các kim loại 3d thay thế vào vị trí Mn trong hợp chất $\text{La}_{2/3}\text{Pb}_{1/3}\text{MnO}_3$ vẫn là một đề tài hấp dẫn và cần được nghiên cứu sâu hơn.

Bài báo trình bày một số kết quả nghiên cứu về sự thay đổi các tính chất từ khi thay thế một lượng nhỏ Co cho Mn, đặc biệt là sự thay đổi mômen từ bão hòa trong hệ hợp chất

$\text{La}_{2/3}\text{Pb}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0,05$ và $0,10$).

Nội dung nghiên cứu

Các mẫu nghiên cứu có thành phần danh định $\text{La}_{2/3}\text{Pb}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0,05$ và $0,10$) được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn. Thành phần ban đầu gồm các ôxit như La_2O_3 , PbO , MnO và CoO có độ sạch 3N-4N được nghiền, trộn 2 giờ, sau đó sấy khô. Mẫu được ép thành viên, nung sơ bộ ở 600°C trong 12 giờ và để nguội theo lò. Các mẫu được nghiền lại, ép thành viên, nung ở nhiệt độ 850°C trong 24 giờ. Sau đó nung thiêu kết ở 1150°C trong 24 giờ trong không khí, ủ mẫu ở 650°C trong 12 giờ và để nguội theo lò trong không khí. Cấu trúc của tất cả các mẫu được kiểm tra bằng nhiễu xạ tia X (XPD) ở nhiệt độ phòng, kính hiển vi điện tử quét (SEM), các tính chất từ được xác định bằng phép đo từ kế mẫu rung (VSM) và giá trị mômen từ được xác định từ đường cong $M(H)$ ở $5K$.

Kết quả và thảo luận

Cấu trúc tinh thể

Hình 1 là giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu $\text{La}_{2/3}\text{Pb}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,10$). Nhận thấy rằng: Trên giản đồ không có các vạch lạ, điều này chứng tỏ mẫu đơn pha và các đỉnh nhiễu xạ đồng nhất với cấu trúc perovskite

*Tác giả liên hệ: Email: khaidhxd@gmail.com

The variation of magnetic properties of $\text{La}_{2/3}\text{Pb}_{1/3}\text{MnO}_3$ compounds with Co substitution for Mn

Van Khai Vu^{1*}, Huy Sinh Nguyen^{2,3}, The Tan Pham², Van Tuan Chu²

¹Faculty of Construction Mechanical Engineering, National University of Civil Engineering

²Faculty of Basic Sciences, Hung Yen University of Technical Education

³Faculty of Physics, VNU University of Science

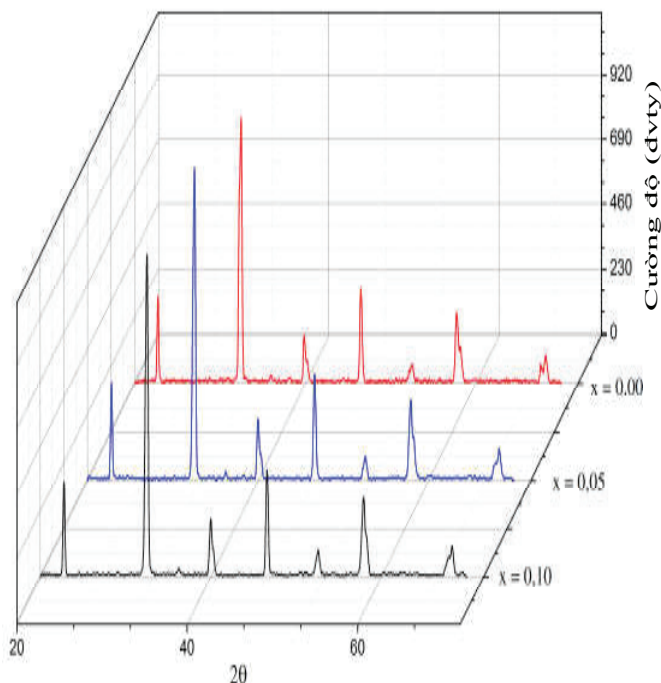
Received 26 September 2017; accepted 10 November 2017

Abstract:

The nominal compositions of $\text{La}_{2/3}\text{Pb}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ compounds has been substituted by Co for Mn at the concentrations of $x = 0.05$ and 0.10 . The samples were prepared by solid-state reaction method. The results of X-ray diffraction showed all the fabricated samples were single-phase perovskites with a hexagonal structure. The phase transition temperature (T_c) from ferromagnetic to paramagnetic states was determined by magnetization measurements depending on temperatures. It was found that the ferromagnetic-antiferromagnetic phase transition occurred on $M(T)$ curves in the temperature range of $T < T_c$. The saturated magnetic moments of the samples were determined from the curves $M(H)$ with values of $3.42 \mu_B$ and $3.40 \mu_B$ for the samples of $x = 0.05$ and $x = 0.10$, respectively at $T = 5\text{K}$. The curves of $M(H)$ were well fitted with the function of $M = M_s(1-a/H^n)$.

Keywords: Double-Exchange interaction (DE), ferromagnetic-paramagnetic phase transition temperature, saturated magnetic moment, solid-state reaction method, spin-glass freezing temperature.

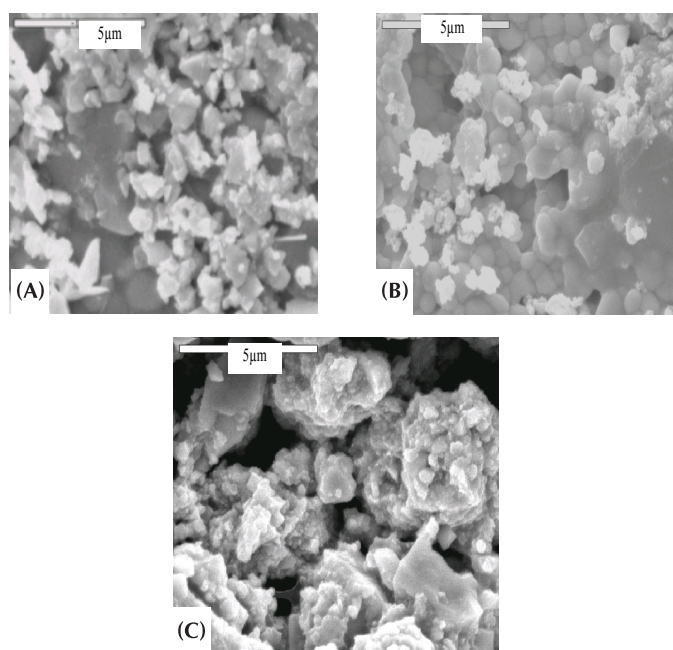
Classification number: 1.3



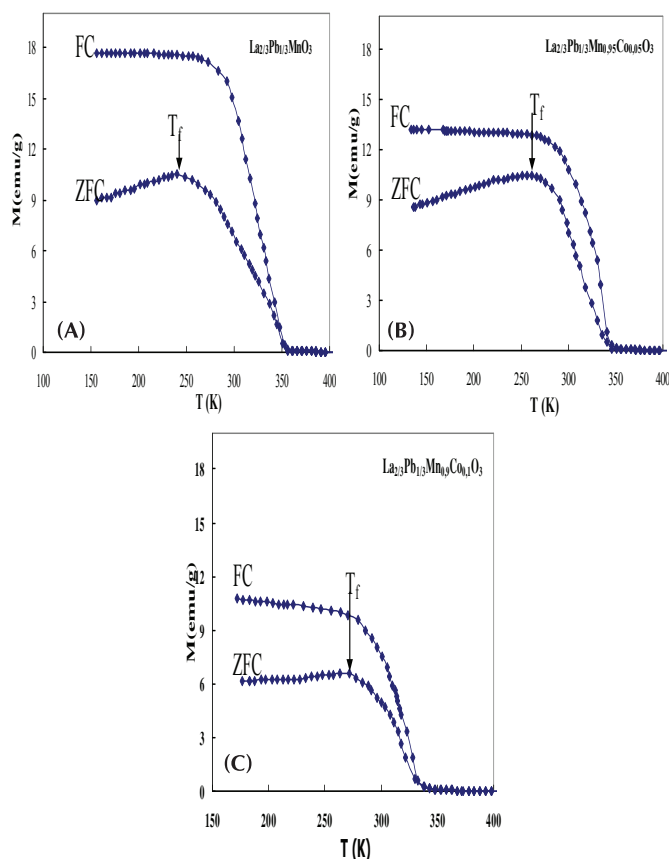
Hình 1. Giảm đồ nhiễu xạ tia X của hệ hợp chất $\text{La}_{2/3}\text{Pb}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0,00; 0,05$ và $0,10$).

dạng hexagonal. Từ giản đồ này, các thông số mạng đã được xác định. Kết quả cho thấy: Thể tích ô cơ sở của các mẫu giảm khi nồng độ thay thế Co tăng. Mẫu không pha tạp có thể tích ô cơ sở $V = 356,382 \text{ \AA}^3$, đối với mẫu pha tạp Co ở nồng độ $x = 0,10$ có $V = 354,340 \text{ \AA}^3$. Như vậy, dẫn nở mạng trong cấu trúc tinh thể đã làm xuất hiện sự méo mạng Jahn - Teller, nguyên nhân có thể là do sự thay đổi các hằng số mạng khi tăng nồng độ Co. Khi thay thế một lượng Mn bằng Co, một phần ion Mn^{3+} trong hợp chất được chuyển thành ion Mn^{4+} để cân bằng điện tích theo tương tác SE. Vì vậy tỷ số $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ giảm dần, dẫn đến làm giảm cường độ tương tác DE. Số nguyên tử Co được đưa vào trong hợp chất tương ứng với số Mn^{3+} chuyển thành Mn^{4+} .

Ảnh SEM của các mẫu nghiên cứu trên hình 2 cho thấy: Kích thước, hình dạng và sự phân bố các hạt trên bề mặt mẫu $x = 0,00$ là tương đối đồng đều (hình 2A), còn ở các hình 2B và 2C cho thấy có xuất hiện những lỗ hổng trên bề mặt mẫu. Nguyên nhân có thể được dự đoán là do nồng độ pha tạp Co tăng làm cho mạng tinh thể bị dẫn nở mạnh hơn.



Hình 2. Ảnh SEM của mẫu $\text{La}_{2/3}\text{Pb}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$: (A) với $x = 0,00$; (B) với $x = 0,05$ và (C) với $x = 0,10$.



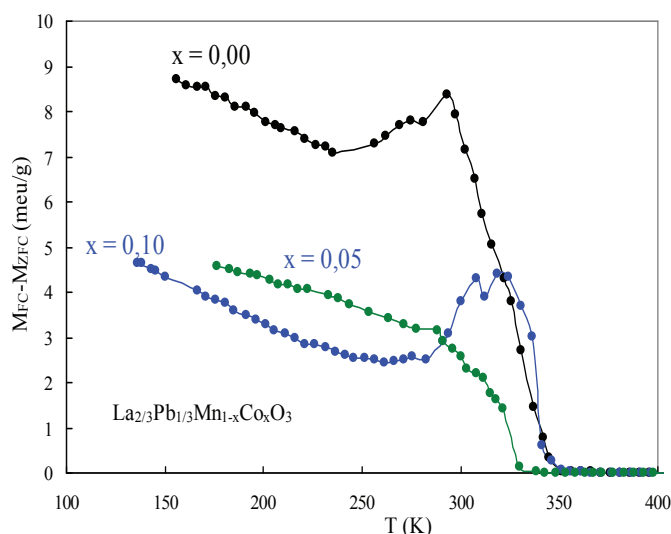
Hình 3. Đường cong từ độ phụ thuộc nhiệt độ hệ mẫu $\text{La}_{2/3}\text{Pb}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$: (A) $x = 0,00$; (B) $x = 0,05$; (C) $x = 0,10$.

Tính chất từ

Hình 3 biểu diễn các đường từ độ phụ thuộc nhiệt độ của các mẫu $\text{La}_{2/3}\text{Pb}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0,00-0,10$) đo theo chế độ làm lạnh có từ trường (FC) và làm lạnh không từ trường (ZFC). Tất cả các đường cong $M(T)$ đều tồn tại chuyển pha từ trạng thái sắt từ sang trạng thái thuận từ tại điểm chuyển pha Curie (T_C). Các giá trị T_C được xác định từ đường cong $M(T)$ (xem bảng 1) cho thấy: Khi thay thế Co cho Mn, nhiệt độ chuyển pha Curie (T_C) giảm đều từ 355K ở mẫu $x = 0,00$ xuống 347K ở mẫu $x = 0,10$. Như vậy, khi nồng độ Co tăng lên làm cho tỷ số $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ giảm, gây nên quá trình nhảy điện tử từ mức e_g sang mức t_{2g} . Kết quả này làm cho nhiệt độ chuyển pha sắt từ - thuận từ giảm theo sự tăng của nồng độ thay thế Co [4]. Từ hình 3 còn nhận thấy: Các đường cong FC và ZFC tách nhau rõ rệt trong vùng nhiệt độ $T < T_C$. Bản chất của vấn đề này là do sự khác nhau của hai quá trình làm lạnh mẫu khi có từ trường và khi không có từ trường. Khi mẫu được làm lạnh trong từ trường (FC), các spin hỗn loạn và linh động ở trạng thái thuận từ được định hướng trong từ trường. Trong quá trình mẫu bị làm lạnh, các spin này bị đóng băng nhưng vẫn còn những định hướng cũ, nên giá trị từ độ của đường FC thường lớn hơn giá trị từ độ của đường ZFC. Mặt khác, sự tách nhau giữa hai đường ZFC và FC ở vùng nhiệt độ thấp ($T < T_C$) còn được lý giải bởi trong mẫu còn tồn tại dị hướng từ nguyên thủy.

Trên các đường cong ZFC (hình 3) đối với tất cả các mẫu nghiên cứu đều quan sát được một giá trị cực đại tương ứng với nhiệt độ đóng băng spin T_f . Ở vùng nhiệt độ thấp hơn T_f ($T < T_f$), vật liệu biểu hiện trạng thái giống đám thủy tinh. Khi $T_f < T < T_C$, vật liệu ở trạng thái sắt từ. Biểu hiện trạng thái giống đám thủy tinh ở vùng nhiệt độ thấp ($T < T_f$) được X.G. Li và các cộng sự [5] cho là: Ở nhiệt độ thấp, các ion Co^{3+} tồn tại ở trạng thái spin thấp (LS) với cấu hình $t_{2g}^6 e_g^0$

giống như chất nghịch từ. Sự có mặt của các ion Co^{3+} dẫn tới việc phá vỡ trạng thái sắt từ hoặc làm nghiêng các spin ngăn cản sự hình thành trạng thái sắt từ. Nghĩa là các ion Co^{3+} khi thay thế Mn^{3+} đã làm loãng phân mạng từ trong hợp chất ở dưới vùng nhiệt độ chuyển pha Curie [6]. Sự tồn tại một cực đại trên các đường cong ZFC còn cho biết rằng dưới nhiệt độ T_C có sự cạnh tranh giữa các loại tương tác: Tương tác siêu trao đổi (SE) và tương tác trao đổi kép (DE), tương tác phản sắt từ và tương tác sắt từ. Dưới nhiệt độ T_f , tương tác phản sắt từ chiếm ưu thế và tương tác này yếu dần về phía nhiệt độ cao, thay vào đó là tương tác sắt từ (DE).



Hình 4. Hiệu mô men từ MFC - MZFC phụ thuộc nhiệt độ của hệ $\text{La}_{2/3}\text{Pb}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$.

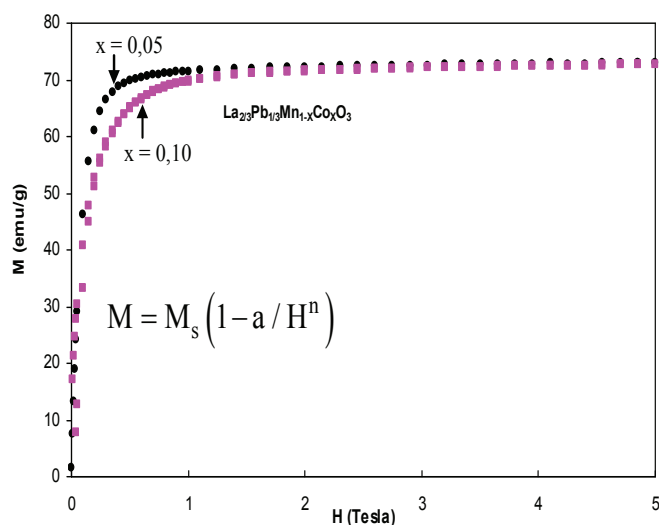
Hình 4 biểu diễn hiệu mômen từ $\Delta M = M_{\text{FC}} - M_{\text{ZFC}}$ phụ thuộc vào nhiệt độ. Khi nghiên cứu tính chất từ trong hệ hợp chất $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, N. Gayathri và cộng sự [6] cho rằng: Ở dưới nhiệt độ chuyển pha T_C , trạng thái sắt từ của mẫu còn phụ thuộc vào ΔM . Khi ΔM nhỏ thì trạng thái sắt từ bền vững hơn và ít bị ảnh hưởng do nhiệt độ. Từ hình 4 còn nhận thấy: Khi nồng độ thay thế Co tăng thì ΔM giảm trong vùng nhiệt độ $T < 280 \text{ K}$ và ΔM tăng dần về phía nhiệt độ thấp.

Mômen từ bão hòa

Hình 5 là các đường cong từ độ phụ thuộc vào từ trường của các mẫu $\text{La}_{2/3}\text{Pb}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0,05$ và $0,10$) tại nhiệt độ $T = 5 \text{ K}$. Mômen từ bão hòa (M_s) đã được xác định và đưa ra trong bảng 1. Từ đường cong này kết hợp với lý thuyết Langevin, chúng tôi đã xác định được mômen từ hiệu dụng (μ_{eff}) trong các mẫu pha tạp.

Bảng 1. Giá trị mômen từ bão hòa (M_s), mômen từ tính trên một đơn vị công thức (μ_{eff}) và nhiệt độ chuyển pha T_C của hệ $\text{La}_{2/3}\text{Pb}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0,05$ và $0,10$).

Mẫu	M_s (emu/g)	$\mu_{\text{eff}}(\mu_B)$	T_C (K)	a	n
$\text{La}_{0,67}\text{Pb}_{0,33}\text{MnO}_3$	77,9	3,66	355	-	-
$\text{La}_{2/3}\text{Pb}_{1/3}\text{Mn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}_3$	72,8	3,45	350	0,0193	0,91
$\text{La}_{2/3}\text{Pb}_{1/3}\text{Mn}_{0,90}\text{Co}_{0,10}\text{O}_3$	72,0	3,42	347	0,0425	0,99



Hình 5. Đường cong $M(H)$ của các mẫu $\text{La}_{2/3}\text{Pb}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ tại 5K.

Theo lý thuyết Langevin, mômen từ của Mn trong cấu trúc bát diện được xác định bằng biểu thức: $\mu = g\mu_B$. Trong đó, $g = 2$, $\mu_B = 9,27 \cdot 10^{-21} \text{ (emu/g)}$. Kết quả tính toán thu được đối với mẫu $\text{La}_{2/3}\text{Pb}_{1/3}\text{MnO}_3$ là $\mu = 3,67 \mu_B$. Từ đường cong $M(H)$ trên hình 5 và áp dụng công thức tính mômen từ trên một đơn vị công thức $\mu_{\text{eff}} = \frac{M_s \cdot W}{N_A \cdot \mu_B}$, với W là khối lượng

mol của hợp chất, $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ (nguyên tử/mol) [7], chúng tôi đã xác định được μ_{eff} đưa ra trong bảng 1. Nhận thấy mômen từ bão hòa (M_s), mômen từ tính trên một đơn vị công thức (μ_{eff}) đều giảm theo sự tăng của nồng độ Co. Kết quả này là một minh chứng cho sự suy giảm trạng thái từ trong hệ $\text{La}_{2/3}\text{Pb}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ khi nồng độ thay thế Co cho Mn tăng lên.

Sự thay đổi của mômen từ phụ thuộc vào từ trường ở nhiệt độ $T = 5 \text{ K}$ đã được chúng tôi làm khớp với hàm $M = M_s(1 - a/H^n)$ với các giá trị a và n được xác định bằng phần mềm Origin. Kết quả tính toán được đưa ra trong bảng 1.

Giá trị của a phụ thuộc vào nồng độ thay thế Co, nó liên quan tới sự ổn định của pha từ trong hợp chất [7]. Với mẫu $\text{La}_{2/3}\text{Pb}_{1/3}\text{Mn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}_3$ do có a nhỏ nên đường cong $M(H)$ tăng mạnh và gần như vuông góc với đường mômen từ khi đạt đến trạng thái bão hòa. Đối với mẫu $\text{La}_{2/3}\text{Pb}_{1/3}\text{Mn}_{0,90}\text{Co}_{0,10}\text{O}_3$ có a lớn hơn nên trạng thái bão hòa trong mẫu xảy ra chậm hơn.

Kết luận

Các kết quả nghiên cứu trên hệ hợp chất $\text{La}_{2/3}\text{Pb}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0,0; 0,05$ và $0,10$) đã cho thấy vai trò quan trọng trong thay đổi cấu trúc và sự méo mạng Jahn-Teller của khung bát diện MnO_6 khi thay thế Co cho Mn. Sự thay thế trực tiếp này đã làm ảnh hưởng rõ rệt tới tính chất từ trong hệ hợp chất. Đó là trạng thái sắt từ giảm, dẫn đến có sự cạnh tranh các tương tác SE và DE làm cho nhiệt độ chuyển pha T_C giảm. Chúng tôi đã xác định được mômen từ bão hòa (M_s) và mômen từ tính trên một đơn vị công thức (μ_{eff}) tại $T = 5\text{K}$. Nhận thấy rằng các giá trị này giảm khi nồng độ thay thế Co tăng. Kết quả này khẳng định sự suy giảm trạng thái sắt từ trong sự cạnh tranh tương tác SE-DE khi thay thế Co cho Mn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] N. Dhahri, et al. (2010), "Structural, magnetic and electrical properties of $\text{La}_{0,67}\text{Pb}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,3$)", *Journal of Alloys and Compounds*, **496**, pp.69-74.
- [2] G. Gritzner, et al. (2008), "Preparation, structure and properties of $\text{La}_{0,67}\text{Pb}_{0,33}(\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{O}_{3-5}$ ", *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, **90**, pp.359-365.
- [3] M. Zentková, et al. (2010), "Pressure effect on magnetic properties of $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}(\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x})\text{O}_3$ ceramics", *High Pressure Research*, **30(1)**, pp.12-16.
- [4] V.V. Khai, et al. (2008), "Electronic and magnetic properties of $\text{La}_{2/3}\text{Pb}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ compounds", *VNU Journal of Science, Mathematics-Physics*, **24(1S)**, pp.224-228.
- [5] X.G. Li, et al. (1999), "Field-induced crossover from cluster-glass to ferromagnetic state in $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$ ", *Journal of Applied Physics*, **85(3)**, pp.1663-1666.
- [6] N. Gayathri, et al. (1997), "Electrical transport, magnetism, and magnetoresistance in ferromagnetic oxides with mixed exchange interactions: A study of the $\text{La}_{2/3}\text{Pb}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ system", *Physical Review B*, **56**, p.1345.
- [7] S.L. Young, et al. (2010), "Magnetization Processes of $(\text{La}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{MnO}_3)_{1-x}(\text{SiO}_2)_x$ Composites", *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, **23**, pp.953-956.

Nghiên cứu cấu trúc electron của cluster $\text{ScSi}_4^{-/0}$ bằng phương pháp đa cấu hình CASSCF/CASPT2

Nguyễn Minh Thảo^{1,2}, Nguyễn Hoàng Khang³, Trần Quốc Trị¹, Bùi Thọ Thanh², Trần Văn Tân^{1*}

¹Bộ môn Hóa lý thuyết và hóa lý, Trường Đại học Đồng Tháp

²Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc gia Tp Hồ Chí Minh

³Khoa Khoa học tự nhiên, Trường Đại học Cần Thơ

Ngày nhận bài 19/10/2017; ngày chuyển phản biện 23/10/2017; ngày nhận phản biện 23/11/2017; ngày chấp nhận đăng 1/12/2017

Tóm tắt:

Các trạng thái electron cơ bản và trạng thái electron kích thích của các cluster $\text{ScSi}_4^{-/0}$ được nghiên cứu bằng phương pháp hàm B3LYP và phương pháp đa cấu hình CASSCF/CASPT2. Trạng thái electron cơ bản của cluster ScSi_4^- là $^1A'$ (1A_1) thuộc đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác $\eta^3-(\text{Si}_4)\text{Sc}^-$. Trạng thái cơ bản của cluster ScSi_4 là 2B_1 thuộc đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác $\eta^4-(\text{Si}_4)\text{Sc}$. Các đồng phân dạng phẳng $\eta^3-(\text{Si}_4)\text{Sc}^{-/0}$ có năng lượng cao hơn các đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác $\eta^3-(\text{Si}_4)\text{Sc}^{-/0}$. Năng lượng của các quá trình tách electron ra khỏi cluster anion đã được tính toán và so sánh với thực nghiệm. Tất cả các dải phổ trong phổ quang electron được giải thích. Quá trình mô phỏng hệ số Franck-Condon cho thấy các bước tiến dao động của các bước chuyển $^1A' \rightarrow ^1^2A'$ và $^1A' \rightarrow ^1^2A''$ là phù hợp với hình dạng của dãy đầu tiên trong phổ quang electron của cluster ScSi_4^- .

Từ khóa: B3LYP, CASSCF/CASPT2, các cluster $\text{ScSi}_4^{-/0}$, cấu trúc.

Chỉ số phân loại: 1.4

Study on the structures of $\text{ScSi}_4^{-/0}$ clusters by multiconfigurational CASSCF/CASPT2 methods

Minh Thao Nguyen^{1,2}, Hoang Khang Nguyen³,
Quoc Tri Tran¹, Tho Thanh Bui², Van Tan Tran^{1*}

¹Theoretical and Physical Chemistry Division, Dong Thap University

²Faculty of Chemistry, VNUHCM - University of Science

³College of Natural Sciences, Can Tho University

Received 19 October 2017; accepted 1 December 2017

Abstract:

The low-lying states of $\text{ScSi}_4^{-/0}$ clusters are investigated with B3LYP functional and CASSCF/CASPT2 methods. The ground state of the anionic cluster is the $^1A'$ (1A_1) of bipyramid $\eta^3-(\text{Si}_4)\text{Sc}^-$ isomer. The ground state of neutral cluster is the 2B_1 of bipyramid $\eta^4-(\text{Si}_4)\text{Sc}$ isomer. The planar $\eta^3-(\text{Si}_4)\text{Sc}^{-/0}$ isomers are less stable than the bipyramid $\eta^3-(\text{Si}_4)\text{Sc}^{-/0}$ isomers. The electron detachment energies of the anion cluster are calculated and compared with the experimental results. All features in photoelectron spectra are interpreted. The Franck-Condon factor simulations for the $^1A' \rightarrow ^1^2A'$ and $^1A' \rightarrow ^1^2A''$ transitions within the bipyramid $\eta^3-(\text{Si}_4)\text{Sc}^{-/0}$ isomers is in agreement with the shape of the first band in the spectra.

Keywords: B3LYP, CASSCF/CASPT2, $\text{ScSi}_4^{-/0}$ clusters, structure.

Classification number: 1.4

Đặt vấn đề

Silicon được quan tâm nghiên cứu do khả năng ứng dụng làm vật liệu bán dẫn trong công nghiệp vi điện tử [1] và quang xúc tác [2]. Các cluster silicon (hay cụm nguyên tử silicon) có độ bền và tính chất phụ thuộc rất nhiều vào kích thước và cấu trúc [3]. Cluster kích thước nhỏ là đơn vị cơ sở để xây dựng nên các cấu trúc lớn hơn. Bằng cách pha tạp thêm nguyên tố kim loại chuyển tiếp, độ bền và tính chất của cluster sẽ được tăng cường [4-6]. Khi pha tạp kim loại chuyển tiếp, các nguyên tử silicon bao bọc nguyên tử kim loại chuyển tiếp tạo thành các cấu trúc lồng bền vững có hình fullerene hay hình đa diện [5, 6]. Cluster silicon pha tạp mangan có momen từ cao [7] và tính chất quang tốt [8]. Scandi là nguyên tố kim loại chuyển tiếp đơn giản nhất với một electron trên orbital nguyên tử (AO hay atomic orbital) $3d$ và hai electron trên AO $4s$. Do đó, các cluster của scandi và silicon được xem như là trường hợp đơn giản nhất của cluster silicon pha tạp kim loại chuyển tiếp.

*Tác giả liên hệ: Email: tvtan@dtu.edu.vn ; Tel: 01228942399

Cấu trúc của các cluster $\text{ScSi}_n^{-/0}$ ($n = 2-6$) đã được nghiên cứu bằng các phương pháp thực nghiệm [9]. Cụ thể, các cluster ScSi_n^- được tạo ra bằng cách hóa hơi hỗn hợp 2 nguyên tố Sc và Si trong môi trường plasma. Các cluster anion được chọn lọc bằng khối phổ đo thời gian bay TOFMS (Time-Of-Flight Mass Spectroscopy). Sau đó, phổ quang electron của các cluster anion được ghi nhận. Phổ quang electron của cluster ScSi_4^- được ghi nhận với photon có bước sóng 266 nm và 193 nm [9]. Phổ quang electron này có ba dãy phổ rộng với cường độ cao tại các vị trí 2,57, 3,00, 3,74 eV và một dãy phổ trong vùng từ 1,50 đến 2,00 eV xuất hiện với cường độ rất thấp.

Các phép tính lý thuyết đã được thực hiện để nghiên cứu cấu trúc và giải thích phổ quang electron của cluster thu được. Cụ thể, lý thuyết phiếm hàm mật độ DFT (Density Functional Theory), ccCA-TM [10], G4 [11], G4(MP2) [11] được thực hiện để nghiên cứu cấu trúc hình học, cấu trúc electron của các cluster silicon pha tạp scandi. Ở cluster trung hòa điện, kết quả tính bằng phiếm hàm B3LYP cho thấy trạng thái 2B_2 của đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác $\eta^4-(\text{Si}_4)\text{Sc}$ là trạng thái cơ bản [12]. Tuy nhiên kết quả tính bằng phương pháp ccCA-TM, G4, G4(MP2) cho thấy trạng thái 2B_1 của đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác $\eta^4-(\text{Si}_4)\text{Sc}^-$ [13] là trạng thái cơ bản. Các giá trị năng lượng tách một electron ADE (Adiabatic Detachment Energy) và VDE (Vertical Detachment Energy) của cluster anion đã được tính bằng phiếm hàm B3LYP [9]. Các kết quả tính đã được sử dụng để giải thích dãy phổ đầu tiên trong phổ quang electron của cluster ScSi_4^- . Vì lý thuyết phiếm hàm mật độ không tính được các trạng thái electron kích thích, các dãy phổ còn lại với năng lượng VDE cao hơn vẫn chưa được giải thích.

Để giải thích tất cả các dãy phổ trong phổ quang electron, cấu trúc hình học và cấu trúc electron của các

trạng thái electron cơ bản và kích thích của cluster anion và cluster trung hòa điện cần được xác định. Phương pháp tính đa cấu hình CASSCF/CASPT2 đã được chứng minh là thích hợp để nghiên cứu cấu trúc hình học và cấu trúc electron của các cluster chứa kim loại chuyển tiếp [4, 14, 15]. Trong nghiên cứu này, lý thuyết phiếm hàm mật độ và phương pháp CASSCF/CASPT2 được sử dụng để xác định cấu trúc hình học, tần số dao động và cấu trúc electron của cluster $\text{ScSi}_4^{-/0}$. Từ các kết quả tính được, tất cả các dãy phổ trong phổ quang electron của cluster ScSi_4^- thu được từ thực nghiệm sẽ được giải thích.

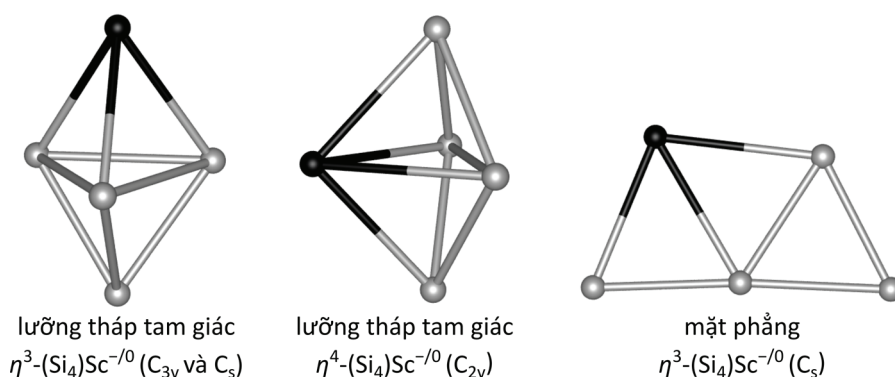
Các phương pháp tính

Các cluster $\text{ScSi}_4^{-/0}$ có các đồng phân quan trọng là đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác $\eta^3-(\text{Si}_4)\text{Sc}^{-/0}$ với đối xứng C_{3v} hay C_s , đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác $\eta^4-(\text{Si}_4)\text{Sc}^{-/0}$ với đối xứng C_{2v} và đồng phân dạng phẳng $\eta^3-(\text{Si}_4)\text{Sc}^{-/0}$ với đối xứng C_s . Các đồng phân này được trình bày trong hình 1. Để thuận tiện cho các phép tính hóa học lượng tử, nhóm điểm C_s được sử dụng cho đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác $\eta^3-(\text{Si}_4)\text{Sc}^{-/0}$.

Cấu trúc hình học các đồng phân của cluster $\text{ScSi}_4^{-/0}$ được tối ưu hóa bằng lý thuyết phiếm hàm mật độ với phiếm hàm B3LYP với bộ hàm cơ sở def2-TZVP [16]. Phép tính tần số dao động điều hòa của cấu trúc hình học tối ưu được thực hiện bằng phiếm hàm

B3LYP với bộ hàm cơ sở def2-TZVP. Phiếm hàm trao đổi tương quan lai ghép B3LYP được sử dụng cho các cluster $\text{ScSi}_4^{-/0}$ vì phiếm hàm này đã được chứng minh phù hợp để nghiên cứu cluster chứa scandi và silicon [4, 9, 17]. Các phép tính lý thuyết phiếm hàm mật độ được tiến hành với phần mềm NWCHEM 6.6 [18]. Dựa trên cấu trúc hình học, tần số dao động, và kiểu dao động điều hòa tính được bằng phiếm hàm B3LYP, chúng tôi tiến hành mô phỏng các hệ số Franck-Condon bằng phần mềm MOLFC để giải thích độ rộng của các dãy phổ trong phổ quang electron [19].

Trên cơ sở cấu trúc hình học đã tối ưu hóa, năng lượng điểm đơn của các trạng thái electron cơ bản và kích thích được tính bằng phương pháp CASSCF/CASPT2. Các phép tính CASSCF/CASPT2 được thực hiện với phần mềm MOLCAS@UU 8.0 [20]. Trong các phép tính này, bộ hàm cơ sở aug-cc-pwCVTZ-DK và aug-cc-pVTZ-DK được sử dụng tương ứng cho Sc và Si [21, 22]. Các hiệu ứng tương đối được tính đến bằng toán tử Hamilton Douglas-Kroll bậc hai [23-25]. Các orbital phân tử (MO hay molecular orbital) trong không gian hoạt động cho các phép tính CASSCF/CASPT2 được lựa chọn dựa trên các AO hóa trị 3d, 4s của Sc và AO 3p của Si. Khi đó, không gian hoạt động cho các cluster $\text{ScSi}_4^{-/0}$ bao gồm 12 hoặc 11 electron phân bố trong 18 MO. Vì không gian hoạt động với 18 MO là quá lớn cho



Hình 1. Cấu trúc các đồng phân quan trọng của cluster $\text{ScSi}_4^{-/0}$.

các phép tính CASSCF, nên 3 MO ảo được loại bỏ khỏi không gian hoạt động. Kết quả hình thành không gian hoạt động mới với 12 hoặc 11 electron phân bố trong 15 MO. Kết quả của các phép tính CASSCF/CASPT2 là cấu trúc electron và năng lượng của các trạng thái electron cơ bản và trạng thái kích thích của các đồng phân thuộc cluster $\text{ScSi}_4^{-/0}$.

Kết quả và thảo luận

So sánh độ bền tương đối của các đồng phân

Năng lượng tương đối cho các trạng thái electron của đồng phân thuộc cluster $\text{ScSi}_4^{-/0}$ được trình bày trong bảng 1. Từ bảng này, đồng phân bền nhất của cluster ScSi_4^- được xác định là đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác $\eta^3-(\text{Si}_4)\text{Sc}^-$ với trạng thái electron cơ bản là $^1A'$ (1A_1). Đối với cluster trung hòa điện, trạng thái cơ bản được xác định là trạng thái 2B_1 của đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác $\eta^4-(\text{Si}_4)\text{Sc}$. Đồng phân này có trạng thái electron kích thích là 2B_2 . Kết quả tính bằng phép tính B3LYP và phương pháp CASPT2 cho thấy trạng thái 2B_2 có

năng lượng tương đối là 0,25 và 0,36 eV.

Cấu trúc hình học và tần số dao động điều hòa của các trạng thái electron thuộc các đồng phân của cluster $\text{ScSi}_4^{-/0}$ tính bằng phép tính B3LYP được trình bày trong bảng 2. Từ bảng này, có thể thấy rằng tất cả các tần số dao động điều hòa của các trạng thái electron đều có giá trị dương

nên các đồng phân tìm được trong các phép tính tối ưu hóa hình học đều là những điểm cực tiểu trên bề mặt thế năng.

Cấu trúc electron của các cluster

Cấu hình electron của các trạng thái electron thuộc các đồng phân khác nhau của cluster $\text{ScSi}_4^{-/0}$ được trình bày trong bảng 3. Có thể thấy rằng, kết

Bảng 1. Năng lượng tương đối của các cluster $\text{ScSi}_4^{-/0}$.

Đồng phân	Đôi xứng	Trạng thái	Năng lượng tương đối (eV)	
			B3LYP	CASPT2
Lưỡng tháp tam giác $\eta^3-(\text{Si}_4)\text{Sc}^-$	C_s	$^1A'$	0,00	0,00
	C_{2v}	3B_1	0,34	0,39
Lưỡng tháp tam giác $\eta^4-(\text{Si}_4)\text{Sc}^-$	C_{2v}	1A_1	0,36	0,30
	C_{2v}	3B_2	0,57	0,70
Mặt phẳng $\eta^3-(\text{Si}_4)\text{Sc}^-$	C_s	$^1A'$	0,49	0,75
Lưỡng tháp tam giác $\eta^4-(\text{Si}_4)\text{Sc}$	C_{2v}	2B_1	0,00	0,00
	C_{2v}	2B_2	0,25	0,36
Lưỡng tháp tam giác $\eta^3-(\text{Si}_4)\text{Sc}$	C_s	$^2A'$	0,11	0,25
	C_s	$^2A''$	0,16	0,30
Mặt phẳng $\eta^3-(\text{Si}_4)\text{Sc}$	C_s	$^2A'$	0,34	0,67

Bảng 2. Cấu trúc hình học và tần số dao động điều hòa của các trạng thái electron thuộc cluster $\text{ScSi}_4^{-/0}$ tính bằng phép tính B3LYP.

Đồng phân	Trạng thái	Cấu trúc hình học (Å)							Tần số dao động (cm^{-1})
		R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	R_7	
Lưỡng tháp tam giác $\eta^3-(\text{Si}_4)\text{Sc}^-$	$^1A'$	2,538	2,538	2,599	2,599	2,375	2,375		183, 183, 251, 300, 305, 330, 332, 389, 451
Lưỡng tháp tam giác $\eta^4-(\text{Si}_4)\text{Sc}^-$	3B_1	2,713	2,740	2,348	2,459				125, 188, 211, 272, 275, 279, 323, 437, 454
	1A_1	2,581	2,667	2,379	2,705				144, 196, 224, 276, 298, 317, 320, 396, 418
	3B_2	2,569	3,054	2,343	2,761				100, 166, 209, 277, 292, 318, 353, 424, 429
Mặt phẳng $\eta^3-(\text{Si}_4)\text{Sc}^-$	$^1A'$	2,522	2,620	2,614	2,268	2,335	2,313	2,302	81, 135, 193, 264, 283, 332, 403, 440, 542
Lưỡng tháp tam giác $\eta^4-(\text{Si}_4)\text{Sc}$	2B_1	2,695	2,632	2,345	2,498				
	2B_2	2,541	2,877	2,344	2,839				155, 161, 215, 242, 296, 306, 318, 431, 448
Lưỡng tháp tam giác $\eta^3-(\text{Si}_4)\text{Sc}$	$^2A'$	2,488	2,591	2,447	2,735	2,607	2,347		121, 189, 218, 269, 297, 332, 346, 423, 423
	$^2A''$	2,635	2,518	2,611	2,402	2,325	2,460		129, 179, 211, 270, 284, 315, 360, 396, 452
Mặt phẳng $\eta^3-(\text{Si}_4)\text{Sc}$	$^2A'$	2,482	2,638	2,594	2,234	2,389	2,311	2,273	35, 177, 228, 253, 279, 305, 352, 400, 453

Bảng 3. Cấu hình electron và năng lượng tách electron ADE và VDE của các cluster $\text{ScSi}_4^{-/0}$ tính bằng phiếm hàm B3LYP và phương pháp CASPT2.

Đồng phân	Trạng thái	Cấu hình electron	MO	ADE (eV)			VDE (eV)	
				B3LYP	CASPT2	TN ^(a)	CASPT2	TN ^(a)
Lưỡng tháp tam giác $\eta^3\text{-(Si}_4\text{)Sc}^-$	$^1\text{A}' (^1\text{A}_1)$	$24\text{a}'^2 25\text{a}'^2 26\text{a}'^2 27\text{a}'^2 11\text{a}''^2 12\text{a}''^2$						
Lưỡng tháp tam giác $\eta^3\text{-(Si}_4\text{)Sc}$	$1^2\text{A}'$	$24\text{a}'^2 25\text{a}'^2 26\text{a}'^2 27\text{a}'^1 11\text{a}''^2 12\text{a}''^2$	$27\text{a}'$	2,14	2,38	2,19	2,59	2,57
	$1^2\text{A}''$	$24\text{a}'^2 25\text{a}'^2 26\text{a}'^2 27\text{a}'^2 11\text{a}''^2 12\text{a}''^1$	$12\text{a}''$	2,19	2,43	2,19	2,58	2,57
	$2^2\text{A}'$	$24\text{a}'^2 25\text{a}'^2 26\text{a}'^1 27\text{a}'^2 11\text{a}''^2 12\text{a}''^2$	$26\text{a}'$				2,65	2,57
	$3^2\text{A}'$	$24\text{a}'^2 25\text{a}'^1 26\text{a}'^2 27\text{a}'^2 11\text{a}''^2 12\text{a}''^2$	$25\text{a}'$				3,03	3,00
	$2^2\text{A}''$	$24\text{a}'^1 25\text{a}'^2 26\text{a}'^2 27\text{a}'^2 11\text{a}''^1 12\text{a}''^2$	$11\text{a}''$				3,44	3,00
	$4^2\text{A}'$	$24\text{a}'^1 25\text{a}'^2 26\text{a}'^2 27\text{a}'^2 11\text{a}''^2 12\text{a}''^2$	$24\text{a}'$				3,85	3,74
Lưỡng tháp tam giác $\eta^4\text{-(Si}_4\text{)Sc}^-$	$^3\text{B}_1$	$16\text{a}_1^2 17\text{a}_1^2 18\text{a}_1^1 9\text{b}_1^1 9\text{b}_2^2 10\text{b}_2^2 3\text{a}_2^2$						
Lưỡng tháp tam giác $\eta^4\text{-(Si}_4\text{)Sc}$	$^2\text{B}_1$	$16\text{a}_1^2 17\text{a}_1^2 18\text{a}_1^0 9\text{b}_1^1 9\text{b}_2^2 10\text{b}_2^2 3\text{a}_2^2$	18a_1	1,69	1,74	1,50 - 2,00		
Lưỡng tháp tam giác $\eta^4\text{-(Si}_4\text{)Sc}^-$	$^1\text{A}_1$	$16\text{a}_1^2 17\text{a}_1^2 18\text{a}_1^0 9\text{b}_1^2 9\text{b}_2^2 10\text{b}_2^2 3\text{a}_2^2$						
Lưỡng tháp tam giác $\eta^4\text{-(Si}_4\text{)Sc}$	$^2\text{B}_1$	$16\text{a}_1^2 17\text{a}_1^2 18\text{a}_1^0 9\text{b}_1^1 9\text{b}_2^2 10\text{b}_2^2 3\text{a}_2^2$	9b_1	1,67	1,83	1,50 - 2,00		
	$^2\text{B}_2$	$16\text{a}_1^2 17\text{a}_1^2 18\text{a}_1^0 9\text{b}_1^2 9\text{b}_2^2 10\text{b}_2^1 3\text{a}_2^2$	10b_2	1,92	2,19	1,50 - 2,00		
Mặt phẳng $\eta^3\text{-(Si}_4\text{)Sc}^-$	$^1\text{A}'$	$28\text{a}'^2 29\text{a}'^2 30\text{a}'^2 31\text{a}'^2 7\text{a}''^2 8\text{a}''^2$						
Mặt phẳng $\eta^3\text{-(Si}_4\text{)Sc}$	$^2\text{A}'$	$28\text{a}'^2 29\text{a}'^2 30\text{a}'^2 31\text{a}'^1 7\text{a}''^2 8\text{a}''^2$	$31\text{a}'$	1,88	2,05	1,50 - 2,00		

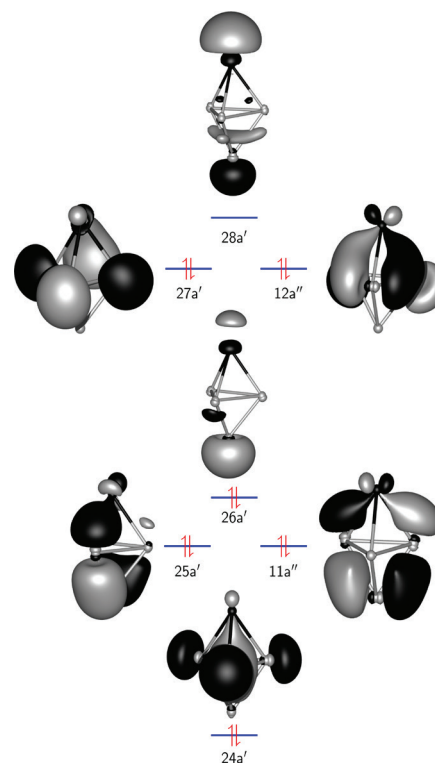
TN^(a) = Thực nghiệm.

quả tách một electron từ các MO $27\text{a}'$ và $12\text{a}''$ của trạng thái $^1\text{A}'$ thuộc đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác $\eta^3\text{-(Si}_4\text{)Sc}^-$ lần lượt tạo thành các trạng thái $1^2\text{A}'$ và $1^2\text{A}''$. $1^2\text{A}'$ và $1^2\text{A}''$ là hai trạng thái thành phần của trạng thái ^2E suy biến bậc hai thuộc đối xứng C_{3v} . Do hiệu ứng Jahn-Teller, sự suy biến bậc hai của trạng thái ^2E trong đối xứng C_{3v} kém ổn định, sự biến dạng cấu trúc hình thành nên trạng thái $1^2\text{A}'$ và $1^2\text{A}''$ trong đối xứng C_s . Trong cluster chứa kim loại chuyển tiếp, năng lượng phân tách do ảnh hưởng của hiệu ứng Jahn-Teller nhỏ [26, 27]. Năng lượng phân tách giữa 2 trạng thái $1^2\text{A}'$ và $1^2\text{A}''$ của đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác $\eta^3\text{-(Si}_4\text{)Sc}^-$ nhỏ hơn 0,10 eV tính bằng phiếm hàm B3LYP và phương pháp CASPT2.

Các kết quả tính cho thấy trạng thái $^1\text{A}_1$ của đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác $\eta^4\text{-(Si}_4\text{)Sc}^-$ có thể được tạo thành từ trạng thái $^3\text{B}_1$ bằng cách chuyển

một electron từ MO 18a_1 đến MO 9b_1 . Ngoài ra, trạng thái $^2\text{B}_1$ của đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác $\eta^4\text{-(Si}_4\text{)Sc}$ được tạo thành từ trạng thái $^3\text{B}_1$ bằng cách tách một electron ra khỏi MO 18a_1 . Trạng thái $^2\text{B}_2$ là kết quả của việc loại bỏ một electron ra khỏi MO 10b_2 của trạng thái $^1\text{A}_1$. Đối với các đồng phân dạng phẳng của cluster $\eta^3\text{-(Si}_4\text{)Sc}^{-/0}$, việc tách một electron từ các MO $31\text{a}'$ sẽ tạo thành các trạng thái $^2\text{A}'$.

Các MO của trạng thái $^1\text{A}'$ thuộc đồng phân lưỡng tháp tam giác $\eta^3\text{-(Si}_4\text{)Sc}^-$ thu được từ các phép tính CASSCF được trình bày trong hình 2. Giản đồ cho thấy, có sự tổ hợp rất mạnh giữa AO 3d của Sc và AO 3p của phối tử Si_4 trong các MO $24\text{a}'$, $25\text{a}'$, $26\text{a}'$, $27\text{a}'$, $11\text{a}''$ và $12\text{a}''$. Trong khi đó, MO $28\text{a}'$ có phần đóng góp chủ yếu của AO 4s của Sc. MO $28\text{a}'$ này không có electron chiếm, trong khi các MO còn lại đều có hai electron chiếm.



Hình 2. Giản đồ năng lượng các MO của trạng thái $^1\text{A}'$ thuộc đồng phân lưỡng tháp tam giác $\eta^3\text{-(Si}_4\text{)Sc}^-$ thu được từ các phép tính CASSCF.

Giải thích phổ quang electron của cluster anion

Phổ quang electron của cluster ScSi_4^- đo với tia laser có năng lượng 266 nm được trình bày trong hình 3 [9]. Phổ quang electron của cluster có ba dãy phổ rộng với cường độ cao tại các vị trí 2,57, 3,00 và 3,74 eV. Ngoài ra, có một dãy phổ trong vùng từ 1,50 đến 2,00 eV với cường độ rất thấp.

Kết quả tính bằng phiếm hàm B3LYP và phương pháp CASPT2 cho thấy trạng thái $^1A'$ của đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác $\eta^3-(\text{Si}_4)\text{Sc}^-$ là trạng thái cơ bản của cluster ScSi_4^- . Khi đó, tất cả các đặc điểm chính của phổ quang electron của cluster ScSi_4^- được giải thích bằng các quá trình tách electron từ trạng thái cơ bản này.

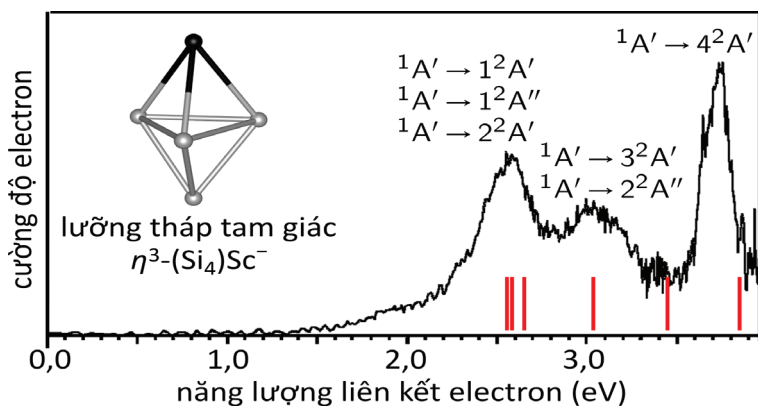
Năng lượng tách electron ADE và VDE của các quá trình tách electron ra khỏi đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác $\eta^3-(\text{Si}_4)\text{Sc}^-$ được mô tả trong bảng 3. Bảng này cho thấy, ba bước chuyển có năng lượng tách electron VDE nằm trong khoảng 2,57 eV. Hai bước chuyển $^1A' \rightarrow ^1^2A'$ và $^1A' \rightarrow ^1^2A''$ ứng với quá trình tách một electron ra khỏi các MO 27a' và 12a''.

Giá trị VDE của hai bước chuyển này tính bằng phương pháp CASPT2 là 2,59 và 2,58 eV. Bước chuyển thứ ba với VDE khoảng 2,57 eV là $^1A' \rightarrow ^2^2A'$. Trong bước chuyển này, một electron bị tách ra khỏi MO 26a'. Năng lượng tách electron VDE tính được cho các bước chuyển đến các trạng thái $1^2A'$, $1^2A''$, và $2^2A'$ đều phù hợp với giá trị thực nghiệm 2,57 eV. Ngoài ra, kết quả tính bằng phiếm hàm B3LYP và phương pháp CASPT2 cho thấy năng lượng tách electron ADE của các bước chuyển $^1A' \rightarrow ^1^2A'$ và $^1A' \rightarrow ^1^2A''$ là phù hợp với điểm bắt đầu ở vị trí 2,19 eV của dãy phổ đầu tiên. Cụ thể, với phiếm hàm B3LYP và phương pháp CASPT2, ADE của bước chuyển $^1A' \rightarrow ^1^2A'$ có giá trị là 2,14 và 2,38 eV. Trong khi đó, ADE của bước chuyển $^1A' \rightarrow ^1^2A''$ có giá trị là 2,19 và 2,43 eV. Tóm lại, kết quả tính toán cho thấy dãy phổ đầu tiên bắt đầu tại vị trí 2,19 eV trong phổ quang electron là kết quả của các bước chuyển $^1A' \rightarrow ^1^2A'$, $^1A' \rightarrow ^1^2A''$, và $^1A' \rightarrow ^2^2A'$ thuộc đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác $\eta^3-(\text{Si}_4)\text{Sc}^{-0}$.

Các dãy phổ thứ hai và thứ ba tại các vị trí 3,00 và 3,74 eV được cho là kết quả của các quá trình tách electron

từ trạng thái $^1A'$ của đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác $\eta^3-(\text{Si}_4)\text{Sc}^-$. Trong các bước chuyển $^1A' \rightarrow ^3^2A'$ và $^1A' \rightarrow ^2^2A''$, một electron được tách ra khỏi các MO 25a' và 11a'. Năng lượng tách electron VDE của hai bước chuyển này là 3,03 và 3,44 eV khi tính bằng phương pháp CASPT2. Các giá trị VDE tính được cho bước chuyển này là phù hợp với vị trí của dãy phổ thứ hai ở 3,00 eV. Mặt khác, dãy phổ thứ ba tại vị trí 3,74 eV được gán cho bước chuyển $^1A' \rightarrow ^4^2A'$ trong đó một electron được tách ra khỏi MO 24a'. VDE của bước chuyển này được tính bằng phương pháp CASPT2 là 3,85 eV. Tóm lại, dãy phổ thứ hai trong phổ quang electron của cluster ScSi_4^- là kết quả của các bước chuyển $^1A' \rightarrow ^3^2A'$ và $^1A' \rightarrow ^2^2A''$, trong khi dãy phổ thứ ba được gán cho bước chuyển $^1A' \rightarrow ^4^2A'$ thuộc các đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác $\eta^3-(\text{Si}_4)\text{Sc}^{-0}$.

Dãy phổ có cường độ thấp trong vùng từ 1,50 đến 2,00 eV của phổ quang electron được giải thích bằng sự tách electron ra khỏi đồng phân không bền dạng lưỡng tháp tam giác $\eta^4-(\text{Si}_4)\text{Sc}^-$ và dạng phẳng $\eta^3-(\text{Si}_4)\text{Sc}^-$. Kết quả năng lượng tương đối tính bằng phiếm hàm B3LYP và phương pháp CASPT2 được trình bày trong bảng 1 cho thấy các đồng phân này kém bền so với đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác $\eta^3-(\text{Si}_4)\text{Sc}^-$. Cụ thể, các trạng thái 3B_1 , 1A_1 , 3B_2 của đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác $\eta^4-(\text{Si}_4)\text{Sc}^-$ kém bền hơn trạng thái cơ bản $^1A'$ của đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác $\eta^3-(\text{Si}_4)\text{Sc}^-$ 0,34, 0,36, 0,57 eV khi tính bằng phiếm hàm B3LYP và 0,39, 0,30, 0,70 eV khi tính bằng phương pháp CASPT2. Cũng theo phiếm hàm B3LYP và phương



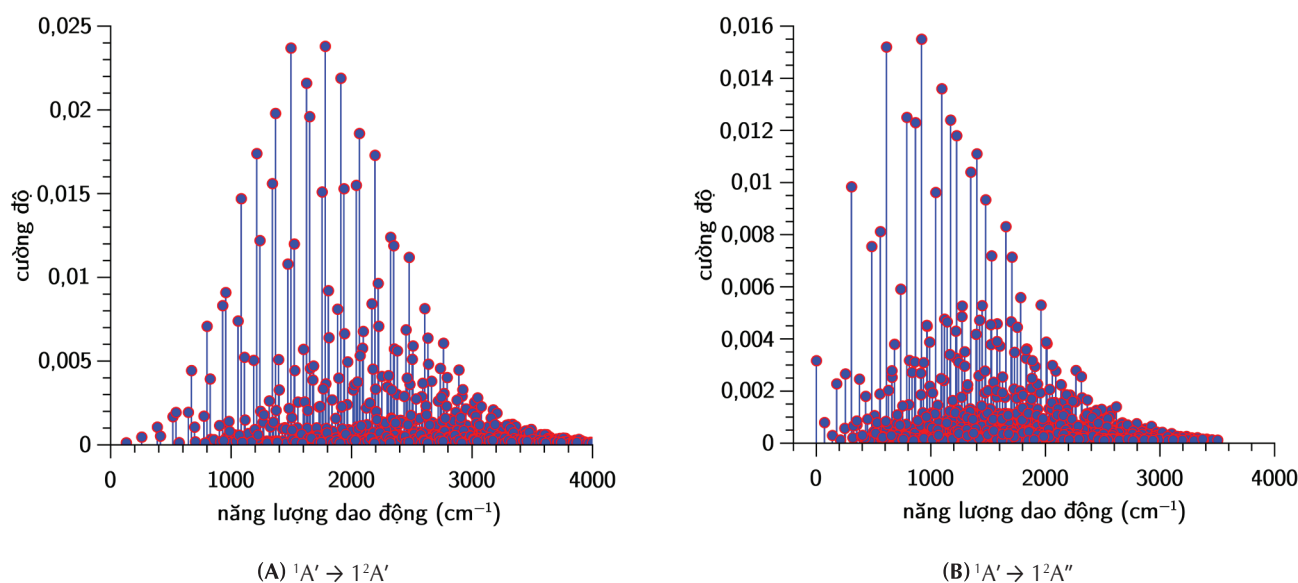
Hình 3. Phổ quang electron được đo với tia laser có năng lượng 266 nm và các quá trình tách electron ra khỏi các đồng phân của cluster ScSi_4^- .

pháp CASPT2, trạng thái $^1A'$ của đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác $\eta^3-(Si_4)Sc^-$ kém bền hơn trạng thái cơ bản $^1A'$ của đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác $\eta^3-(Si_4)Sc^-$ là 0,49 và 0,75 eV.

Đối với đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác $\eta^4-(Si_4)Sc^-$, trạng thái 3B_1 và 1A_1 gần như suy biến. Hai trạng thái này có thể là trạng thái ban đầu cho quá trình tách electron. Theo kết quả trình bày trong bảng 3, nếu tách một electron ra khỏi MO $18a_1$ của trạng thái 3B_1 sẽ tạo ra trạng thái 2B_1 . Năng lượng tách electron ADE của quá trình này là 1,74 eV khi tính bằng phương pháp CASPT2. Mặt khác, quá trình tách một electron từ các MO $9b_1$ và $10b_2$ của trạng thái 1A_1 sẽ tạo ra các trạng thái 2B_1 và 2B_2 . Năng lượng tách electron ADE của hai quá trình này lần lượt có giá trị là 1,83 và 2,19 eV khi tính bằng phương pháp CASPT2. Kết quả tính bằng phiếm hàm B3LYP cho thấy, ADE của các bước chuyển $^3B_1 \rightarrow ^2B_1$, $^1A_1 \rightarrow ^2B_1$, và $^1A_1 \rightarrow ^2B_2$ thuộc

đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác $\eta^4-(Si_4)Sc^{-/0}$ có giá trị là 1,69, 1,67 và 1,92 eV. Ngoài ra, ADE của bước chuyển $^1A' \rightarrow ^2A'$ thuộc đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác $\eta^3-(Si_4)Sc^{-/0}$ có giá trị là 2,05 và 1,88 eV khi tính bằng phương pháp CASPT2 và phiếm hàm B3LYP. Nhìn chung, các giá trị ADE tính được cho các quá trình tách electron của đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác $\eta^4-(Si_4)Sc^-$ và đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác $\eta^3-(Si_4)Sc^-$ phù hợp với vị trí của dãy phổ thứ nhất trong vùng từ 1,50 đến 2,00 eV của phổ quang electron. Tuy nhiên, đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác $\eta^4-(Si_4)Sc^-$ kém bền hơn so với đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác $\eta^3-(Si_4)Sc^-$ nhưng bền hơn so với các đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác $\eta^3-(Si_4)Sc^-$. Do đó, dãy phổ có cường độ thấp trong vùng từ 1,50 đến 2,00 eV của phổ quang electron chủ yếu là kết quả của các bước chuyển $^3B_1 \rightarrow ^2B_1$, $^1A_1 \rightarrow ^2B_1$ và $^1A_1 \rightarrow ^2B_2$ thuộc đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác $\eta^4-(Si_4)Sc^{-/0}$.

Trong phổ quang electron của cluster $ScSi_4^-$, dãy phổ đầu tiên tại vị trí 2,57 eV là dãy phổ rộng và đã được giải thích do sự chồng chéo của các bước chuyển $^1A' \rightarrow ^1^2A'$, $^1A' \rightarrow ^1^2A''$ và $^1A' \rightarrow ^2^2A'$ của đồng phân hình lưỡng tháp tam giác $\eta^3-(Si_4)Sc^{-/0}$ dựa trên năng lượng tách electron ADE và VDE. Mặt khác, độ rộng của dãy phổ này còn là kết quả của các chuỗi dao động. Kết quả mô phỏng các hệ số Franck-Condon cho các bước chuyển $^1A' \rightarrow ^1^2A'$ và $^1A' \rightarrow ^1^2A''$ như trình bày trong hình 4A và 4B cho thấy các bước chuyển này đều có các chuỗi dao động. Các chuỗi dao động này là kết quả của việc thay đổi cấu trúc hình học trong hai bước chuyển này. Như trình bày trong bảng 2, các thông số cấu trúc hình học của trạng thái $^1A'$ khác biệt rất nhiều so với các trạng thái $^1^2A'$ và $^1^2A''$. Trong bước chuyển $^1A' \rightarrow ^1^2A'$, độ dài các liên kết Sc-Si (R_1 , R_2) thay đổi từ 2,538 Å đến 2,488 và 2,591 Å. Độ dài liên kết Si-Si (R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7) thay đổi từ 2,599 và 2,375 Å đến



Hình 4. Mô phỏng hệ số Franck-Condon cho các bước chuyển $^1A' \rightarrow ^1^2A'$ (A) và $^1A' \rightarrow ^1^2A''$ (B) của đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác $\eta^3-(Si_4)Sc^{-/0}$.

2,447, 2,735, 2,607 và 2,347 Å. Độ dài các liên kết S-Si và Si-Si (R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 và R_7) của trạng thái $1^2A''$ có giá trị tương ứng là 2,635, 2,518, 2,611, 2,402, 2,325 và 2,460 Å. Những giá trị độ dài liên kết ở đây cho thấy có sự khác biệt rất lớn về cấu trúc hình học giữa trạng thái $1A'$ và các trạng thái $1^2A'$ và $1^2A''$. Đây chính là nguyên nhân làm cho các chuỗi dao động xuất hiện dày đặc trong quá trình mô phỏng các hệ số Franck-Condon cho các bước chuyển từ trạng thái $1A'$ đến các trạng thái $1^2A'$ và $1^2A''$.

Kết luận

Cấu trúc hình học và cấu trúc electron của cluster $ScSi_4^{-0}$ đã được nghiên cứu bằng phương pháp B3LYP và phương pháp CASSCF/CASPT2. Kết quả tính cho thấy trạng thái electron cơ bản của cluster anion được xác định là $1A'$ ($1A_1$) thuộc đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác $\eta^3-(Si_4)Sc^-$. Trạng thái cơ bản của cluster trung hòa điện là $2B_1$ thuộc đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác $\eta^4-(Si_4)Sc$.

Phổ quang electron của cluster $ScSi_4^-$ được giải thích bằng các quá trình tách electron ra khỏi trạng thái $1A'$ của đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác $\eta^3-(Si_4)Sc^-$. Cụ thể, dãy phổ tại vị trí 2,57 eV ứng với các bước chuyển $1A' \rightarrow 1^2A'$, $1A' \rightarrow 1^2A''$ và $1A' \rightarrow 2^2A'$. Dãy phổ tại vị trí 3,00 eV là kết quả của các bước chuyển $1A' \rightarrow 3^2A'$ và $1A' \rightarrow 2^2A''$. Dãy phổ tại vị trí 3,74 eV là kết quả của bước chuyển $1A' \rightarrow 4^2A'$. Dãy phổ có cường độ thấp trong vùng từ 1,50 đến 2,00 eV của phổ quang electron chủ yếu là kết quả của các bước chuyển $3B_1 \rightarrow 2B_1$, $1A_1 \rightarrow 2B_1$ và $1A_1 \rightarrow 2B_2$ thuộc đồng phân

dạng lưỡng tháp tam giác $\eta^4-(Si_4)Sc^{-0}$. Ngoài ra, quá trình mô phỏng hệ số Franck-Condon cho thấy các chuỗi dao động của các bước chuyển $1A' \rightarrow 1^2A'$ và $1A' \rightarrow 1^2A''$ thuộc đồng phân dạng lưỡng tháp tam giác $\eta^3-(Si_4)Sc^{-0}$ là phù hợp với hình dạng của dãy đầu tiên trong phổ quang electron của cluster $ScSi_4^-$.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển KH&CN Quốc gia (NAFOSTED) thông qua đề tài mã số 104.06-2016.16. Nhóm nghiên cứu xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] K.M. Ho, A.A. Shvartsburg, B. Pan, Z.Y. Lu, C.Z. Wang, J.G. Wacker, J.L. Fye, M.F. Jarrold (1998), "Structures of medium-sized silicon clusters", *Nature*, **392**(6676), pp.582-585.
- [2] N. Megouda, Y. Cofinier, S. Szunerits, T. Hadjersi, O. ElKechai, R. Boukherroub (2011), "Photocatalytic activity of silicon nanowires under UV and visible light irradiation", *Chemical Communications*, **47**(3), pp.991-993.
- [3] M.T. Nguyen, B. Kiran (2017), *Clusters: Structure, Bonding and Reactivity*, Vol.23, Springer.
- [4] Q.T. Tran, V.T. Tran (2016), "Quantum chemical study of the geometrical and electronic structures of $ScSi_3^{-0}$ clusters and assignment of the anion photoelectron spectra", *The Journal of Chemical Physics*, **144**(21), p.214305.
- [5] V. Kumar, Y. Kawazoe (2001), "Metal-encapsulated fullerene-like and cubic caged clusters of silicon", *Physical Review Letters*, **87**(4), p.045503.
- [6] N. Uchida, T. Miyazaki, T. Kanayama (2006), "Stabilization mechanism of Si_{12} cage clusters by encapsulation of a transition-metal atom: A density-functional theory study", *Physical Review B*, **74**(20), p.205427.
- [7] V.T. Ngan, E. Janssens, P. Claes, J.T. Lyon, A. Fielicke, M.T. Nguyen, P. Lievens (2012), "High magnetic moments in manganese-doped silicon clusters",

Chemistry A European Journal, **18**(49), pp.15788-15793.

[8] B.F. McVey, J. Butkus, J.E. Halpert, J.M. Hodgkiss, R.D. Tilley (2015), "Solution synthesis and optical properties of transition-metal-doped silicon nanocrystals", *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **6**(9), pp.1573-1576.

[9] H.G. Xu, M.M. Wu, Z.G. Zhang, Q. Sun, W.J. Zheng (2011), "Structural and bonding properties of $ScSi_n^-$ ($n = 2 \sim 6$) clusters: photoelectron spectroscopy and density functional calculations", *Chinese Physics B*, **20**(4), p.043102.

[10] N.J. DeYonker, T.G. Williams, A.E. Imel, T.R. Cundari, A.K. Wilson (2009), "Accurate thermochemistry for transition metal complexes from first-principles calculations", *The Journal of Chemical Physics*, **131**(2), p.024106.

[11] N.J. Mayhall, K. Raghavachari, P.C. Redfern, L.A. Curtiss (2009), "Investigation of Gaussian4 theory for transition metal thermochemistry", *The Journal of Physical Chemistry A*, **113**(17), pp.5170-5175.

[12] C. Xiao, A. Abraham, R. Quinn, F. Hagelberg, W.A. Lester (2002), "Comparative study on the interaction of scandium and copper atoms with small silicon clusters", *The Journal of Physical Chemistry A*, **106**(46), pp.11380-11393.

[13] J. Lu, J. Yang, Y. Kang, H. Ning (2014), "Probing the electronic structures and properties of neutral and anionic $ScSi_n^{(0,-1)}$ ($n=1-6$) clusters using ccCA-TM and G4 theory", *Journal of Molecular Modeling*, **20**(2), p.2114.

[14] V.T. Tran, M.F.A. Hendrickx (2011), "Assignment of the photoelectron spectra of FeS_3^- by density functional theory, CASPT2, and RCCSD(T) calculations", *The Journal of Physical Chemistry A*, **115**(47), pp.13956-13964.

[15] V.T. Tran, M.F.A. Hendrickx (2011), "A CASPT2 description of the electronic structures of FeO_3^{-0} in relevance to the anion photoelectron spectrum", *Journal of Chemical Theory and Computation*, **7**(2), pp.310-319.

[16] F. Weigend, R. Ahlrichs (2005), "Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy", *Physical Chemistry Chemical Physics*, **7**(18), pp.3297-3305.

[17] H.G. Xu, Z.G. Zhang, Y. Feng, W. Zheng (2010), "Photoelectron spectroscopy

and density-functional study of Sc_2Si_n^- ($n = 2-6$) clusters", *Chemical Physics Letters*, **498**(1), pp.22-26.

[18] M. Valiev, E.J. Bylaska, N. Govind, K. Kowalski, T.P. Straatsma, H.J.J. Van Dam, D. Wang, J. Nieplocha, E. Apra, T.L. Windus, W.A. de Jong (2010), "NWChem: A comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations", *Computer Physics Communications*, **181**(9), pp.1477-1489.

[19] R. Borrelli, A. Peluso (2003), "Dynamics of radiationless transitions in large molecular systems: A Franck-Condon-based method accounting for displacements and rotations of all the normal coordinates", *The Journal of Chemical Physics*, **119**(16), pp.8437-8448.

[20] F. Aquilante, J. Autschbach, R.K. Carlson, L.F. Chibotaru, M.G. Delcey, L. De Vico, I. Fdez. Galván, N. Ferré, L.M. Frutos, L. Gagliardi, M. Garavelli, A. Giussani, C.E. Hoyer, G. Li Manni, H. Lischka, D. Ma, P.A. Malmqvist, T. Müller, A. Nenov, M. Olivucci, T.B. Pedersen, D. Peng, F.

Plasser, B. Pritchard, M. Reiher, I. Rivalta, I. Schapiro, J. Segarra-Martí, M. Stenrup, D.G. Truhlar, L. Ungur, A. Valentini, S. Vancoillie, V. Veryazov, V.P. Vysotskiy, O. Weingart, F. Zapata, R. Lindh (2016), "Molcas 8: New capabilities for multiconfigurational quantum chemical calculations across the periodic table", *Journal of Computational Chemistry*, **37**(5), pp.506-541.

[21] N.B. Balabanov, K.A. Peterson (2005), "Systematically convergent basis sets for transition metals. I. All-electron correlation consistent basis sets for the 3d elements Sc-Zn", *The Journal of Chemical Physics*, **123**(6), p.064107.

[22] D.E. Woon, T.H. Dunning Jr (1993), "Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon", *The Journal of Chemical Physics*, **98**(2), pp.1358-1371.

[23] Y. Ishikawa, M.J. Vilkas (2001), "Relativistic quantum mechanics of many-electron systems", *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, **573**(1), pp.139-169.

[24] M. Reiher, A. Wolf (2004), "Exact decoupling of the Dirac Hamiltonian. I. General theory", *The Journal of Chemical Physics*, **121**(5), pp.2037-2047.

[25] M. Reiher, A. Wolf (2004), "Exact decoupling of the Dirac Hamiltonian. II. The generalized Douglas-Kroll-Hess transformation up to arbitrary order", *The Journal of Chemical Physics*, **121**(22), pp.10945-10956.

[26] V.T. Tran, Q.T. Tran (2016), "Geometrical and electronic structures of MnS_3^{-0} clusters from computational chemistry and photoelectron spectroscopy", *The Journal of Physical Chemistry A*, **120**(20), pp.3670-3676.

[27] V.T. Tran, Q.T. Tran (2016), "Quantum chemical study of the low-lying electronic states of VSi_3^{-0} clusters and interpretation of the anion photoelectron spectrum", *The Journal of Physical Chemistry A*, **120**(29), pp.5950-5957.

Ứng dụng phương pháp SDS-PAGE trong nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng SDS đến khả năng chiết protein trong gạo

Nguyễn Thị Đông^{1*}, Trần Trung¹, Vũ Thị Thu Hà², Trần Đình Phong³, Nguyễn Thị Quỳnh Hoa¹

¹Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật Hưng Yên

²Viện Hóa học, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam

³Trường Đại học KH&CN Hà Nội

Ngày nhận bài 8/9/2017; ngày chuyển phản biện 12/9/2017; ngày nhận phản biện 10/10/2017; ngày chấp nhận đăng 1/11/2017

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, nhóm nghiên cứu đã tiến hành khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng natri dodecyl sunfat (SDS) đến khả năng chiết protein trong gạo. Dữ liệu phân tích phổ điện di gel polyacrylamid có mặt natri dedocyl sunfat (SDS-PAGE), phổ UV-Vis và phổ Raman cho thấy, khi thay đổi nồng độ SDS có trong dung môi chiết protein gạo (0,05 M tris, pH8, 5 M urê, 5% 2-ME) thì lượng protein chiết ra từ gạo thay đổi. Khả năng chiết protein ra từ gạo cao nhất trong dung dịch có nồng độ SDS 3%.

Từ khóa: Chiết tách protein, protein gạo, SDS, SDS-PAGE.

Chỉ số phân loại: 1.4

Application of the SDS-PAGE method to study the effect of SDS content on protein extraction in rice

Thi Dong Nguyen^{1*}, Trung Tran¹, Thi Thu Ha Vu²,

Dinh Phong Tran³, Thi Quỳnh Hoa Nguyen¹

¹Hung Yen University of Technical Education

²Institute of Chemistry, Academy of Science and Technology of Vietnam

³Hanoi University of Science and Technology

Received 8 September 2017; accepted 1 November 2017

Abstract:

This article presents how sodium dodecyl sulfate (SDS) affects the ability to extract proteins in rice. Analysis data of polyacrylamide gel electrophoresis spectrum available sodium sulfate dedocyl (SDS-PAGE), UV-Vis spectrum, and Raman spetrum showed the SDS concentration in the rice protein extraction solution (0.05 M tris, pH8, 5 M urea, 5% 2-ME) affected the ability of rice protein extraction. The ability to extract the highest rice protein content was reached at the SDS concentration of 3%.

Keywords: Protein extraction, rice protein, SDS, SDS-PAGE.

Classification number: 1.4

Đặt vấn đề

Gạo là loại lương thực cung cấp protein chủ yếu cho con người, đặc biệt là ở châu Á [1, 2]. Nhu cầu protein từ gạo được dự báo tăng dần theo sự tăng dân số thế giới [3]. Vì vậy, việc chiết tách nhằm xác định hàm lượng protein trong gạo, giúp tuyển chọn loại gạo có hàm lượng protein cao là quan trọng và cần thiết.

Protein trong gạo được chia làm bốn nhóm dựa trên tính hòa tan của chúng trong các loại dung môi, gồm: Albumin (tan trong nước), globulin (tan trong muối), prolamin (tan trong rượu) và glutelin (tan trong axit loãng hoặc kiềm loãng) [4]. Trong đó glutelin chiếm 80% tổng lượng protein của gạo. Vì vậy, hàm lượng glutelin thay đổi sẽ làm thay đổi lượng protein trong gạo và từ đó gây ảnh hưởng đến chất lượng dinh dưỡng của gạo [5]. Glutelin trong gạo tồn tại ở các dạng: Proglutelin, α -glutelin, β -glutelin, trong đó dạng α -glutelin quyết định chính đến hàm lượng glutelin [6]. Như vậy, xác định được hàm lượng α -glutelin trong gạo sẽ tìm được loại gạo có hàm lượng

*Tác giả liên hệ: Email: nguyendonghy@gmail.com

protein lớn và chất lượng dinh dưỡng cao.

Dung môi chứa sodium dodecyl sunfat (SDS) được sử dụng để chiết các protein trong gạo, dịch chiết thu được được phân tách bằng điện di trên gel polyacrylamide với sodium dodecyl sunfat (SDS-PAGE). Các thành phần của protein được phát hiện bằng cách nhuộm gel sử dụng thuốc nhuộm coomassie blue R-250 thu được các dải: Khoảng 57 kDa là proglutelin, khoảng 40 kDa là α -glutelin, khoảng 20 kDa là β -glutelin, khoảng 13 kDa là prolamin...[5-8]. Nếu diện tích ăn màu của dải α -glutelin lớn thì hàm lượng α -glutelin trong mẫu cao.

Trong chọn tạo giống lúa, kỹ thuật điện di SDS-PAGE đã được các nhà khoa học sử dụng để chọn lọc các dòng, giống có lượng protein cao dựa trên diện tích ăn màu dải α -glutelin trên phổ SDS-PAGE. Tuy nhiên, để so sánh chính xác được lượng α -glutelin trong protein của gạo thì quá trình chiết α -glutelin phải có hiệu quả cao, do đó nghiên cứu này tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng SDS đến khả năng chiết protein trong gạo.

Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

Nguyên liệu, hóa chất, thiết bị và dụng cụ thí nghiệm

Nguyên liệu: Gạo giống Q2 (nguồn giống do GS.TSKH Trần Duy Quý chọn tạo) trồng tại Dân Tiến - Khoái Châu - Hưng Yên vụ xuân năm 2015. Đặc điểm: Cứng cây, chịu sâu bệnh tốt, năng suất 6,6 tấn/ha.

Hóa chất: Tris base, acid clohydric, urea, SDS, 2-ME, glycine, CBB-R250, TEMED, acid acetic, methanol, bromphenol blue (Merck); acrylamid, bis acrylamide, BSA (Sigma); protein chuẩn P7703S (M).

Thiết bị và dụng cụ thí nghiệm:

- Micropipet các loại; pipet 10 ml; ống facol 1,5 ml và ống facol 50 ml.

- Máy lắc, máy ly tâm, máy khuấy từ, nguồn điện di cosort EV2002, bình

điện di gel đứng loại mini do hãng Cole Pamer cung cấp.

- Thiết bị đọc ảnh gel và phần mềm phân tích ảnh gel Multidoc.it 3Dr (hãng UVP - Mỹ).

- Máy đo UV-Vis Jasco V630 (Nhật Bản).

- Máy phân tích phổ Raman (LabRam HR).

Chiết protein trong gạo

Protein trong gạo được chiết bằng cách: Cân chính xác 60 mg mẫu đã nghiền vào ống facol 1,5 ml, thêm 120 μ l dung dịch chiết tách có thành phần tris 0,05 M, pH=8, urê 5 M, 2-ME 5% (thể tích/thể tích) và khảo sát hàm lượng SDS bằng cách thay đổi hàm lượng từ 1,8 đến 4,2% [9]. Để yên mẫu qua đêm ở nhiệt độ phòng. Sau đó mẫu được khuấy trộn rồi ly tâm với tốc độ 15.000 vòng/phút trong thời gian 10 phút ở nhiệt độ phòng. Lấy dịch chiết đem phân tích bằng SDS-PAGE, UV-Vis và Raman.

Phương pháp SDS-PAGE

Phương pháp SDS-PAGE được tiến hành ở nhiệt độ phòng, sử dụng 12%T acrylamid gel tách và 5%T acrylamid gel cô. Điện di ở điện thế 20 V trong 1 h, rồi tăng thế lên 40 V trong 2 h, sau đó tăng thế đến 60 V cho đến khi prolamin chạm tận cùng gel.

Bình điện di đứng, tấm kính kích thước 11,3x10 cm, chạy cùng một lúc 10 giếng, trong đó: Giếng 1 nhỏ 5 μ l dung dịch BSA hàm lượng 0,28 mg/ml; giếng 10 nhỏ 5 μ l dung dịch protein chuẩn P7703s; giếng 2 đến 9 tương ứng nhỏ 10 μ l mẫu dịch protein chiết được ở trên với hàm lượng SDS thay đổi từ 1,8 đến 4,2% (m/v) theo bảng 1.

Bảng 1. Thành phần các mẫu trong giếng.

Tên giếng	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Tên mẫu	BSA	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M
% SDS		1,8	2	2,4	2,8	3	3,4	3,8	4,2	

Nhuộm màu gel và rửa nhuộm:

Gel được nhuộm màu trong dung dịch: acid acetic (10%), methanol (50%), coomassie brilliant blue R-250 (0,3%) trong 1 h. Sau đó, rửa gel đã nhuộm bằng dung dịch chứa methanol (10%) và acid acetic (5,5%) trong 1 h hoặc cho đến khi mất màu nền gel và các dải protein điện di hiện rõ [9].

Phân tích ảnh gel:

Sau khi rửa nhuộm, bản gel điện di SDS-PAGE được tiến hành phân tích ảnh gel, sử dụng phần mềm phân tích ảnh Doc-It LS (P/N 97-0185-02). Căn cứ theo dải protein chuẩn P7703s và hàm lượng BSA chuẩn có thể xác định trọng lượng phân tử và hàm lượng từng dải protein.

Phương pháp UV-Vis và Raman

Dịch chiết protein được pha loãng rồi đem đi phân tích phổ UV-Vis bằng máy Jasco V-630 trong khoảng 350÷700 nm.

Các dịch chiết cũng được pha loãng 3 lần rồi đem phân tích phổ Raman tại bước sóng kích thích 632,81 nm; thời gian đo mẫu 5 s, trong khoảng bước sóng từ 400 đến 2.200 cm^{-1} trên thiết bị LabRam HR.

Kết quả nghiên cứu và thảo luận

Kết quả phân tích dịch chiết protein bằng phương pháp SDS-PAGE

Protein của gạo chiết bằng dung môi với hàm lượng SDS khác nhau được phân ly bằng SDS-PAGE sử dụng thuốc nhuộm CBB-R250. Kết

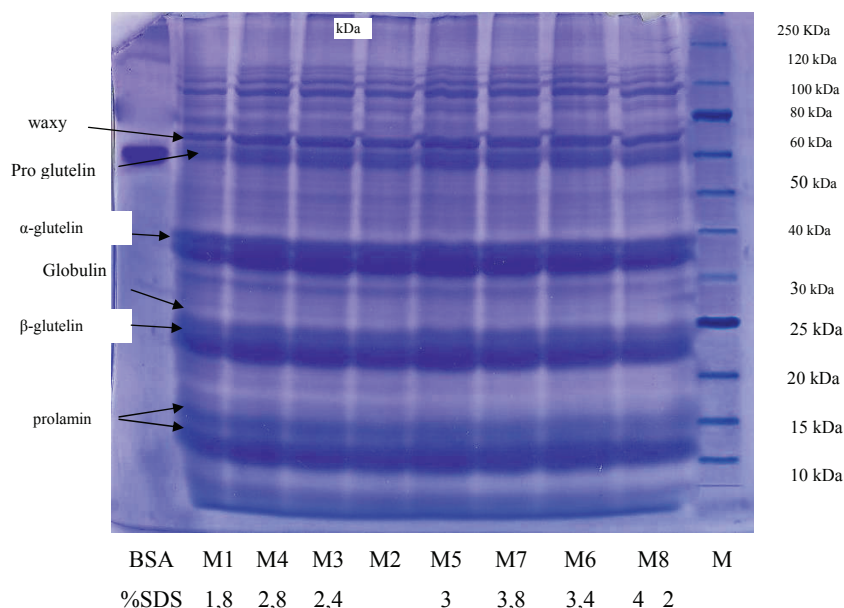
quả thực nghiệm được thể hiện trên hình 1.

Kết quả cho thấy, ở tất cả các mẫu đều thu được cùng số dải protein đặc trưng cho protein gạo nhưng mức độ ăn màu thuốc nhuộm CBB-R250 khác nhau. Điều này có thể được giải thích do SDS là một tác nhân làm biến tính protein và tích điện âm cho các phần tử protein. Anion của SDS kết hợp với phân tử protein bằng dây hữu cơ kỵ nước phá vỡ cấu trúc ba chiều của phân tử protein làm chúng duỗi ra, đồng thời làm cho các phần tử protein tích điện âm bằng vô số điện tích âm của SDS. Vì vậy, khi thay đổi hàm lượng SDS thì khả năng chiết tách protein sẽ khác nhau.

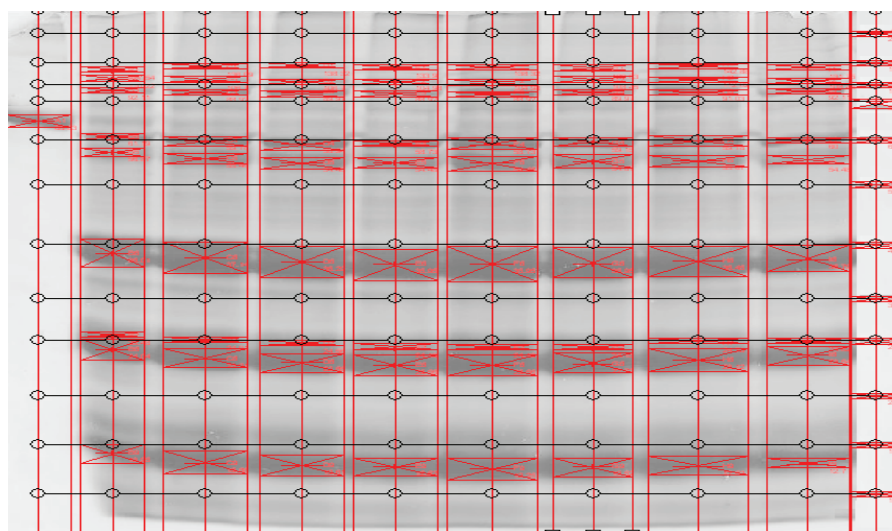
Mẫu cho phổ điện di có dải α -glutelin đậm hơn và diện tích lớn hơn thì hàm lượng protein thu được cao hơn, chứng tỏ khả năng chiết protein của dung dịch chiết cao hơn. Mức độ tách protein quan sát bằng mắt thường cao nhất ở mẫu chiết bằng dịch SDS 3% (dịch chiết M5). Điều này có thể giải thích do tại nồng độ SDS = 3% vừa đủ biến tính protein. Khi hàm lượng SDS > 3%, lượng SDS dư sẽ chiếm một phần thể tích của protein đã biến tính, vì vậy làm giảm hàm lượng protein được hút vào giếng và làm giảm độ ăn màu với thuốc nhuộm.

Để định lượng từng loại protein chính xác hơn, chúng tôi tiến hành phân tích ảnh SDS-PAGE bằng phần mềm phân tích ảnh Doc-It LS. Kết quả được thể hiện trong hình 2.

Kết quả phân tích từ hình 2 cho biết khối lượng phân tử các dải protein và hàm lượng tương ứng được trình bày ở bảng 2 và bảng 3. Kết quả ở bảng 2 cho thấy xuất hiện các dải α -glutelin từ 36,65 kDa đến 38,01 kDa và dải protein waxy 58,73 kDa đến 61,19 kDa [6, 10, 11]. Kết quả bảng 3 thể hiện hàm lượng từng loại protein nội suy từ trọng lượng giếng số 1 với hàm lượng BSA đã biết.



Hình 1. Phổ SDS-PAGE của protein chiết trong các dung môi với hàm lượng SDS khác nhau.



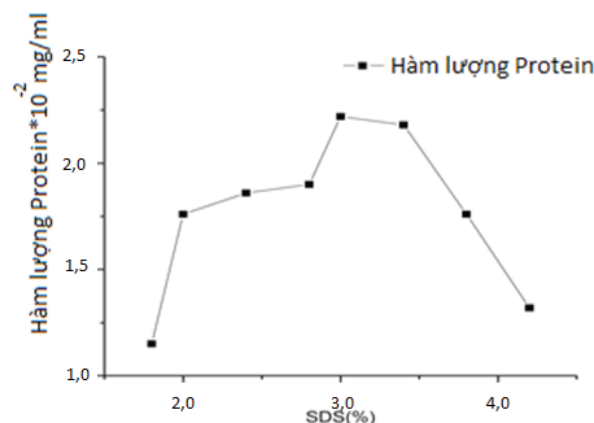
Hình 2. Phân tích phổ SDS-PAGE bằng phần mềm phân tích ảnh Doc-It LS.

Bảng 2. Khối lượng phân tử (kDa) các dải protein.

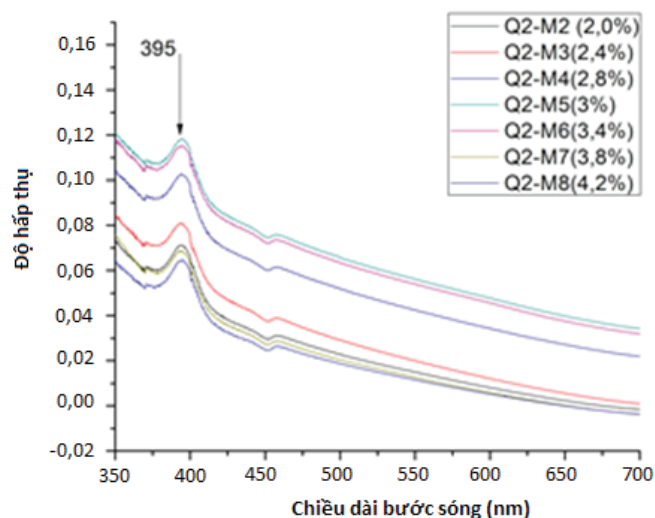
Dải	BSA	M1	M4	M3	M2	M5	M7	M6	M8	M
1	68,83	127,54	136,09	138,32	133,9	138,32	129,63	142,88	131,75	250 kDa
2		110,22	106,7	106,7	104,99	104,99	108,45	112,02	108,45	150 kDa
3		92,11	88,92	89,97	88,92	88,92	89,97	91,03	92,11	100 kDa
4		61,19	59,79	58,94	58,73	58,73	59,15	59,79	60	80 kDa
5		56,87	55,46	54,48	54,48	54,48	54,87	55,07	54,48	60 kDa
6		38,01	37,14	36,79	36,65	36,65	36,65	36,86	37,19	50 kDa
7		25,48	24,91	24,56	24,13	24,13	24,13	24,74	24,82	40 kDa
8		24,04	23,21	22,88	22,56	22,56	22,72	23,13	23,54	30 kDa
9		13,95	12,88	12,61	12,52	12,25	12,52	12,52	12,7	25 kDa
10										20 kDa
11										15 kDa
12										10 kDa

Bảng 3. Ảnh hưởng của nồng độ SDS đến hàm lượng các dải protein.

Dải	BSA $\times 10^{-2}$ (mg/ml)	M1 $\times 10^{-2}$ (mg/ml)	M4 $\times 10^{-2}$ (mg/ml)	M3 $\times 10^{-2}$ (mg/ml)	M2 $\times 10^{-2}$ (mg/ml)	M5 $\times 10^{-2}$ (mg/ml)	M7 $\times 10^{-2}$ (mg/ml)	M6 $\times 10^{-2}$ (mg/ml)	M8 $\times 10^{-2}$ (mg/ml)	Marker $\times 10^{-2}$ (mg/ml)
SDS (m/v)		1,8	2	2,4	2,8	3	3,4	3,8	4,2	
1	0,14	0,03	0,05	0,05	0,05	0,07	0,06	0,06	0,05	0,02
2		0,04	0,07	0,06	0,06	0,08	0,07	0,08	0,05	0,02
3		0,05	0,08	0,09	0,08	0,09	0,07	0,09	0,07	0,03
4		0,07	0,15	0,17	0,1	0,2	0,14	0,19	0,08	0,04
5		0,08	0,17	0,17	0,17	0,25	0,19	0,2	0,11	0,02
6		0,35	0,55	0,54	0,54	0,64	0,5	0,61	0,43	0,03
7		0,06	0,09	0,08	0,09	0,1	0,08	0,09	0,07	0,03
8		0,26	0,35	0,34	0,35	0,4	0,34	0,47	0,31	0,02
9		0,21	0,39	0,36	0,32	0,39	0,31	0,39	0,15	0,03
10										0,02
11										0,02
12										0,03
Tổng	0,14	1,15	1,9	1,86	1,76	2,22	1,76	2,18	1,32	0,28



Hình 3. Sự phụ thuộc của hàm lượng protein chiết được vào nồng độ SDS trong dung môi.



Hình 4. Phổ UV-Vis của các dịch chiết protein từ gạo.

Kết quả thu được cho thấy, hàm lượng protein được chiết ra từ các dung dịch giảm dần theo thứ tự $M5 > M6 > M4 > M3 > M2 > M7 > M8 > M1$ (với dải số 6 tương ứng hàm lượng α -glutelin).

Mối quan hệ hàm lượng protein và nồng độ SDS trong các dịch chiết được thể hiện trên hình 3.

Kết quả cho thấy, khi hàm lượng SDS tăng từ 1-3% thì nồng độ protein tách được cũng tăng và đạt $2,22 \cdot 10^{-2}$ mg/ml tại 3% (m/v - SDS 0,1 M). Khi hàm lượng SDS lớn hơn 3% thì hàm lượng protein tách ra giảm xuống. Như vậy, tại nồng độ SDS 3%, lượng protein được chiết ra đạt cực đại, phù hợp với kết quả được quan sát bằng mắt ở trên. Kết quả này cũng phù hợp với nghiên cứu trước đây của Andrew Lee [12], khoảng nồng độ SDS từ 10-100 mM thì tốc độ duỗi gấp nếp với S6 của protein tăng từ 10^2 đến 10^4 s⁻¹.

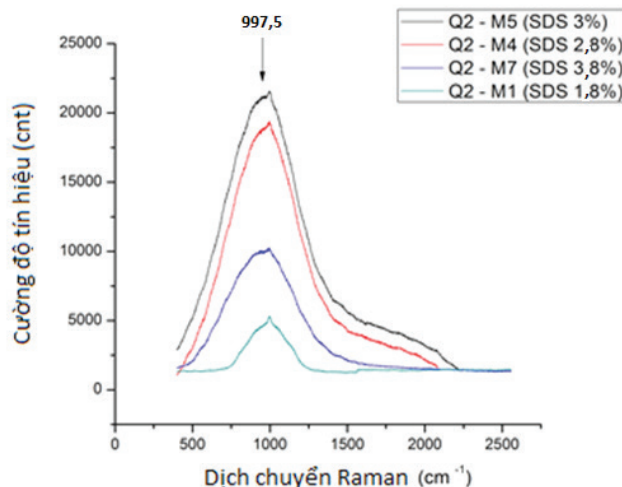
Kết quả phân tích dịch chiết protein bằng phương pháp UV-Vis

Dịch chiết protein được pha loãng 500 lần rồi đem phân tích UV-Vis bằng máy Jasco V-630 trong khoảng 350÷700 nm, tốc độ quét 400 nm/phút. Kết quả được thể hiện trên hình 4.

Hình 4 cho thấy, độ hấp thụ cực đại ở bước sóng 395 nm tăng dần theo thứ tự: $M1 < M8 < M7 < M2 < M3 < M4 < M6 < M5$, như vậy khi thay đổi hàm lượng SDS thì khả năng biến tính protein cũng thay đổi [13]. Khi hàm lượng SDS tăng từ 1,8 đến 3% thì độ hấp thụ tăng, tức là hàm lượng protein tách được tăng lên và đạt cực đại tại 3%. Khi hàm lượng SDS lớn hơn 3% thì độ hấp thụ giảm xuống, lượng protein tách ra giảm xuống. Như vậy, kết quả này phù hợp với kết quả phân tích bằng phương pháp SDS-PAGE.

Kết quả phân tích dịch chiết protein bằng phương pháp phổ Raman

Để kiểm chứng chính xác các kết quả phân tích protein trong gạo,



Hình 5. Sự phụ thuộc của hàm lượng protein chiết được vào nồng độ SDS trong dung môi.

các dịch chiết M1, M4, M5 và M7 được pha loãng 3 lần và tiến hành phân tích bằng phương pháp phổ Raman tại 632,8 nm, trong khoảng 400-2.200 cm^{-1} thời gian chờ mẫu 5 s, kết quả thu được thể hiện trên hình 5.

Kết quả từ hình 5 cho thấy, cực đại tán xạ tại bước sóng 997,5 cm^{-1} nằm trong vùng tần số đặc trưng cho liên kết peptid (890-1.060 cm^{-1}) [14] và tăng dần đối với dịch chiết theo thứ tự $M1 < M7 < M4 < M5$, chứng tỏ liên kết peptid thu được cao nhất ở dịch chiết M5. Như vậy, phương pháp phổ Raman cho kết quả tương tự phương pháp SDS-PAGE và UV-Vis ở trên.

Kết luận

Nhóm tác giả đã ứng dụng thành công phương pháp SDS-PAGE để nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng SDS đến khả năng chiết protein trong gạo. Kết quả nghiên cứu cho thấy, tại hàm lượng SDS đạt 3% trong dung môi chiết protein từ gạo chứa tris 0,05 M, pH = 8, urê 5 M, 2-ME 5% thì khả

năng chiết protein trong gạo cao nhất.

Kết quả phân tích hàm lượng protein trong gạo bằng phương pháp SDS-PAGE có sự tương đồng với kết quả phân tích hàm lượng protein trong gạo bằng phương pháp UV-Vis và phương pháp phổ Raman.

LỜI CẢM ƠN

Nhóm nghiên cứu chân thành cảm ơn sự hỗ trợ của đề tài “Ứng dụng công nghệ sinh học để chọn tạo giống lúa năng suất cao, chất lượng tốt cho Hưng Yên và Đồng bằng Bắc Bộ”, mã số ĐTĐL.2012-G36.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] B. Duff (1991), “Trends and patterns in Asian rice consumption”, *Marketing and Quality Issues*, International Rice Research Institute, Los Banos, Philippines, pp.1-22.
- [2] L. Fresco (2005), “Rice is life”, *J. Food Compos. Anal.*, **18**, pp.249-253.
- [3] C. Mann (1997), “Reseeding the green revolution”, *Science*, **277**, pp.1038-1043.
- [4] Thomas B. Osborne (1924), “The

Vegetable Proteins”, *Monographs on biochemistry*, Longmans, Green and Co., London.

[5] Nadar Khan, et al. (2010), “Diversity of glutelin alpha subunits in rice varieties from Pakistan”, *Pak. J. Bot.*, **42(3)**, pp.2051-2057.

[6] P.A. Aung, T. Kummaru and H. Satoh (2001), “Genetic variation of glutelin seed storage protein in Myanmar local rice cultivars”, *Rice Genet. Newslett.*, **18**, pp.50-52.

[7] L.Q. Qu, X.L. Wei, H. Satoh, T. Kumamaru, M. Ogawa and F. Takaiwa (2003), “Biochemical and molecular characterization of a rice glutelin allele for the GluA-1 gene”, *Theor. Appl. Genet.*, **107**, pp.20-25.

[8] H.D. Tian, T. Kumamaru, Y. Takemoto, M. Ogawa and H. Satoh (2001), “Gene analysis of new 57H mutant gene, *glup6*, in rice”, *Rice Genet. Newslett.*, **18**, pp.48-50.

[9] S. Galani, et al. (2011), “Seed storage protein polymorphism in ten elite rice (*Oryza sativa* L.) genotypes of Sindh”, *African Journal of Biotechnology*, **10(7)**, pp.1106-1111.

[10] Syed Mehar Ali Shah (2011), “Interspecific variation of total seed protein in wild rice germplasm using SDS-PAGE”, *Pak. J. Bot.*, **43(4)**, pp.2147-2152.

[11] Teerarat Likitwattanasade, Parichat Hongprabhas (2010), “Effect of storage proteins on pasting properties and microstructure of Thai rice”, *Food Research International*, **43**, pp.1402-1409.

[12] Andrew Lee (2011), “Denaturation of proteins by SDS and Tetraalkylammonium Dodecyl sulfates”, *Langmuir*, **27**, pp.11560-11574.

[13] Patrick Cutler (2009), “Experimental monitoring and data analysis tools for protein folding Study of steady-state evolution and modeling of kinetic transients by multitechnique and multiexperiment data fusion”, *Analytical Chimica Acta*, **632**, pp.52-62.

[14] Yubao Guo (2013), “Infrared and Raman Spectroscopic Characterization of Structural Changes in Albumin, Globulin, Glutelin, and Prolamin during Rice aging”, *J. Agric. Food Chem.*, **61**, pp.185-192.

Nghiên cứu thiết kế hệ thống giám sát - điều khiển từ xa cho lưới phân phối điện hạ áp

Lê Xuân Sanh*, Trần Vũ Kiên

Trường Đại học Điện lực, Bộ Công thương

Ngày nhận bài 18/9/2017; ngày chuyển phản biện 22/9/2017; ngày nhận phản biện 18/10/2017; ngày chấp nhận đăng 6/11/2017

Tóm tắt:

Cùng với sự phát triển của khoa học và công nghệ, các công ty điện lực đang từng bước ứng dụng nhiều thành tựu của kỹ thuật điện tử, thông tin, máy tính, điều khiển... nhằm hiện đại hóa lưới điện. Lưới điện phân phối có ảnh hưởng lớn đến chất lượng điện năng của khách hàng và hiệu quả kinh doanh nên các trạm biến áp phân phối và tủ hạ áp trung gian cần được tự động hóa, giám sát, đo lường từ xa. Bài báo giới thiệu kết quả nghiên cứu, chế tạo tủ phân phối hạ áp, có thể điều khiển việc đóng cắt, giám sát các thông số của lưới điện, quản lý điện năng từ xa nhằm đảm bảo cho hệ thống điện vận hành an toàn, tối ưu, kinh tế và cung cấp điện cho khách hàng với độ tin cậy cao, chất lượng điện năng được nâng cao.

Từ khóa: Đo lường giám sát hạ áp, hệ thống quản lý điện năng, tủ phân phối tự động hóa.

Chỉ số phân loại: 2.2

Reasearching and designing remote monitor - control systems for the low-voltage distribution grid

Xuan Sanh Le*, Vu Kien Tran

Electric Power University, Ministry of Industry and Trade

Received 18 September 2017; accepted 6 November 2017

Abstract:

Along with the development of science and technology, power companies are gradually applying many achievements of electronics, information, computer, control technologies, etc to modernize the power grid. Power distribution grids have a great impact on the customer's power quality and business performance, so distribution substations and intermediate low-voltage cabinets need to be automated and remotely monitored. This article presents the results of the research and fabrication of low-voltage distribution cabinets; by which, the operator can remotely control the switching, monitor the grid parameters, and manage the power to ensure the power system's safe, economical, and reliable operation and to provide customers with high reliability and high quality of power supply.

Keywords: Automatic low-voltage distribution cabinets, measurement and monitoring of low-voltage grid, power management systems.

Classification number: 2.2

Đặt vấn đề

Hiện nay, lưới điện phân phối hạ áp được các công ty điện lực lắp đặt các thiết bị đóng cắt (aptomat) thao tác bằng tay và thực hiện tại chỗ, nhà quản lý điện chưa kiểm soát được tình hình mất điện, nếu xảy ra sự cố thì phải mất nhiều thời gian mới có thể cung cấp điện trở lại cho khách hàng. Hệ thống đo đếm điện năng đang từng bước được chuyển từ thể hệ công tơ cơ sang công tơ điện tử, tuy nhiên vấn đề đồng bộ chốt chỉ số các khách hàng và của cả trạm biến áp chưa được thực hiện tốt, dẫn đến chưa đánh giá chuẩn xác tổn thất điện năng của trạm biến áp, chưa xây dựng được đồ thị phụ tải theo thời gian thực.

Đứng trước thách thức đó, chúng tôi đã nghiên cứu, chế tạo tủ phân phối hạ áp với các chức năng: Tự động thu thập và giám sát số liệu (các tham số dòng, áp, công suất, hệ số công suất và điện năng); giám sát trạng thái các thiết bị đóng cắt; điều khiển đóng cắt từ xa với thời gian thực. Kết quả này sẽ giúp nâng cao độ tin cậy cung cấp điện, nâng cao chất lượng điện năng,

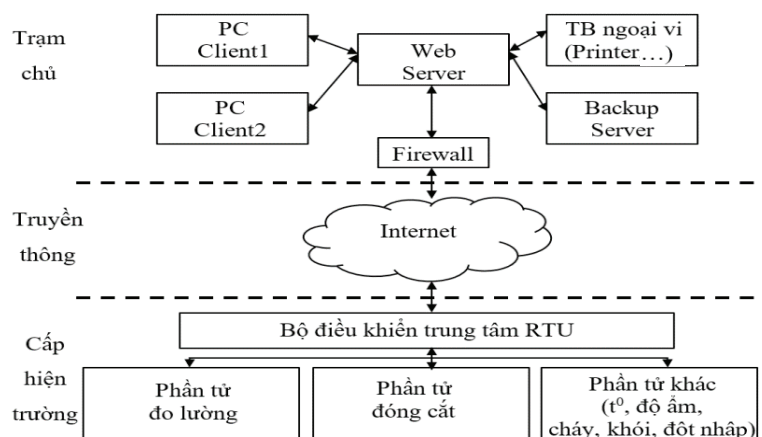
*Tác giả liên hệ: sanhlx@epu.edu.vn

giảm chỉ số SAIDI và SAIFI, giảm nhân công vận hành, xác định chính xác tổn thất tại từng thời điểm hay trong một khoảng thời gian.

Xây dựng mô hình giám sát và điều khiển

Cấu trúc hệ thống

Với tình hình vận hành thực tế hiện nay, hệ thống được chia làm 3 tầng (hình 1).



Hình 1. Mô hình giám sát và điều khiển phân phối.

Tầng trên cùng là tầng trạm chủ (quản lý, giám sát và điều khiển), tầng giữa là truyền thông, dưới cùng là cấp hiện trường. Trong đó, trạm chủ bao gồm máy chủ số liệu, máy chủ backup, màn hình giám sát, máy in và các thiết bị ngoại vi; tầng truyền thông đối với các trạm phân phối, với bán kính quản lý không xa nên đơn giản thường sử dụng truyền thông internet (có dây); tầng hiện trường bao gồm các cảm biến, các phân tử đo lường (biến dòng điện, biến điện áp, đồng hồ đo công suất tác dụng, phản kháng) và các phân tử đóng cắt (aptomat có thể đóng cắt từ xa). Chức năng cụ thể của mỗi tầng như sau:

- Cấp hiện trường: Không chỉ cho phép thu thập dữ liệu (đo lường các thông số điện, môi trường, trạng thái thiết bị...) và truyền về trung tâm, mà còn nhận lệnh từ trung tâm thực thi các điều khiển đóng cắt điện. Ngoài ra, hệ thống sẽ tự động vận hành theo các kịch bản điều khiển đã được cài đặt

trước đó.

- Truyền thông: Sử dụng môi trường truyền dẫn Internet có dây với hai giao thức truyền thông http và mqtt nhằm đạt yêu cầu truyền dẫn ổn định, bảo mật cao.

- Trung tâm giám sát và điều khiển: Giám sát các tham số từ cấp hiện trường gửi về, cho phép thiết lập và điều khiển đến các thiết bị đóng cắt; thực hiện các chức năng khác như

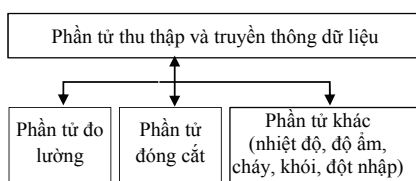
thông kê lưu trữ, cảnh báo.

Thiết kế phần cứng

Chức năng của tủ phân phối hạ áp bao gồm: Thực hiện đóng cắt từ xa mạch chính và các phân nhánh (aptomat tổng và nhánh); giám sát các thông số (dòng các pha, điện áp, chỉ số công suất tức thời và trong một khoảng thời gian), nên được thiết kế cụ thể như sau:

Cấp hiện trường:

Hình 2 trình bày sơ đồ khối chức năng của thiết bị tại trạm của tủ phân phối, bao gồm:



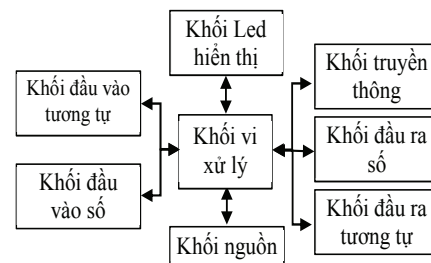
Hình 2. Sơ đồ khối chức năng thiết bị tự động hóa tại tủ phân phối.

Phân tử đo lường điện: Là các phân tử đo lường điện tử, có khả năng đo các tham số U, I, P, Q, f, cosφ, năng lượng tiêu thụ... và gửi dữ liệu đo lường đến RTU qua chuẩn RS485 được thiết lập tại trạm. Chúng tôi lựa chọn sử dụng thiết bị: Công tơ điện tử 3 pha gián tiếp do Trường Đại học Điện lực sản xuất, tham số công tơ (220 V, 40-100 A, 50 Hz, 3600 xung/kWh và 3600 xung/kVArh; sử dụng biến dòng BI với tỷ số biến 600/5).

Phân tử đóng cắt: Nhiệm vụ đóng cắt các mạch động lực, ngoài khả năng tự động cắt khi có sự cố (quá dòng hay các chức năng cao hơn của aptomat), cắt bằng tay, thiết bị còn có thể thực hiện đóng cắt từ xa, tự lên dây cốt sau mỗi lần đóng cắt. Thiết kế tủ với mạch tổng có dòng định mức 600 A, gồm 3 xuất tuyến. Dựa vào các yêu cầu trên, lựa chọn aptomat của hãng Schneider với các mã sau: MT400/630 - NSX630N và MT100/160 - NSX160B.

Phân tử đo lường khác (nâng cao): Có thể lắp đặt cho hệ thống các tham số nâng cao như các cảm biến đo nhiệt độ, độ ẩm, cảm biến cháy khói và cảm biến phát hiện đột nhập tại hiện trường để có quyết sách vận hành phù hợp.

Phân tử thu thập và truyền thông tại tủ phân phối (RTU): RTU làm nhiệm vụ thu thập các thông số tại hiện trường (từ các phân tử đo lường, đóng cắt) và chấp hành các lệnh từ trung tâm điều khiển [1]. Hình 3 mô tả chức năng của RTU.

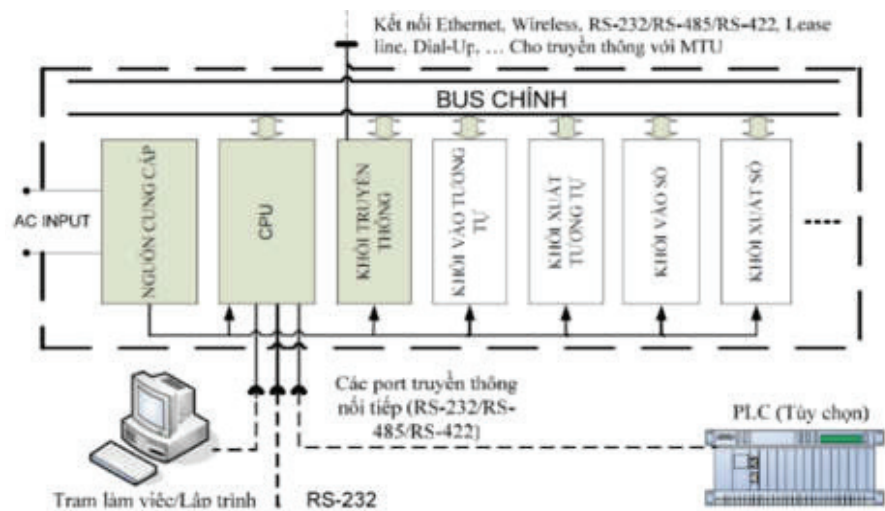


Hình 3. Sơ đồ khối chức năng RTU.

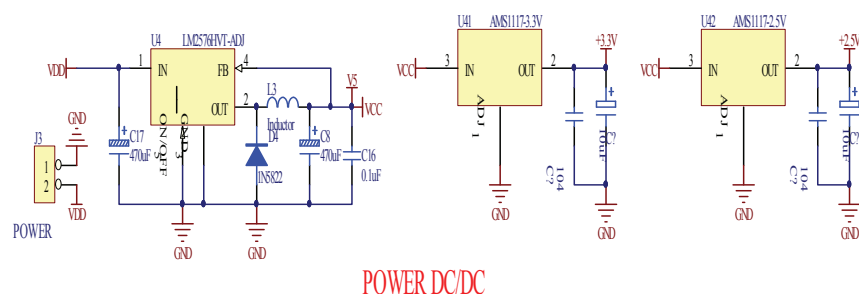
RTU được thiết kế bao gồm bộ xử lý trung tâm, các đầu vào/ra số, tương tự, các module truyền thông. Bộ xử lý trung tâm sẽ thu thập các thông số trực tiếp từ các đầu vào số, tương tự qua cổng RS485 chuẩn Modbus nối với thiết bị ngoại vi. Dựa vào yêu cầu cụ thể, RTU sẽ được lập trình theo kịch bản đặt trước để giám sát điều khiển tại trạm, đồng thời thiết bị cũng chuyển các thông tin đến trung tâm quản lý vận hành qua module truyền thông GSM, Ethernet [2]. Sơ đồ khối bộ xử lý trung tâm có cấu tạo như hình 4.

Khối nguồn: Khối nguồn (DC/DC) (hình 5) có nhiệm vụ chuyển đổi điện DC đầu vào/ra các mức điện áp +5 V, 3,3 V, 2,5 V cung cấp cho bộ xử lý trung tâm, các mạch đầu vào, đầu ra, truyền thông. Nguồn 5 V/3 A dùng IC nguồn chuyển mạch điện tử swiching LM2576HV với điện áp vào 12-60 VDC [3]. Để thiết bị hoạt động liên mạch, ổn định thì nguồn cung cấp phải dùng hai nguồn song song (một chạy, một dự phòng), khi mất điện hoặc hỏng cả hai nguồn thì thiết bị sẽ dùng acquy dự phòng, đồng thời cảnh báo hỏng nguồn hay acquy yếu để kịp thời thay thế.

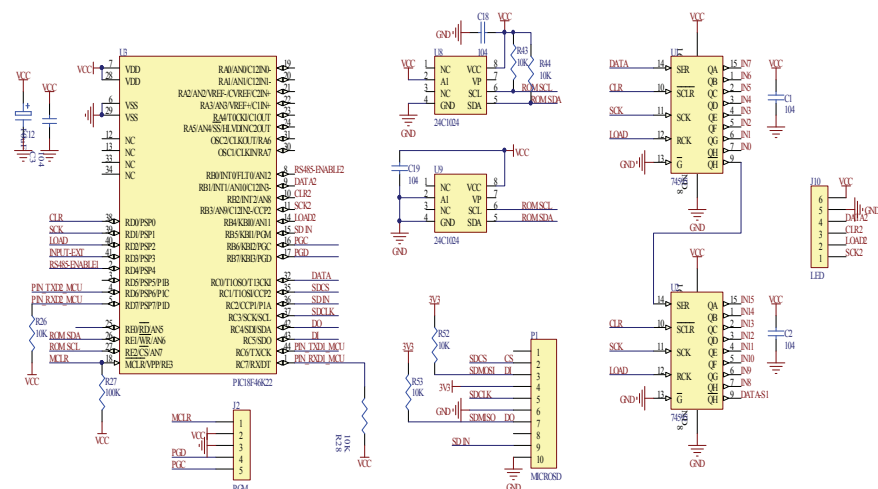
Khối vi xử lý của RTU: Khối này có thể dùng các họ vi điều khiển ARM Cortex với tốc độ xử lý nhanh [3]. Tuy nhiên, các module của RTU và các module điều khiển nhỏ có thể chỉ cần sử dụng bộ vi xử lý PIC18F46K22 hoạt động được tối đa 64 MHz xung nhịp. Cấu hình cơ bản của khối như sau: 64 Kbyte bộ nhớ chương trình; 3896 Byte RAM bộ nhớ trong; 1024 Byte bộ nhớ EEPROM; 10 bit ADC với 30 kênh; hỗ trợ các chuẩn giao tiếp SPI, I2C, RS232. Ngoài ra có thể mở rộng bộ nhớ lưu trữ bằng thẻ nhớ lên đến 32Gb đảm bảo lưu các thông tin dữ liệu trong thời gian dài. Sơ đồ nguyên lý của khối vi xử lý được mô tả trên hình 6.



Hình 4. Sơ đồ khối thiết bị RTU.



Hình 5. Sơ đồ nguyên lý khối nguồn.



Hình 6. Sơ đồ nguyên lý khối vi xử lý.

Khối đầu vào và đầu ra tín hiệu số: Khối đầu vào tín hiệu số gồm 16 đầu vào được cách ly quang và bảo vệ quá áp. Khối đầu ra số được nối với role cách ly hoàn toàn với mạch đo lường

giám sát, U23 IC 74HC595 chốt dữ liệu đầu ra số, ULN2803 khuếch đại dòng để đóng cắt 8 role, tiếp điểm đầu ra role có dòng lớn 5 A/125 VDC, 8 A/220 VAC phù hợp cho việc đóng cắt

gián tiếp các máy cắt hay aptomat có điều khiển.

Truyền thông:

Sử dụng truyền thông qua mạng Internet để truyền thông từ RTU lên Cloud, dùng giao tiếp truyền thông RS232, RS485 để giao tiếp với các phân tử đo lường, đóng cắt của hệ thống và việc truyền dẫn dữ liệu hoàn toàn được thực hiện theo chuẩn truyền thông công nghiệp MODBUS. Dựa trên các giao diện đơn giản của RS232, RS485, các bản tin được định dạng và mã hóa theo chuẩn MODBUS-RTU. MODBUS-RTU là giao thức truyền thông công nghiệp, là một hệ thống “chủ - tớ”, “chủ” được kết nối với một hay nhiều “tớ”. Ở đây, “chủ” là thiết bị RTU, “tớ” là các thiết bị hiện trường (phần tử đo lường, đóng cắt), tất cả được kết nối với mạng trong cấu hình multi-drop [4]. Khi chủ MODBUS RTU muốn có thông tin từ thiết bị, chủ sẽ gửi một thông điệp địa chỉ tới thiết bị cần lấy dữ liệu.

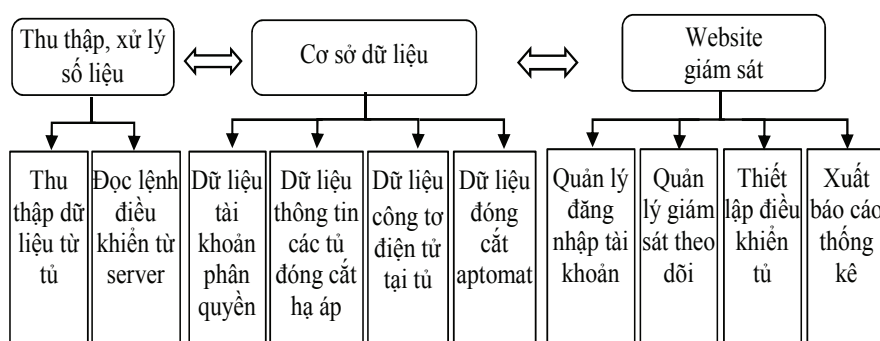
Giao tiếp Ethernet qua mạng Internet được thiết kế trên Module Ethernet dùng vi điều khiển PIC18F67J60 được tích hợp sẵn chuẩn Ethernet bên trong. Đây là một giải pháp kết nối hoàn chỉnh, bao gồm cả module Media Access Control (MAC) và Physical Layer transceiver (PHY). Module Ethernet đáp ứng tất cả các chuẩn IEEE 802.3 cho kết nối 10-BaseT cáp đôi xoắn, Module Ethernet sau chế tạo như hình 7.

Trạm chủ:

Trạm chủ được xây dựng dựa trên các yêu cầu của hệ thống: Gồm một máy chủ Web (Web Server), một máy lưu dự phòng (Backup Server), ngoài ra trong hệ thống sẽ có thêm các máy tính client để theo dõi, giám sát và điều khiển hệ thống qua Internet. Các máy chủ hoạt động liên tục, không bị gián



Hình 7. Ảnh module Ethernet sau sản xuất.



Hình 8. Sơ đồ chức năng phần mềm hệ thống.

đoạn, đòi hỏi tính sẵn sàng phải cao, do vậy cần nguồn cung cấp điện ổn định, đường truyền Internet độ tin cậy cao.

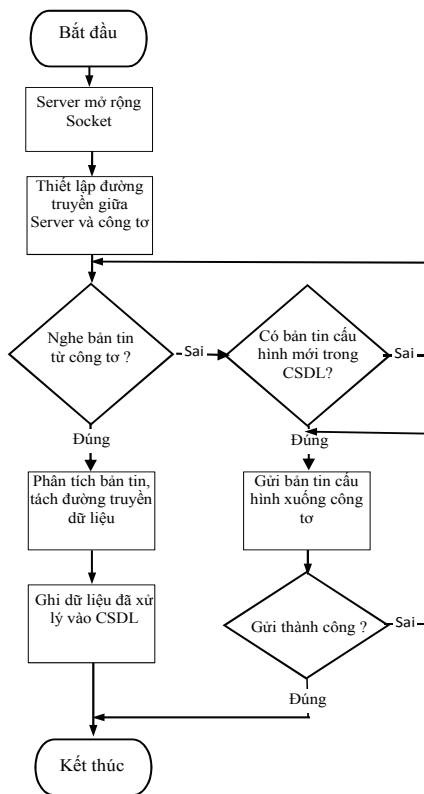
Thiết kế phần mềm

Phần mềm máy tính được thiết kế đảm bảo các tính năng quản lý và giám sát như đã trình bày ở trên. Để đảm bảo những yêu cầu đó, phần mềm phải đáp ứng các tiêu chí sau: Dễ sử dụng, dễ học, dễ thao tác, giao diện trực quan, đáp ứng nhanh, đầy đủ các chức năng theo yêu cầu và có tính bảo mật cao. Từ đó, người vận hành tại trung tâm điều khiển có thể giám sát và điều khiển được hệ thống một cách thuận tiện. Các chức năng chính của phần mềm như hình 8 [4, 5].

Thu thập và xử lý số liệu:

Phần mềm thu nhận tất cả dữ liệu từ các tủ phân phối gửi về, sau đó tính toán và xử lý để lưu vào cơ sở dữ liệu (CSDL). Dữ liệu được truyền nhận dưới dạng các bản tin đã được mã hóa. Bản tin truyền được phân thành 3 loại chính sau: Bản tin thiết lập, bản tin điều khiển đóng cắt và bản tin cập nhật trạng thái.

Phần mềm thu thập và xử lý số liệu được thiết kế dựa trên giao diện socket, sử dụng ngôn ngữ lập trình JAVA và thiết kế web với các công cụ HTML, CSS [5]. Lưu đồ thuật toán cho chương trình được mô tả trên hình 9.



Hình 9. Lưu đồ thuật toán phần mềm thu thập dữ liệu.

Trong lưu đồ, quá trình hoạt động của phần mềm được mô tả như sau:

Đầu tiên, sever “lắng nghe” các bản tin thiết lập từ các client gửi đến qua số hiệu cổng của socket mà nó đã được công bố sử dụng (có thể nhận dữ liệu được gửi đến từ nhiều client cùng một lúc). Khi nhận được một bản tin bất kỳ, server sẽ nhanh chóng gửi lại một bản tin xác nhận thành công. Tiếp theo, server bóc tách và giải mã bản tin nhận được. Cuối cùng, dữ liệu sẽ được lưu trữ vào CSDL.

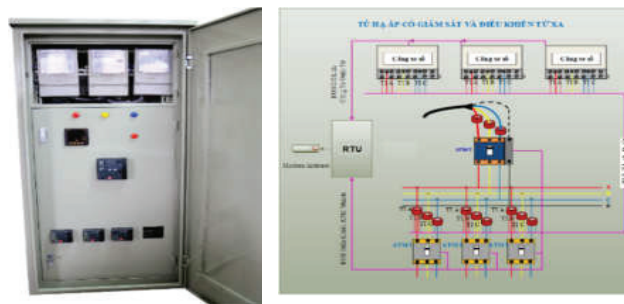
Phía Client: Tại tủ phân phối, bộ trung tâm điều khiển RTU được lập trình theo một chương trình vận hành thông minh. Chương trình tự động đo đạc và giám sát các thông số tại trạm, sau đó truyền các bản tin lên server. Bản tin truyền đi chứa các thông tin bao gồm: Thông tin nhà trạm, các thông số điện (như U, I, P, f) và trạng thái các aptomat.

CSDL:

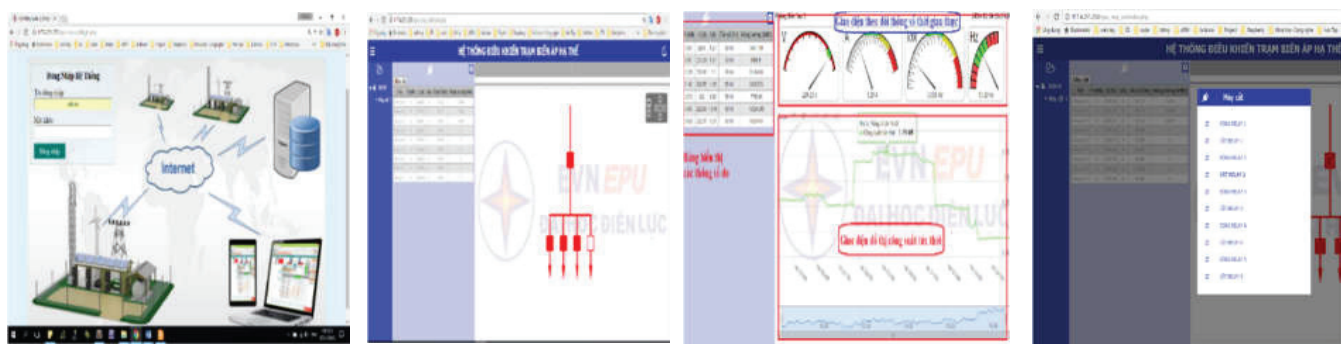
Hoạt động cơ bản của CSDL bao gồm quản lý và truy vấn. Lựa chọn sử dụng phần mềm HeidiSQL_9.3 để quản lý và sử dụng ngôn ngữ Java, MySQL để viết chương trình truy xuất dữ liệu. Cụ thể CSDL quản lý các phần sau: Dữ liệu tài khoản phân quyền; dữ liệu thông tin các tủ đóng cắt hạ áp; dữ liệu thông số đo của từng ID, từng công tơ của mỗi tủ đóng cắt; dữ liệu đóng cắt aptomat.

Giám sát:

Với mục tiêu giám sát các thông số của tủ, của công tơ và điều khiển thiết lập từ xa qua Internet, người vận hành chỉ có thể thực hiện được các chức năng này khi có được quyền truy cập vào hệ thống. Trong giao diện Website có nhiều giao diện chức năng khác nhau, hỗ trợ người giám sát thao tác và làm việc thuận tiện, bao gồm các giao diện chức năng chính sau: Đăng nhập tài khoản; giám sát theo dõi; thiết lập điều khiển (hình 10).



a) Tủ phân phối hoàn thiện và sơ đồ đấu nối



b) Giao diện đăng nhập và sơ đồ mạch lực

c) Giao diện giám sát, thiết lập và điều khiển

Hình 10. Ảnh sau khi đưa tủ vào thử nghiệm.

Quản lý quyền đăng nhập hệ thống: Hệ thống phân quyền cho người sử dụng bao gồm 2 loại: Quyền giám sát theo dõi; quyền điều khiển thiết lập thông số cài đặt. Chức năng phân quyền có rất nhiều tác dụng trong công tác quản lý nói chung và vận hành trạm nói riêng.

Giao diện người máy (Human machine interface - HMI): Tại máy điều khiển trung tâm của hệ thống cung cấp giao diện cho việc giám sát và điều khiển hệ thống. Giao diện này được xây dựng tương đồng với bản thiết kế của sơ đồ truyền thông và sơ đồ mạch lực, đơn giản cho việc theo dõi hoạt động và thân thiện với người dùng, bao gồm:

+ Vùng thông tin chung: Thông tin hệ thống chỉ ra ngày, tháng hiện thời. Thông tin này cho phép truy cập tới cửa sổ đăng nhập điều hành, hiển thị tên của người trực và thông tin này luôn được ẩn.

+ Banner cảnh báo: Hiển thị những cảnh báo mới nhất được thiết lập thông qua việc cài đặt và không phụ thuộc vào người trực/điều hành hệ thống. Một thanh cuộn được dùng để xem các loại cảnh báo khác.

+ Giao diện sơ đồ mạch lực được thiết kế dạng sơ đồ một sợi để hiển thị trực quan và cung cấp các thông tin hoạt động của hệ thống. Trên giao diện có thể lựa chọn đối tượng để xem thông tin (thông số vận hành, trạng

thái đóng/cắt) chi tiết của từng phần tử trong hệ thống. Bên cạnh đó còn quy ước về màu sắc hiển thị, giúp người vận hành dễ dàng giám sát và xác định tình trạng thiết bị hay toàn hệ thống.

+ Gửi lệnh: Hệ thống xây dựng có chức năng tự động điều khiển các thiết bị thông qua các tham số đặt trước. Nó cũng cho phép người trực/vận hành thao tác tới các thiết bị thông qua việc gửi lệnh. Đối với mỗi thiết bị được lựa chọn điều khiển, sẽ có một cửa sổ cho phép gửi lệnh điều khiển tới thiết bị đó. Các cửa sổ kiểu này cho phép xem thông tin chi tiết về một thiết bị điện được lựa chọn như: Thông tin về trạng thái thiết bị; các lệnh điều khiển thiết bị; thông tin về đo lường; cửa sổ giám sát đo lường.

+ Xem sự kiện, cảnh báo, báo cáo: Các cảnh báo có thể xem trên thanh cuộn hoặc lựa chọn để xem chi tiết hơn dưới dạng cửa sổ. Có thể lựa chọn để xem các loại cảnh báo như: Mức cảnh báo ưu tiên; cảnh báo theo loại hình giám sát (dòng, áp, trạng thái thiết bị...). Tương tự, các sự kiện trong hệ thống cũng được lưu trữ và cho phép xem lại hoặc lập báo cáo.

+ Hiển thị biểu đồ, đồ thị: Hiển thị biểu đồ, đồ thị được xuất hiện khi người vận hành muốn quan sát sự biến đổi của lưới điện ở các tuyến, nhánh, thiết bị được lựa chọn (tùy theo yêu cầu của hệ thống), hay để đánh giá thông kê phụ tải ở các thời điểm khác

nhau (biểu đồ phụ tải ở các pha tại các thời điểm khác nhau), hoặc đánh giá mất cân bằng pha.

Kết luận

Kết quả của quá trình nghiên cứu và lắp đặt, tủ phân phối được hoàn thiện để thử nghiệm vận hành (tại Trung tâm ART, Trường Đại học Điện lực) vào tháng 6/2017. Sau thời gian thử nghiệm, tủ đã đáp ứng được các yêu cầu đặt ra, giúp người vận hành giám sát các thông số của lưới điện, dễ dàng lập các biểu đồ phụ tải, điều khiển từ xa việc đóng/cắt các mạch điện, kịp thời phát hiện khi có sự cố để tìm cách cấp điện lại cho phụ tải. Do vậy, việc lắp đặt tủ tự động phân phối giúp nâng cao độ tin cậy cung cấp điện, nâng cao chất lượng điện năng, an toàn, giảm thời gian mất điện của khách hàng (giảm chỉ số SAIDI, SAIFI), đồng thời nâng cao tính kinh tế trong vận hành.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] A.G. Phadke (1993), *Synchronized Phasor Measurements in Power Systems*, IEEE Computer Applications in Power.
- [2] J.G. Proakis (1995), *Digital Communications*, McGraw-Hill, Newyork.
- [3] Helsinki (2008), *Ageing and life prediction*, Helge Palmen CEEES Helsinki
- [4] <https://schneider-electric.com>; abb.com; siemens.com; microchip.com; analog.com; st.com; ti.com; atmel.com.
- [5] Venkata Chaluvadi (2008), *Accelerated Life Testing of Electronic Revenue Meters*, Clemson University Tiger Print.

Đánh giá khả năng tăng tuổi thọ mỏi của kết cấu hàn khi được xử lý bằng phương pháp rung khử ứng suất dư

Bùi Mạnh Cường*, Nguyễn Văn Dương

Khoa Cơ khí, Học viện Kỹ thuật quân sự

Ngày nhận bài 17/10/2017; ngày chuyển phản biện 23/10/2017; ngày nhận phản biện 20/11/2017; ngày chấp nhận đăng 28/11/2017

Tóm tắt:

Ứng suất dư sinh ra trong quá trình hàn phần lớn là các ứng suất có hại, làm cong vênh, nứt gãy chi tiết, đặc biệt làm giảm tuổi thọ mỏi của kết cấu. Về nguyên tắc, khi loại bỏ được các ứng suất dư này sẽ làm tăng tuổi thọ mỏi của kết cấu hàn, tuy nhiên khi thực hiện quá trình khử ứng suất dư bằng phương pháp rung động, kết cấu lại phải chịu tác động của tải trọng cưỡng bức có cường độ lớn với tần số nhất định, điều này sẽ gây ra tổn thương mới cho kết cấu và có thể làm giảm tuổi thọ của chúng. Về vấn đề này, các nghiên cứu trong và ngoài nước rất ít được công bố. Trong bài báo này, các tác giả trình bày kết quả nghiên cứu, khảo sát và so sánh mức độ thay đổi tuổi thọ mỏi của kết cấu ứng dụng trên chi tiết trục căng xích máy xúc ĐK-5A sau khi hàn phục hồi và được xử lý khử ứng suất dư bằng phương pháp rung động.

Từ khóa: Kết cấu hàn, rung khử ứng suất dư, ứng suất dư.

Chỉ số phân loại: 2.3

Evaluating the possibility of increasing the fatigue life of welded structures by the vibratory residual stress relief method

Manh Cuong Bui*, Van Duong Nguyen

Faculty of Mechanical Engineering, Military Technical Academy

Received 17 October 2017; accepted 28 November 2017

Abstract:

Residual stresses produced in the welding process mostly are harmful ones which make the welded structures be bent and cracked, and specially reduce the life of the structures. Applying the residual stress relief method will increase the age of the connectors; however, when performing the process of balancing with vibration, the connectors must be influenced by the load at a high frequency. This will damage the connectors and may reduce their age. However, domestic and foreign research on this issue is rarely published. In this paper, the authors present the results of research, investigation and comparison of the change in the fatigue life of the structures applied on the ĐK-5A contact shaft after restoration welding and being processed by the vibratory residual stress relief method.

Keywords: Residual stress, vibratory residual stress relieving, welded structures.

Classification number: 2.3

Đặt vấn đề

Khử ứng suất dư bằng phương pháp rung động có những ưu điểm nổi trội mà các phương pháp truyền thống khác như già hóa tự nhiên, ủ... không có được. Đây là phương pháp nhanh, tiết kiệm năng lượng và không làm thay đổi màu sắc, thẩm mỹ, tính chất vật liệu của chi tiết. Đặc biệt, phương pháp này cho phép khử ứng suất dư cho kết cấu có khối lượng và kích thước lớn mà phương pháp truyền thống như ủ khử ứng suất dư không thực hiện được. Vì vậy, trong những năm gần đây phương pháp khử ứng suất dư trong kết cấu bằng rung động thu hút sự quan tâm nghiên cứu của rất nhiều nhà khoa học trên thế giới, đã có những nghiên cứu đề cập và làm sáng tỏ ảnh hưởng của các thông số công nghệ như tần số, cường độ đặt lực kích thích đến hiệu quả rung khử ứng suất dư trong kết cấu [1, 2]. Tuy nhiên, một trong những yếu tố cơ bản, quan trọng ảnh hưởng trực tiếp đến khả năng ứng dụng của phương pháp này trong thực tế kỹ thuật là mức độ thay đổi tuổi thọ của kết cấu khi được xử lý bằng

*Tác giả liên hệ: Email: manhcuongkck@gmail.com

phương pháp rung khử ứng suất dư lại rất ít được nghiên cứu và đề cập. Chính vì vậy, việc nghiên cứu, khảo sát và so sánh mức độ thay đổi tuổi thọ môi của kết cấu ứng dụng trên các chi tiết thực tế có ý nghĩa quan trọng trong việc ứng dụng phương pháp này vào thực tiễn sản xuất.

Mô hình tích lũy tổn thương môi và tuổi thọ môi của kết cấu chịu ảnh hưởng của quá trình rung khử ứng suất dư

Để đánh giá tuổi thọ môi của kết cấu chịu ảnh hưởng của quá trình rung khử ứng suất dư, ta sử dụng mô hình tích lũy tổn thương môi tuyến tính do Miner đề xuất [3-5]. Ở đây, ứng suất dư đóng vai trò như ứng suất ban đầu trong kết cấu và là ứng suất trung bình đối với mỗi chu trình chịu tải của kết cấu. Tổng tích lũy tổn thương môi đối với chi tiết khi được xử lý bằng phương pháp rung khử ứng suất dư và khi không được rung khử ứng suất dư lần lượt được xác định theo công thức (1) và (2).

$$D_l = D_r + D_m \quad (1)$$

$$D_0 = D_{\sigma m0} \quad (2)$$

Trong đó, $D_{\sigma m1}$ là tổn thương môi của kết cấu trong quá trình làm việc sau khi được rung khử ứng suất dư, có ứng suất trung bình (ứng suất dư) ứng với mỗi chu trình chịu tải là σ_{m1} ; $D_{\sigma m0}$ là tổn thất môi của kết cấu trong quá trình làm việc khi không được rung khử ứng suất dư, có ứng suất trung bình (ứng suất dư) ứng với mỗi chu trình chịu tải là σ_{m0} ; D_r , $D_{\sigma m1}$ và $D_{\sigma m0}$ lần lượt được xác định theo các công thức (3), (4), (5).

$$D_r = \sum_{i=1}^R \frac{n_i}{N_i} \quad (3)$$

$$D_{\sigma m1} = \sum_{i=1}^L \frac{n_{i\sigma m1}}{N_{i\sigma m1}} \quad (4)$$

$$D_{\sigma m0} = \sum_{i=1}^L \frac{n_{i\sigma m0}}{N_{i\sigma m0}} \quad (5)$$

Trong đó, N_i là số chu trình tới phá hỏng theo đường cong môi khi biên độ ứng suất ở mức i sinh ra do quá trình rung khử ứng suất dư; n_i là số chu trình lặp lại của biên độ ứng suất ở mức i trong quá trình rung khử ứng suất dư; R là số mức biên độ ứng suất khác nhau trong quá trình rung khử ứng suất dư; $N_{i\sigma m1}$, $N_{i\sigma m0}$ lần lượt là số chu trình tới phá hỏng theo đường cong môi khi biên độ ứng suất ở mức i và có ứng suất trung bình lần lượt là σ_{m1} (ứng suất dư còn lại trong kết cấu sau khi rung), σ_{m0} (ứng suất dư sinh ra trong kết cấu hàn không được xử lý rung khử ứng suất dư); $n_{i\sigma m1}$, $n_{i\sigma m0}$ lần lượt là số chu trình lặp lại của biên độ ứng suất ở mức i trong quá trình kết cấu làm việc; L là số biên độ ứng suất khác nhau trong quá trình làm việc của kết cấu.

Số chu trình tới phá hỏng $N_{i\sigma m1}$, $N_{i\sigma m0}$ được xác định trên cơ sở đường cong môi hiệu chỉnh khi kể đến yếu tố ảnh hưởng của ứng suất trung bình σ_{mj} , σ_{m0} làm giảm giới hạn bền môi của kết cấu theo giả thuyết của Gerber [4, 5].

$$N_{i\sigma mj} = \frac{C}{(\sigma_{-li})^m} \quad (6)$$

Trong đó, σ_{-li} được xác định theo giả thuyết của Gerber [5].

$$\frac{\sigma_{ai}}{\sigma_{-li}} = 1 - \left(\frac{\sigma_{mj}}{\sigma_B} \right)^2 \quad (7)$$

Hay:

$$\sigma_{-li} = \frac{\sigma_{ai}}{1 - \left(\frac{\sigma_{mj}}{\sigma_B} \right)^2} \quad (8)$$

Ở đây, σ_{mj} ($j = 0, 1$) là ứng suất trung bình hay ứng suất dư trong kết cấu khi không được xử lý rung khử ứng suất dư và khi được rung khử ứng suất dư; σ_{ai} là biên độ ứng suất trong mỗi chu trình chịu tải i ; σ_B là giới hạn bền kết cấu; C là hệ số đường cong môi.

Kết cấu trong quá trình làm việc được xem là bị phá hỏng vì mỗi khi tổng tổn thất môi tích lũy bằng 1 [3-5], hay từ các phương trình (3), (4), (5), ta có kết cấu được xử lý rung khử ứng suất dư cũng như kết cấu không được rung khử ứng suất dư sẽ bị phá hỏng vì mỗi trong quá trình làm việc nếu tương ứng thỏa mãn các điều kiện sau:

$$D_r + D_{\sigma m1} = 1 \quad (9)$$

$$D_{\sigma m0} = 1 \quad (10)$$

Từ điều kiện (9), (10), ta xác định được tuổi thọ môi trung bình (số chu trình làm việc đến hỏng) của kết cấu khi được rung khử ứng suất dư và của kết cấu khi không được rung khử ứng suất dư lần lượt theo các công thức như sau:

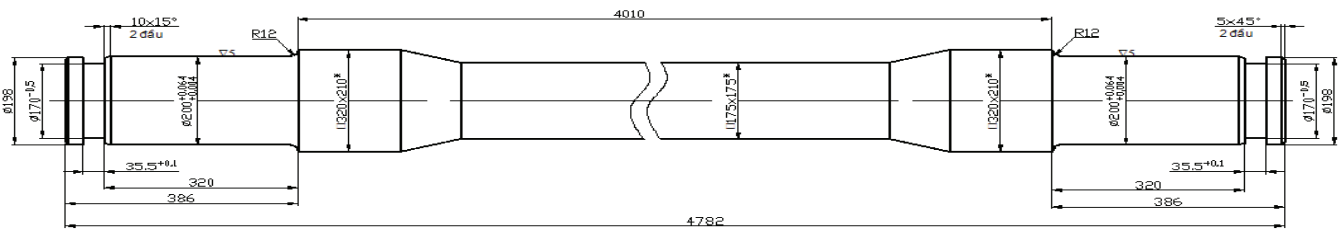
$$\bar{N}_r = (1 - D_r) \frac{\sum_{i=1}^L i \cdot n_{i\sigma m1}}{\sum_{i=1}^L i \cdot n_{i\sigma m0}} \quad (11)$$

$$\bar{N}_0 = \frac{\sum_{i=1}^L n_{i\sigma m0}}{\sum_{i=1}^L \frac{n_{i\sigma m0}}{N_{i\sigma m0}}} \quad (12)$$

Các công thức (11), (12) là cơ sở để đánh giá khả năng tăng tuổi thọ môi của kết cấu nhờ phương pháp rung khử ứng suất dư.

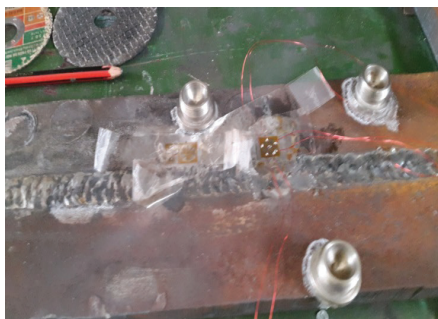
Kết quả thực nghiệm và thảo luận

Để minh họa vấn đề đánh giá khả năng tăng tuổi thọ môi của kết cấu dạng hàn khi được xử lý bằng phương pháp rung khử ứng suất dư, ta xem xét bài toán rung khử ứng suất dư cho trục căng xích máy xúc ЭКТ-5А được phục hồi bằng phương pháp hàn ngỗng trục phải tại vị trí R12 vào thân trục (hình 1). Trục căng xích máy xúc làm từ thép 40X, có mô đun đàn hồi $E = 2,17 \cdot 10^5$ Mpa; mật độ $\rho = 7,85$ kg/m³; $\sigma_B = 610$ MPa; $\sigma_{-1} = 430$ MPa [3, 4].



Hình 1. Trục căng xích máy xúc 3K-5A.

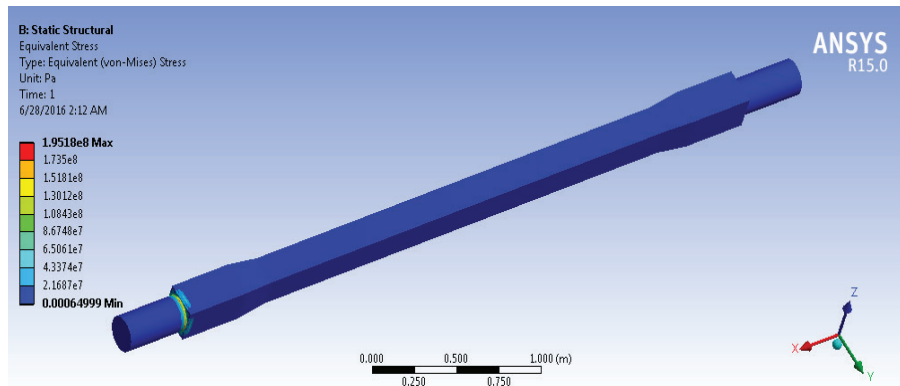
Sự hình thành ứng suất dư do hàn phục hồi và quá trình rung khử ứng suất cho trục căng xích máy xúc 3K-5A được phân tích trên cơ sở phương pháp phần tử hữu hạn bằng phần mềm ANSYS của Mỹ, được đo kiểm tra lại bằng phương pháp khoan lỗ theo tiêu chuẩn ASTM E837-01 [6] trên thiết bị và tem đo chuyên dụng của nhóm nghiên cứu (hình 2). Kết quả phân bố ứng suất dư do hàn phục hồi được thể hiện trên hình 3. Bảng 1 thể hiện kết quả phân tích ứng suất dư và đo kiểm tại vị trí sát cạnh mỗi hàn. Dựa vào bảng 1 ta thấy, kết quả phân tích và đo kiểm khá gần nhau, sai số không quá 10%.



Hình 2. Tem đo ứng suất dư.

Bảng 1. Ứng suất dư (Von-Mises) (MPa) tại cạnh mép hàn trên trục căng xích máy xúc 3K-5A trước khi rung khử ứng suất dư.

Kết quả mô phỏng	Kết quả đo theo phương pháp khoan lỗ theo tiêu chuẩn ASTM E837-01	Sai số (%)
195,3	210,9	8%



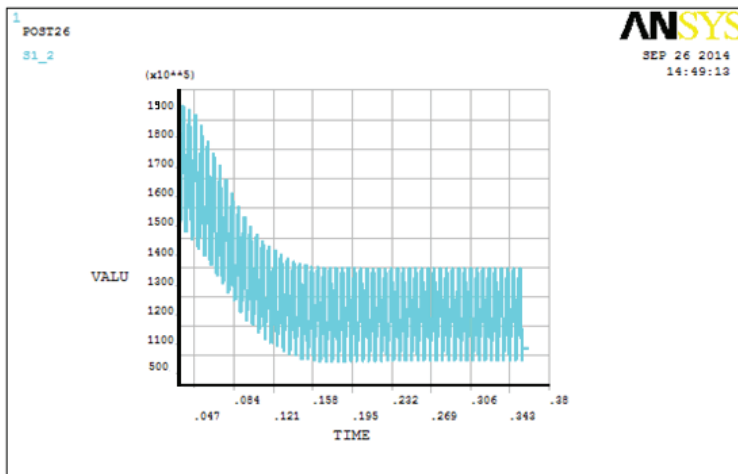
Hình 3. Phân bố ứng suất dư trên trục căng xích sau khi hàn phục hồi.



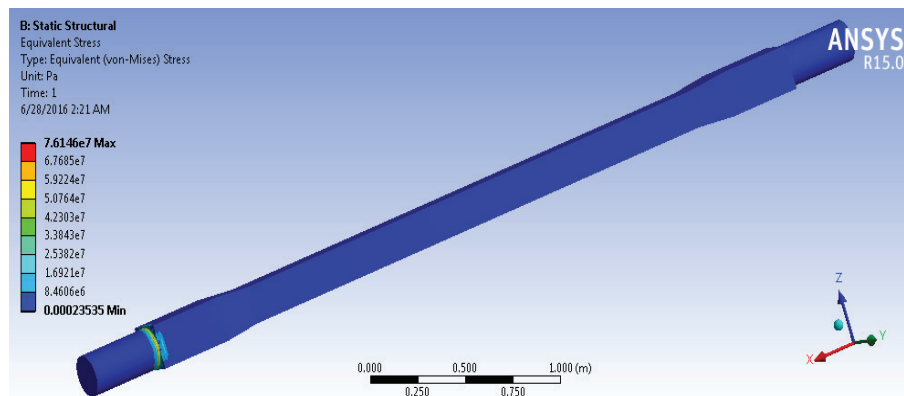
Hình 4. Rung khử ứng suất dư cho chi tiết trục căng xích.

Quá trình rung khử ứng suất dư cho trục căng xích được tiến hành theo khuyến cáo chung của phương pháp rung khử ứng suất dư trong khoảng thời gian 5 phút, tại tần số cộng hưởng của kết cấu 30 Hz (hình 4). Sự thay đổi ứng suất theo thời gian tại điểm cạnh mép hàn trong quá trình rung khử ứng suất dư được thể hiện trên hình 5.

Từ đồ thị hình 5 ta thấy, quá trình tích thoát ứng suất dư thực sự chỉ xảy ra trong vài trăm chu kỳ đầu, sau đó ổn định và không đổi. Phân bố ứng suất dư trên trục căng xích sau quá trình rung khử được thể hiện trên hình 6. Trục căng xích sau khi rung khử ứng suất dư được đo kiểm bằng tem đo và thiết bị chuyên dụng của nhóm tác giả tại cạnh mép hàn, gần vị trí đo trước



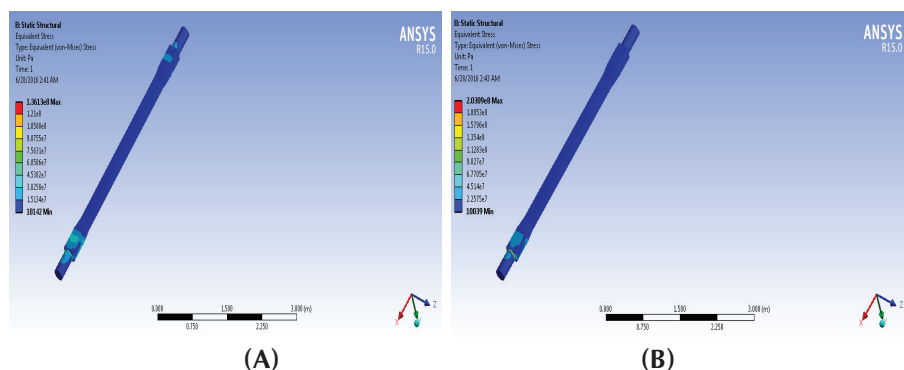
Hình 5. Sự thay đổi ứng suất theo thời gian tại điểm cạnh mép hàn trong quá trình rung khử ứng suất dư.



Hình 6. Phân bố ứng suất dư trên trục căng xích sau khi rung khử ứng suất dư.

Bảng 2. Ứng suất dư (Von-Mises) (MPa) tại cạnh mép hàn trên trục căng xích sau khi rung khử ứng suất dư.

Kết quả mô phỏng	Kết quả đo theo phương pháp khoan lỗ theo tiêu chuẩn ASTM E837-01	Sai số (%)
76,1	68,1	-10%



Hình 7. Phân bố ứng suất trên trục căng xích trong quá trình làm việc trong 2 trường hợp sau khi được rung khử ứng suất dư (A) và khi không được rung khử ứng suất dư (B).

đó, kết quả mô phỏng và đo kiểm được thể hiện trên bảng 2.

Trục căng xích sau khi hàn phục hồi phải làm việc trong điều kiện chịu uốn dưới tác dụng của tải trọng dạng mạch động ở 2 đầu trục với cường độ lực là 40.000 N, phân bố ứng suất trong quá trình làm việc của trục căng xích được thể hiện trên hình 7.

Dựa vào sự thay đổi ứng suất theo thời gian trong quá trình rung khử ứng suất dư (hình 5) và ứng suất sinh ra trong quá trình trục căng xích làm việc (hình 7), nhóm nghiên cứu tiến hành tính toán tuổi thọ mỏi cho trục căng xích máy xúc ЭКГ-5А trên cơ sở sử dụng tổ hợp chương trình DAFLAPS [5, 7, 8]. Đây là tổ hợp chương trình đã được nhóm tác giả nghiên cứu, xây dựng tại phòng thí nghiệm cơ điện tử thuộc Trường Đại học Kỹ thuật tổng hợp quốc gia Irkutsk (Liên bang Nga) và đã được cấp bằng sở hữu trí tuệ [7]. Kết quả phân tích tuổi thọ mỏi cho trục căng xích trong hai trường hợp khi trục căng xích được xử lý bằng công nghệ rung khử ứng suất dư và khi không được rung khử ứng suất dư thể hiện trên bảng 3. Kết quả tính toán ta thấy rằng tuổi thọ mỏi của trục căng xích có thể tăng lên trên 30% khi được xử lý bằng công nghệ rung khử ứng suất dư trong thời gian 5 phút, tuy nhiên khi tăng thời gian rung khử ứng suất dư lên 35 phút tuổi thọ của nó lại giảm (bảng 4).

Bảng 3. Tuổi thọ mỏi (số chu trình làm việc đến hỏng) của trục căng xích máy xúc ЭКГ-5А khi rung khử ứng suất dư và khi không được rung khử ứng suất dư - thời gian rung 5 phút.

Khi rung khử ứng suất dư	Khi không rung khử ứng suất dư	Sai số (%)
4,37E+09	2,86E+09	34,6%

Bảng 4. Tuổi thọ mỗi (số chu trình làm việc đến hỏng) của trục căng xích máy xúc ЭКГ-5A khi rung khử ứng suất dư và khi không được rung khử ứng suất dư trong thời gian rung 35 phút.

Khi rung khử ứng suất dư	Khi không rung khử ứng suất dư	Sai số %
1,92E+09	2,86E+09	-48%

Kết luận

Ứng suất dư sinh ra trong quá trình hàn phần lớn là có hại, làm giảm tuổi thọ của kết cấu. Về nguyên tắc, khi giảm được các ứng suất dư sinh ra trong quá trình hàn sẽ làm tăng tuổi thọ cho kết cấu. Một trong những phương pháp có thể làm tăng tuổi thọ cho kết cấu dạng hàn chính là ứng dụng công nghệ rung khử ứng suất dư. Các kết quả nghiên cứu cho thấy, ứng dụng công nghệ rung khử ứng suất dư đối với kết cấu dạng hàn có thể làm tăng tuổi thọ cho chúng, trong trường hợp này có thể làm tăng tuổi thọ cho trục căng xích máy xúc ЭКГ-5A đến 34%. Tuy nhiên, từ kết quả nghiên cứu cũng cho thấy thời gian thực hiện rung quá

lâu không những không làm giảm ứng suất dư mà còn làm giảm tuổi thọ của kết cấu, thậm chí gây phá hỏng môi cho kết cấu ngay trong quá trình rung khử ứng suất dư.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Nguyen Van Duong, Bui Manh Cuong, Ta Dinh Xuan (2014), "Study on the Mechanical Principle of Residual Stress Relieving in Workpiece by Vibratory Force", *Proceedings of the International Conference on Engineering Mechanics and Automation-ICEMA3*, ISBN: 978-604-913-367-1, pp.260-265.
- [2] X.C. Zhao, Y.D. Zhang (2008), "Simulation of vibration stress relief after welding based on fem", *Acta Metallurgica Sinica*, **21**(4), pp.289-294.
- [3] Серенсен, Когаев, Шнейдерович (1975), "Несущая способность и расчеты деталей машин на прочность", *Руководство и справочное пособие*, Машиностроение,

москва, **4**(1), п.488.

[4] В.П. Когаев, Н.А. Махутов, А.П. Гусенков (1985), *Расчеты деталей машин и конструкций на прочность и долговечность*, М. Машиностроение.

[5] Буй Мань Кыонг, О.В. Репецкий (2011), *Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ. № 2011613210, Схематизация случайных процессов нагружения и расчет на усталостную прочность (DAFLAPS_Fatiguelife)*, Федеральная служба по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам.

[6] American Society for Testing and Materials, *ASTM Standard E837-01: Determining Residual stresses by the Hole-Drilling Strain-Gauge Method*.

[7] О. Репецкий., Буй Мань Кыонг (2012), *Прогнозирование усталостной прочности рабочих лопаток турбомашин*, Дюссельдорф: Palmarium Academic Publishing.

[8] Bùi Mạnh Cường (2013), "Xác định các đặc tính bền mỏi và dự đoán tuổi thọ mỏi của các chi tiết máy và kết cấu trong thời kỳ thiết kế trên cơ sở phương pháp số và tổ hợp chương trình", *Tuyển tập công trình khoa học Hội nghị Cơ học toàn quốc lần thứ 9*, Nhà xuất bản Bách khoa, Hà Nội.

Nghiên cứu, thiết kế và chế tạo máy tuyển than huyền phù kiểu bánh xe đứng

Cao Ngọc Đầu*, Nguyễn Anh, Lê Văn Lợi

Viện Cơ khí Năng lượng và Mỏ, Tập đoàn Công nghiệp Than - Khoáng sản Việt Nam

Ngày nhận bài 6/9/2017; ngày chuyển phản biện 8/9/2017; ngày nhận phản biện 9/10/2017; ngày chấp nhận đăng 18/10/2017

Tóm tắt:

Nhà máy sàng tuyển than Vàng Danh 2 là một hạng mục đầu tư quan trọng nằm trong “Quy hoạch phát triển ngành than đến 2020, có xét triển vọng đến năm 2030”. Các thiết bị chính của Nhà máy được chế tạo ở trong nước theo Dự án KH&CN cấp quốc gia “Nghiên cứu công nghệ, thiết kế và chế tạo một số thiết bị chính cho Nhà máy sàng tuyển than Vàng Danh 2 với công suất 2 triệu tấn/năm”. Trong khuôn khổ Dự án này, Viện Cơ khí Năng lượng và Mỏ (IEMM-TKV) đã được Bộ KH&CN giao thực hiện đề tài “Nghiên cứu thiết kế và chế tạo máy tuyển huyền phù bánh xe đứng cho Nhà máy sàng tuyển than Vàng Danh 2”, gồm các máy MTHP-20 và MTHP-16, là những thiết bị công nghệ chính trong toàn bộ dây chuyền sản xuất. MTHP-20 và MTHP-16 đã được nghiên cứu, thiết kế theo mẫu máy CKB-20 (do Liên Xô chế tạo) với một số cải tiến và hoàn chỉnh về công nghệ, kết cấu, vật liệu chế tạo và đã được chế tạo bằng công nghệ tiên tiến hiện có trong nước với sự trợ giúp của máy CNC. Trong 2016-2017, các máy đã được lắp đặt, chạy thử có tải liên động ổn định với toàn bộ dây chuyền sản xuất và sẵn sàng cho sản xuất.

Từ khóa: Máy tuyển huyền phù bánh xe đứng, MTHP-16, MTHP-20, Nhà máy sàng tuyển than Vàng Danh 2.

Chỉ số phân loại: 2.3

Đặt vấn đề

Quyết định số 403/QĐ-TTg của Thủ tướng Chính phủ “*Phê duyệt điều chỉnh Quy hoạch phát triển ngành than đến 2020, có xét triển vọng đến năm 2030*” đã định hướng sản lượng than thương phẩm “*Khoảng 47-50 triệu tấn/năm vào 2020; 51-54 triệu tấn/năm vào 2025 và 55-57 triệu tấn/năm vào 2030*”. Theo định hướng đó, Tập đoàn Công nghiệp Than - Khoáng sản Việt Nam (TKV) sẽ duy trì và nâng cấp các nhà máy tuyển than trung tâm và các xưởng, cụm sàng hiện có ở các mỏ, đầu tư thêm các nhà máy tuyển than mới công suất lớn, công nghệ tiên tiến. Nhà máy sàng tuyển than Vàng Danh 2 (công suất 2 triệu tấn/năm) là một hạng mục đầu tư quan trọng trong các năm 2015-2017 thuộc quy hoạch trên. Các thiết bị chính của Nhà máy được tự lực chế tạo ở trong nước theo Dự án KH&CN cấp quốc gia “*Nghiên cứu công nghệ, thiết kế và chế tạo một*

số thiết bị chính cho Nhà máy sàng tuyển than Vàng Danh 2 công suất 2 triệu tấn/năm”. Trong khuôn khổ Dự án này, Viện Cơ khí Năng lượng và Mỏ (IEMM-TKV) đã được Bộ KH&CN giao thực hiện đề tài “*Nghiên cứu thiết kế và chế tạo máy tuyển huyền phù bánh xe đứng cho Nhà máy sàng tuyển than Vàng Danh 2*” gồm 2 máy MTHP-20 và MTHP-16. Đây là những máy công nghệ chủ yếu trong dây chuyền sản xuất của Nhà máy sàng tuyển than Vàng Danh 2. Việc nghiên cứu chế tạo thành công các máy nêu trên là yếu tố hàng đầu quyết định hiệu quả của đầu tư Nhà máy sàng tuyển than Vàng Danh 2 và khẳng định khả năng tự lực chế tạo những máy tương tự.

Phương pháp và nội dung nghiên cứu

- Tổng quan về công nghệ tuyển than huyền phù.

- Khảo sát thực tế, đánh giá ưu nhược điểm của máy CKB-20 (Liên Xô) trong suốt quá trình vận hành tại Nhà máy sàng tuyển than Vàng Danh 1.

- Nghiên cứu, thiết kế và chế tạo theo mẫu máy CKB-20: Tính toán kiểm tra các tính năng cơ bản, cân nhắc chọn lựa các giải pháp công nghệ và kết cấu, quyết định một số cải tiến và hoàn chỉnh, chọn lựa vật liệu và lập bản vẽ chế tạo các máy tuyển huyền phù bánh xe đứng MTHP-20 và MTHP-16, bảo đảm phù hợp ở mức tối đa với than nguyên liệu và yêu cầu than sản phẩm của Nhà máy sàng tuyển than Vàng Danh 2. Sử dụng các phần mềm như Autodesk, Autocad, Autodesk Inventor... trong quá trình thiết kế.

- Chế tạo máy được thực hiện trên các thiết bị công nghệ tiên tiến hiện có trong nước với sự trợ giúp của máy CNC.

*Tác giả liên hệ: Tel: 0913201946

Research, design and manufacture of vertical wheel dense medium separators for coal

Ngoc Dau Cao*, Anh Nguyen, Van Loi Le

Institute of Energy and Mining Engineering, Vinacomin

Received 6 September 2017; accepted 18 October 2017

Abstract:

Vang Danh 2 Coal Screening Plant is an important investment item in the “Coal Industry Development Plan up to 2020 with the prospect up to 2030”. The main equipment of the plant are domestic products belonging to the National Science and Technology Project “Research, design and manufacture of main equipment for Vang Danh 2 Coal Screening Plant with the capacity of 2 million tons per year”. Within the framework of this project, Institute of Energy and Mining Mechanical Engineering (IEMM-TKV) has carried out the subproject “Research, design and manufacture of vertical wheel dense medium separators for coal dressing Vang Danh 2 Coal Screening Plant”, including MTHP-20 and MTHP-16, which are main technological machines of the production line. MTHP-20 and MTHP-16 have been researched, designed according to the prototype CKB-20 (manufactured by Soviet Union), improved and completed in terms of technology, structure, and fabrication materials, and manufactured by the advanced technologies available in Vietnam with the help of CNC system. In the period of 2016-2017, they have been installed, tested with intermittently stable load with the entire production line and are now ready for production.

Keywords: MTHP-16, MTHP-20, Vang Danh 2 Coal Screening Plant, Vertical wheel dense medium separator.

Classification number: 2.3

- Lắp đặt và chạy thử có tải liên động với toàn bộ dây chuyền sản xuất của Nhà máy.

Tổng quan về công nghệ tuyển than huyền phù

Tuyển than trong môi trường huyền phù (gọi tắt là tuyển than huyền phù) về bản chất thuộc các quá trình tuyển trọng lực trong môi trường lỏng. Môi trường lỏng ở đây bao gồm nước (H_2O), các dung dịch nặng và huyền phù. Huyền phù thường sử dụng hỗn hợp nước với các hạt mịn khoáng chất, lơ lửng dưới dạng huyền phù. Nguyên lý tuyển huyền phù là: Huyền phù tạo ra môi trường nặng, ở đó những khoáng

vật có tỷ trọng nhỏ hơn tỷ trọng huyền phù sẽ nổi lên, trong khi những khoáng vật có tỷ trọng lớn hơn tỷ trọng huyền phù sẽ chìm xuống.

Tuyển huyền phù có vị trí hàng đầu trong tuyển than, nhất là đối với các loại than khó tuyển. Huyền phù magnetite được dùng phổ biến, trên cơ sở những đặc tính sau:

- Than có khối lượng riêng trong khoảng 1.300-1.900 kg/m^3 ;

- Đá tạp có khối lượng riêng trong khoảng 2.600-3.000 kg/m^3 ;

- Nước (H_2O) có khối lượng riêng là 998,23 kg/m^3 ở 293 K (20°C), trong

khí magnetite ($FeO.Fe_2O_3$) có khối lượng riêng $\sim 5.000 kg/m^3$. Huyền phù được tạo ra bởi các hạt mịn magnetite, trộn đều và ở trạng thái lơ lửng trong nước, có khối lượng riêng tối đa 2.500 kg/m^3 .

Theo nguyên lý hoạt động, các thiết bị tuyển huyền phù có thể được phân thành nhóm các máy tuyển huyền phù bể (chia tách trọng lực đơn thuần) và nhóm các máy tuyển huyền phù ly tâm (kết hợp ứng dụng lực chia tách ly tâm). Các máy tuyển huyền phù tang quay và bánh xe (nghiêng và đứng) là những loại phổ biến của nhóm thứ nhất. Xoáy lốc huyền phù (cyclone) là loại phổ biến của nhóm thứ hai.

Công nghệ tuyển than huyền phù đã được ứng dụng thương mại từ những năm giữa thế kỷ XX và hiện có vai trò chủ yếu trong tuyển than trên thế giới. Trung Quốc, Mỹ, Ấn Độ, Australia, Indonesia, CHLB Nga, Nam Phi, CHLB Đức, Ba Lan, Kazakhstan là những nước có sản lượng than hàng đầu, góp phần chủ yếu vào tổng sản lượng than của thế giới ($\sim 6,9$ tỷ tấn/năm vào năm 2016 - coal and lignite) [1]. Tại các nước này, sản lượng than tuyển huyền phù chiếm $\sim 50\%$ so với 20% tuyển lắng, 15% tuyển nổi... Ở Nam Phi, tỷ lệ tuyển than huyền phù thậm chí tới trên 80%.

Ở Việt Nam, công nghệ tuyển huyền phù đã được ứng dụng tại các nhà máy tuyển than trung tâm Cửa Ông, Hòn Gai, Vàng Danh 1 và nhà máy tuyển than công ty PT.Vietmindoennergita - Indonesia với các loại máy tuyển huyền phù bánh xe (nghiêng và đứng), máy tuyển huyền phù tang quay và xoáy lốc huyền phù [2].

Khảo sát về sử dụng máy CKB-20 tại Nhà máy sàng tuyển than Vàng Danh 1

Máy tuyển huyền phù bánh xe đứng CKB-20 (do Liên Xô chế tạo)

đã được đưa vào sử dụng tại Nhà máy sàng tuyển than Vàng Danh 1 từ năm 1972, với công suất ban đầu 0,6 triệu tấn/năm. Cho tới nay, máy vẫn đang được sử dụng kết hợp với các máy xoáy lốc huyền phù. Thực tế nhiều năm vận hành cho thấy máy CKB-20 có những ưu việt sau:

- Mặc dù có chi phí đầu tư, chi phí sản xuất, đặc biệt là chi phí năng lượng và chi phí bảo dưỡng cao hơn tuyển lắng, nhưng máy CKB-20 cho hiệu suất thu hồi than sạch cao, có thể đạt tới 98-99% đối với than khó tuyển, trong khi tuyển lắng chỉ đạt 92-93%.

- Máy CKB-20 tương đối thích hợp với than cấp hạt lớn (10-250 mm), khó tuyển, cho năng suất tuyển cao (> 500 tấn/giờ than đầu vào), kết cấu gọn, độ bền cao, hoạt động ổn định.

- CKB-20 có những ưu việt so với máy tuyển tang quay: a) Có 2 dòng huyền phù, chảy ngang và đứng (máy tang quay chỉ có dòng chảy ngang) nên độ ổn định huyền phù tốt hơn; b) Chiều cao lớp huyền phù của CKB-20 lớn hơn nên khả năng lẫn đá tạp vào than ít hơn; c) Giới hạn trên cấp hạt của CKB-20 là 250 mm (của máy tang trống là 100 mm) cho phép lấy ra các loại than cục 1a, 1b, 1c; d) Tiêu thụ năng lượng ít hơn do không cần đập từ 250 mm xuống 100 mm và do chỉ cần quay bánh xe tháo đá trong khi máy tang quay phải quay cả thùng đầy tải; e) Cho tỷ lệ than cục cao hơn, tỷ lệ than bùn thấp hơn, giảm tải cho khâu xử lý bùn.

Tuy nhiên máy CKB-20 cũng có một số nhược điểm:

- Đá vụn ứ đọng ở đáy thùng tuyển cản trở, thậm chí làm rung lắc và dừng bánh xe đứng. Đây là nguyên nhân chính của hiện tượng kết cấu hộp bánh xe bị “vặn vò đổ”, gây quá tải, thậm chí làm cháy động

cơ dẫn động. Để khắc phục, Nhà máy sàng tuyển than Vàng Danh 1 đã tăng công suất động cơ của CKB-20 từ 5,5 lên 11 kW, rồi tới 15 kW, máy mới có thể hoạt động ổn định.

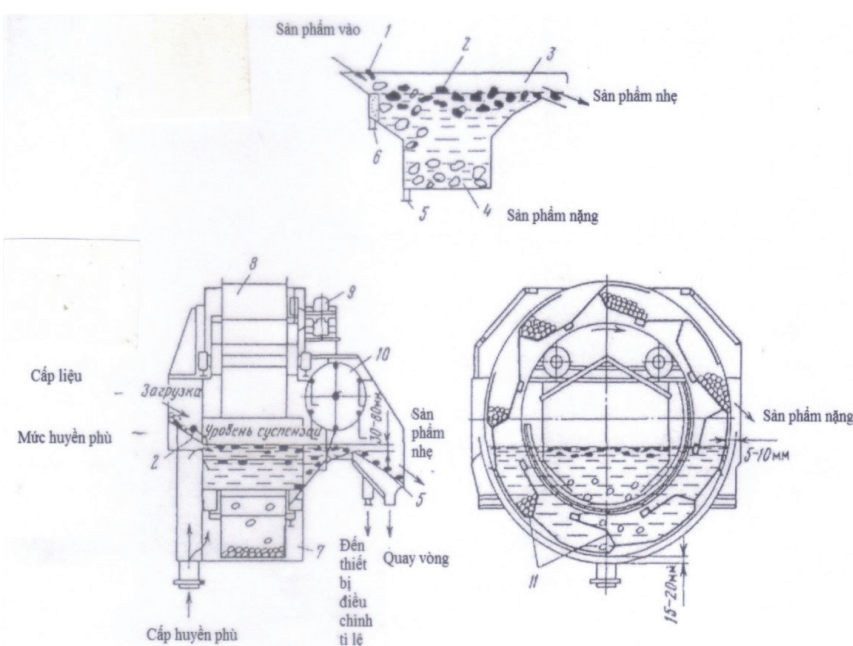
- Tiêu hao magnetite cao, khoảng 2,95 kg/tấn than sạch.

Trong suốt quá trình vận hành, máy CKB 20 đã được cải tiến và nâng cấp một số lần. Từ cuối thập kỷ 90, Viện Cơ khí Năng lượng và Mỏ đã nghiên cứu, thiết kế và chế tạo nhiều bộ phận

và phụ tùng chủ yếu của máy CKB-20 (bánh xe thải, bộ truyền động...) [3, 4].

Thiết kế máy MTHP-20 và MTHP-16

Các máy tuyển huyền phù bánh xe đứng MTHP-20 và MTHP-16 được thiết kế theo mẫu máy CKB-20 với những cải tiến nhất định. Sơ đồ nguyên lý và kết cấu của máy được thể hiện ở hình 1 và năng suất tính toán của máy mẫu CKB-20 được thể hiện ở bảng 1.



Hình 1. Sơ đồ nguyên lý (trên) và kết cấu máy tuyển huyền phù bánh xe đứng (dưới).

1. Máng cấp liệu; 2. Dòng liệu; 3. Tháo sản phẩm nhẹ (nổi); 4. Tháo vật thải (chìm); 5, 6. Dòng huyền phù (đứng và ngang); 7. Thùng tuyển; 8. Bánh xe đứng (tải vật thải); 9. Bộ truyền động; 10. Bộ cánh gạt than (vật nổi); 11. Gầu tải bánh xe đứng.

Bảng 1. Năng suất tính toán của máy mẫu CKB-20.

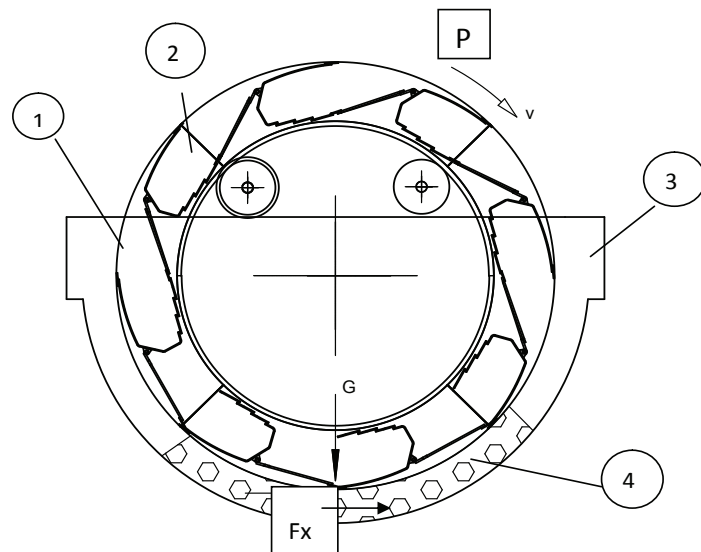
Cỡ hạt	Năng suất (tấn/giờ)	
	Huyền phù 1.500 kg/m ³	Huyền phù 2.000 kg/m ³
6-25	135	150
13-100	150	165
13-200	155	170
25-100	155	170
25-300	170	190

Trong thiết kế, vấn đề được tập trung giải quyết là khắc phục hiện tượng kết cấu hộp bánh xe bị “vặn vò đổ”, gây quá tải, có thể làm cháy động cơ dẫn động. Các giải pháp cụ thể được đề xuất là: Tăng tần suất làm sạch đá thải lắng ở đáy thùng tuyển ít nhất 2 ngày 1 lần, thay vì 1 tuần 2 lần; đặt hệ thống riêng có thể xả đá vụn định kỳ ở đáy thùng tuyển, mà không cần phải xả huyền phù; thiết lập chế độ bảo vệ động cơ quá tải phù hợp với ngưỡng cho phép lượng đá lắng ở đáy thùng tuyển để xả đá kịp thời. Nội dung thiết kế cải tiến chủ yếu là thay vì dùng 1 bộ dẫn động 15 kW được lắp ở 1 bên, nay dùng 2 bộ dẫn động giống nhau 2x7,5 kW được đặt cân đối ở 2 bên bánh xe đứng. Căn cứ của cải tiến này là sự tác động lẫn nhau của lực cản bánh xe F_x (do đá tích tụ ở đáy thùng tuyển) và lực dẫn động bánh xe đứng P (hình 2). Giá trị F_x phụ thuộc vào ma sát của loại đá thải:

$$F_x = f \cdot G$$

Trong đó, f là hệ số ma sát giữa đá và thép; G là tổng lực bánh xe tác động lên lớp đá đáy thùng tuyển, tạo ra bởi tổng khối lượng của bánh xe và khối lượng của đá thải chứa trong các gàu tải đá.

Lực cản F_x tác động ngược với lực dẫn động bánh xe đứng P. Trong trạng thái làm việc quá tải, các lực P và F_x (có giá trị tuyệt đối bằng nhau) gây ra momen xoắn cho 2 thành bên bánh xe. Khi bánh xe được dẫn động cân đối cả từ 2 bên, giá trị P ở mỗi bên chỉ còn một nửa. Khi lớp đá vụn đáy thùng đầy tạo ra lực cản F_x lệch một bên, nó sẽ bị lực dẫn động cùng phía, ngược chiều, triệt tiêu một nửa. Khi đó, giá trị momen xoắn các bên thành bánh xe cũng giảm đi một nửa và làm giảm khả năng gây ra, thậm



Hình 2. Sơ đồ lực cản chuyển động bánh xe đứng do đá vụn ở đáy thùng tuyển gây ra.

1. Bánh xe đứng; 2. Gàu tải; 3. Thùng máy tuyển; 4. Lớp đá vụn ở đáy thùng tuyển.

chí triệt tiêu hiện tượng “vặn vò đổ”.

Một cải tiến khác là gần như toàn bộ thùng tuyển, bánh xe đứng được làm bằng thép không nhiễm từ SUS 304 (thay vì bằng thép thường như của CKB-20), nhằm chống sự bám dính của magnetite vào thành thùng tuyển và bánh xe.

Chế tạo, lắp đặt

Trong năm 2016, các máy MTHP-20 và MTHP-16 đã được tự lực chế tạo trọn bộ, với năng suất và các thông số kỹ thuật theo đúng yêu cầu của dự án đầu tư Nhà máy sàng tuyển than Vàng Danh 2 (bảng 2). Quá trình chế

Bảng 2. Đặc tính kỹ thuật thực tế của các máy được chế tạo.

TT	Thông số	Đơn vị	Máy mẫu CKB-20	Máy được thiết kế	
				MTHP-20	MTHP-16
1	Bề rộng thùng tuyển (đòng sản phẩm nổi)	mm	2.000	2.000	1.600
2	Năng suất (than vào, 15-200 mm)	tấn/giờ	190-240	190-240	150-180
3	Bánh xe đứng (guồng tải đá)	Chiếc	1	1	1
	Đường kính ngoài	mm	3.860	3.860	3.460
	Rộng (trong)	mm	1.200	1.200	1.200
	Số gàu tải	Gàu	8	8	8
	Tốc độ quay	v/ph	2	2	2
4	Bộ dẫn động bánh xe đứng	Bộ	1	2	2
	Hộp giảm tốc	Hộp	1	2	2
	Động cơ điện	kW	1x15	2x7,5	2x5,5
5	Bộ gạt than	Bộ	1	1	1
	Đường kính bánh gạt	mm	1.200	1.200	1.200
	Bề rộng bánh gạt	mm	1.968	1.968	1.530
	Tốc độ quay	v/ph	13,5	13,5	13,5
	Động cơ điện	kW	1x2,2	1x2,2	1x2,2
6	Kích thước bao (DxRxH)	m	~ 5x5x4,5	~ 5x5x4,5	~ 4,8x4,2x3,6
7	Khối lượng toàn máy	kg	16.000	17.277	16.290

tạo được thực hiện tại Nhà máy Chế tạo máy - mô thuộc Viện Cơ khí Năng lượng và Mô kết hợp với Công ty Môi trường công nghệ, Công ty Cơ khí Việt - Hàn, Công ty Cơ điện Đại Dương và Công ty Máy điện Việt - Hung, ứng dụng công nghệ tiên tiến hiện có trong nước với sự trợ giúp của máy CNC. Các máy đã được lắp đặt đồng bộ với toàn bộ dây chuyền sản xuất của Nhà máy sàng tuyển Vàng Danh 2 (hình 3).



Hình 3. Máy MTHP-20 do IEMM-TKV thiết kế, chế tạo được lắp đặt tại Nhà máy sàng tuyển than Vàng Danh 2.

Bảng 3. Phân tích độ tro trong than nguyên liệu (lò giếng Cánh Gà, Vàng Danh) [5].

Cấp hạt (mm)	+100	50-100	35-50	15-35	6-15	3-6	1-3	0-1	Tổng
Tỷ phần (%)	11,59	12,92	9,22	13,85	11,44	12,04	11,04	17,9	100
Độ tro A_k (%)	40,63	42,98	39,54	38,49	35,73	25,34	26,78	28,46	34,43

Bảng 4. Các đợt chạy thử và độ tro A_k của sản phẩm.

N	Các đợt chạy thử	1	2	3	4	Yêu cầu
1	Số giờ chạy có tải		88		61	
2	Lượng than vào (tấn)		33.565		17.473	
3	Độ tro A_k SP (%)					
	Than sạch	6,95-9,36	6,98-9,26	7,80-9,92	6,19-7,98	1-10
	Than trung gian	27,78-32,18	27,70-43,31	32,26-39,66	31,04-40,84	~31
	Đá thải	77,52-82,34	76,78-82,69	78,34-80,27	79,90-82,21	≥ 77

Chạy thử có tải

Trong 6 tháng đầu năm 2017, các máy đã chạy thử có tải liên động với toàn bộ dây chuyền sản xuất, gồm 4 đợt: 3 đợt đầu, mỗi đợt trong ~30 giờ và đợt 4 trong 61 giờ. Than đầu vào được lấy từ mỏ Vàng Danh (bảng 3), với tổng lượng mẫu là 51.000 tấn. Sử dụng huyền phù magnetite với khối lượng riêng 1.960-2.000 kg/m³.

Chất lượng máy đã được minh



chứng bằng các đợt chạy thử liên động. Kết quả như sau:

- Năng suất dây chuyền đạt 95-98% (mặc dù độ ẩm than đầu vào > 12%, cao hơn quy định do bị ảnh hưởng mưa). Năng suất máy hoàn toàn đáp ứng yêu cầu.

- Độ tro A_k của sản phẩm tuyển đạt yêu cầu (bảng 4).

- Không có hiện tượng rung lắc, dừng bánh xe, dẫn tới việc bánh xe bị quá tải, “vặn vò đở”. Việc sử dụng vật liệu thép không rỉ SUS 304 không bị nhiễm từ đã làm tăng tính chống mài mòn của thiết bị, giảm lượng magnetite bám dính vào thùng tuyển và bánh xe.

- Một số tồn tại: Tỷ lệ than cục dưới cỡ còn cao (không phải lỗi máy tuyển mà do giải pháp vận chuyển chưa thực sự hợp lý làm than bị vỡ vụn); mức độ tách dăm gỗ chưa thật tốt, bởi tỷ trọng của gỗ dăm bị thay đổi do thời gian ngâm nước.

Như vậy, tính năng công nghệ của các máy được chế tạo hoàn toàn có thể đáp ứng yêu cầu dây chuyền sản xuất theo thiết kế: Tuyển than cấp 15-200 mm bằng MTHP-20 để loại đá trước, sau đó qua sàng tách huyền phù, rồi qua MTHP-16, cho 2 sản phẩm là than sạch và trung gian. Than trung gian để cấp cho nhiệt điện. Than sạch được tách, rửa huyền phù và qua sàng phân loại ra các sản phẩm cám tuyển, than cục 1a, 2a, cục 4a, và cục 5.

Kết luận

- Thiết kế và chế tạo thành công các máy tuyển than huyền phù bánh xe đứng MTHP-20 và MTHP-16 đã khẳng định một hướng đi đúng đắn để phát triển bền vững công nghệ tuyển

than huyền phù ở Việt Nam.

- Tự lực ở mức có thể để chế tạo các thiết bị tuyển than huyền phù thay thế thiết bị nhập ngoại. Ngành cơ khí mỏ Việt Nam nói chung và Viện Cơ khí Năng lượng và Mỏ nói riêng đã minh chứng khả năng thực tế của mình trong việc cung cấp các máy tuyển huyền phù, cũng như một số máy tuyển và máy phụ trợ khác như tuyển từ, lọc chân không, thiết bị vận chuyển... cho ngành than và ngành khai khoáng.

- Những thiết bị tự lực chế tạo có

chất lượng đáp ứng yêu cầu sản xuất và giá thành thường thấp hơn nhập ngoại. Tuy nhiên cần có chính sách khuyến khích và tạo đầu ra cho các thiết bị nội và tiếp tục đầu tư nghiên cứu để nâng cao chất lượng và thương hiệu của chúng.

LỜI CẢM ƠN

Chúng tôi xin trân trọng cảm ơn sự ủng hộ của Bộ KH&CN, Bộ Công thương trong quá trình thực hiện nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Công ty CP Giám định - TKV (2007), Báo cáo "Phân tích đặc tính cơ lý hoá, tính khả tuyển than nguyên khai dự kiến cấp vào Nhà máy tuyển than Vàng Danh 2".

[2] В.М. Авдохин (2006), Основы обогащения полезных ископаемых, Издательство Московского Государственного Университета, Москва.

[3] Mauritz Lundt (2014), A Proven Technology, Dense Media Separation.

[4] Global Energy Statistical Yearbook 2017.

[5] Viện Cơ khí Năng lượng và Mỏ (2016), Báo cáo kết quả đề tài "Nghiên cứu thiết kế và chế tạo máy tuyển huyền phù bánh xe đứng cho Nhà máy sàng tuyển than Vàng Danh 2".

Nghiên cứu phương pháp xác định hệ số cản giảm chấn ô tô

Đặng Việt Hà*

Cục Đăng kiểm Việt Nam

Ngày nhận bài 3/4/2017; ngày chuyển phản biện 7/4/2017; ngày nhận phản biện 12/5/2017; ngày chấp nhận đăng 25/5/2017

Tóm tắt:

Khi nghiên cứu về êm dịu chuyển động ô tô khách, việc giải bài toán dao động là rất cần thiết. Tuy nhiên, các thông số đầu vào của bài toán dao động như độ cứng, hệ số cản giảm chấn hầu như không có. Trong bài báo này, tác giả trình bày phương pháp gián tiếp xác định hệ số cản giảm chấn.

Từ khóa: Hệ số cản giảm chấn, ô tô, phương pháp.

Chỉ số phân loại: 2.3

A method for determining the damping coefficient for car

Viet Ha Dang*

Vietnam Register

Received 3 April 2017; accepted 25 May 2017

Abstract:

While researching on the movement comfort of passenger cars manufactured and assembled in Vietnam, studying the vibration issues is necessary. To study vibration, it is important to determine input parameters (for example, hardness and coefficient of damping). The article mentions on indirect method of the damping coefficient determination.

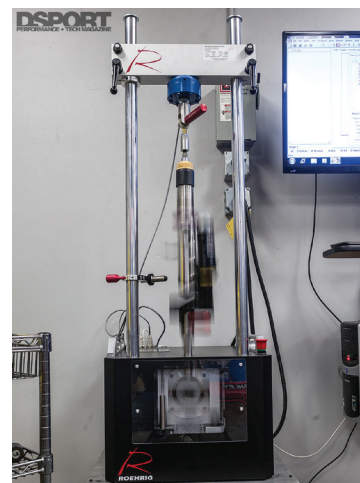
Keywords: Car, damping coefficient, method.

Classification number: 2.3

Đặt vấn đề

Khi thiết lập hệ phương trình vi phân mô tả dao động ô tô khách thì cần có các thông số đầu vào bao gồm: Độ cứng lốp, nhíp, hệ số cản giảm chấn, các kích thước, khối lượng các phần tử được treo và không được treo... Trong đó, hệ số cản giảm chấn là một thông số quan trọng ảnh hưởng lớn tới đặc tính dao động của xe [1].

Trên thế giới, người ta có thể xác định được hệ số cản giảm chấn một cách trực tiếp khi sử dụng các thiết bị hiện đại có khả năng tạo ra dao động với tần số cao (hình 1) [2].



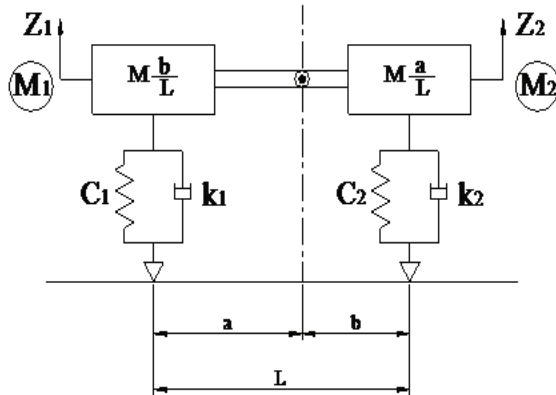
Hình 1. Thiết bị xác định hệ số cản giảm chấn trực tiếp.

Tuy nhiên, các thiết bị này có giá rất cao và hiện ở Việt Nam chưa phổ biến. Dựa trên cơ sở lý thuyết về dao động cũng như các phương tiện và thiết bị sẵn có, tác giả xin giới thiệu phương pháp gián tiếp xác định hệ số cản giảm chấn sử dụng đồ thị tắt dần của dao động thân xe [3].

*Email: hadv@vr.org.vn

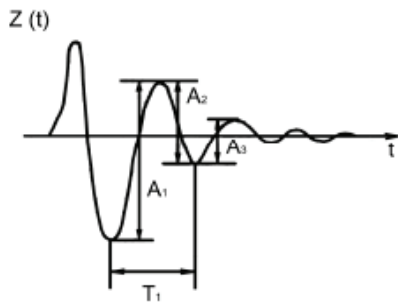
Cơ sở lý thuyết

Xét mô hình dao động phẳng ô tô khách 2 cầu có bộ phận giảm chấn (hình 2) [4].



Hình 2. Mô hình phẳng ô tô khách hai cầu.

Việc xác định hệ số cản giảm chấn được thực hiện gián tiếp thông qua xác định hệ số dập tắt dao động thân xe (Quy chuẩn QCVN09:2015/BGTVT) [5] như sau (hình 3).



Hình 3. Đường cong dao động tắt dần thân xe.

Mức độ tắt dần dao động trên cầu thứ i : $D_i = \frac{A_{i1}}{A_{i2}}$

Trong đó: A_{i1} : Khoảng cách hai đỉnh 2 và 3; A_{i2} : Khoảng cách hai đỉnh 3 và 4.

Hệ số tắt dần ψ_i của dao động thân xe tại cầu thứ i :

$$\psi_i = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{\pi^2}{\ln^2 D_i}}} \quad (1)$$

$$\text{Mặt khác: } \psi_i = \frac{K_i}{2\sqrt{C_i M_i}} \quad (2)$$

Trong đó: K_i : Hệ số cản giảm chấn tại cầu thứ i (Ns/m); C_i : Độ cứng hệ thống treo tại cầu thứ i (N/m); M_i : Khối lượng phần được treo phân bố cầu thứ i .

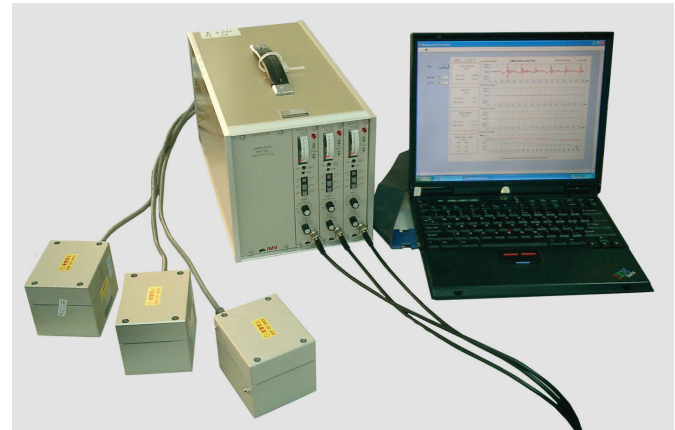
Bỏ qua ma sát khô của nhíp, từ (1) và (2) suy ra hệ số cản giảm chấn tại cầu thứ i :

$$K_i = 2\psi_i \sqrt{C_i M_i} \quad (3)$$

Thí nghiệm

Thông số thí nghiệm: Tiến hành thí nghiệm minh họa xác định hệ số cản giảm chấn xe ô tô khách 29 chỗ Hyundai County HD 29E3.

Thiết bị thí nghiệm: Để xác định được hệ số cản giảm chấn, ta sử dụng thiết bị đo dao động chuyên dụng (hình 4).



Hình 4. Thiết bị đo dao động Servo Type Vibration VM 5112.

Đây là thiết bị đo ghi và vẽ đồ thị dao động cũng như cho phép xử lý, lấy số liệu trực tiếp trên đồ thị dao động. Các thông số chủ yếu của thiết bị gồm: Thiết bị đo VM - 5112. IMV (dải đo: 0-100 Hz); bộ cảm biến gia tốc VP-5112; phần mềm xử lý tín hiệu VIB 3D; phạm vi đo: 0-100 Hz; dải đo gia tốc: 0,1-1.000 cm/s²; nhiệt độ làm việc: 0-50°C; số kênh đo: 3 kênh; tiêu chuẩn đáp ứng: ISO 8041; ISO 2631; QCVN 09:2015/BGTVT [5]. Ngoài ra, còn sử dụng các thiết bị phụ trợ cho thí nghiệm, gồm tải thay thế; bục tạo dao động; đồng hồ đo nhiệt độ, độ ẩm; đồng hồ đo áp suất lốp.

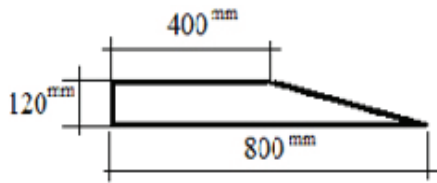
Điều kiện thí nghiệm: Nhiệt độ: 27°C; độ ẩm tương đối: 80%.

Quy trình thí nghiệm [6]: Tiến hành đo nhiều lần theo quy trình sau:

+ Bước 1: Tạo thế năng cho xe (xe nổ máy, chạy lên bục tạo dao động - hình 5).

+ Bước 2: Tắt máy, đưa tay số về vị trí trung gian (tay số 0).

+ Bước 3: Khởi động bộ thiết bị đo dao động.



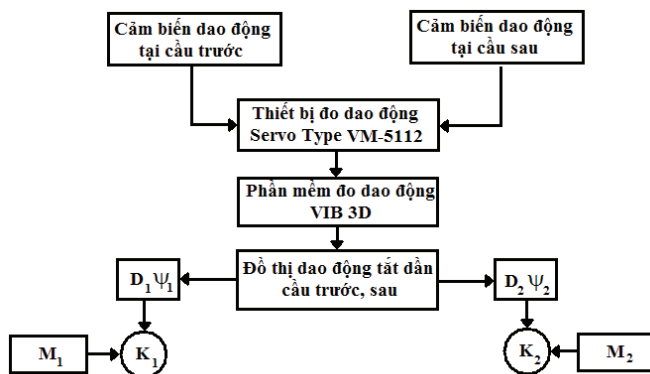
Hình 5. Bục tạo dao động.



Sàn xe tại vị trí cầu trước.

Sàn xe tại vị trí cầu sau.

Hình 6. Vị trí lắp cảm biến trên sàn xe.



Hình 7. Sơ đồ đo.



Thí nghiệm xác định hệ số cản giảm chấn bằng phương pháp đo gián tiếp.

- + Bước 4: Chặt tải, kiểm tra áp suất lốp xe.
- + Bước 5: Gắn cảm biến lên sàn xe (hình 6).
- + Bước 6: Đặt thời gian đo cho máy (3 giây).
- + Bước 7: Đẩy cho xe rời bục.
- + Bước 8: Tính toán hệ số D trên đồ thị.
- + Bước 9: Cân trọng lượng phần được treo của xe.
- + Bước 10: Tính hệ số tắt dần dao động thân xe (theo QCVN 09:2015/BGVT) [5] .
- + Bước 11: Tính hệ số cản giảm chấn cầu trước và cầu sau.

Sơ đồ đo được giới thiệu trên hình 7.

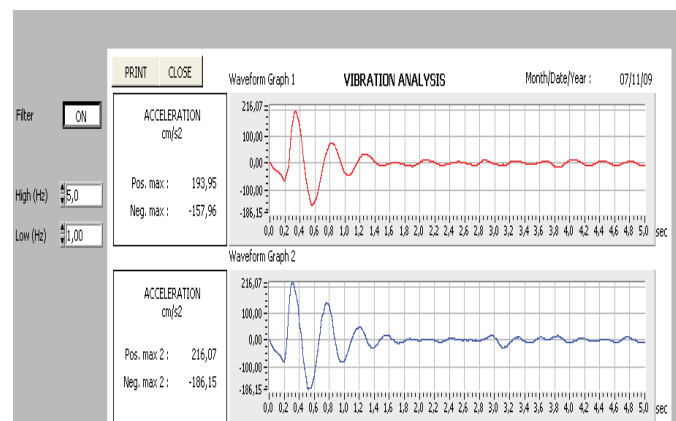
Kết quả thí nghiệm

Khối lượng phần được treo ô tô và độ cứng nhíp (bảng 1).

Bảng 1. Khối lượng phần được treo và độ cứng nhíp.

Khối lượng được treo		Độ cứng nhíp	
Cầu trước (kg)	Cầu sau (kg)	Trước (N/m)	Sau (N/m)
2240	3154,1	193844	177007

Hệ số tắt dần dao động thân xe (hình 8).



Hình 8. Đồ thị tắt dần dao động thân xe.

Kết quả xử lý bằng lý thuyết xác suất thống kê (bảng 2).

Bảng 2. Kết quả thống kê hệ số tắt dần dao động thân xe.

Giá trị ψ	Kỳ vọng	Phương sai	Độ lệch chuẩn	Kết luận
Cầu trước	0,13123	9,24E-07	0,00096	0,1312
Cầu sau	0,14667	1,77E-06	0,001331	0,1467

Tính theo công thức (3) có thể suy ra:

- Hệ số cản giảm chấn cầu trước: $K_1 = 7733$ (Ns/m).

- Hệ số cản giảm chấn cầu sau: $K_2 = 9804$ (Ns/m).

Kết luận

Việc xác định được hệ số cản giảm chấn rất có ý nghĩa trong nghiên cứu lý thuyết cũng như thực nghiệm về dao động ô tô khách ở Việt Nam. Các kết quả có được trong thí nghiệm với sai số nhỏ và được thực hiện nhiều lần cho kết quả thống kê tin cậy.

Phương pháp xác định hệ số cản giảm chấn gián tiếp sử dụng các thiết bị sẵn có, giá thành hợp lý, rất thích hợp cho các viện nghiên cứu, các trường đại học trong quá trình nghiên cứu về dao động, êm dịu chuyển động ô tô và phát triển các sản phẩm mới của các doanh nghiệp sản xuất lắp ráp xe ô tô.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] P.B. Ротенберг (1972), *Годвеска Автомобиля*, Москва, Машиностроения.
- [2] M.J. Griffin (1996), *Handbook of human vibration*, Elsevier Academic Press.
- [3] Nguyễn Văn Khang (2001), *Dao động kỹ thuật*, NXB Khoa học và kỹ thuật, Hà Nội.
- [4] Nguyễn Hữu Cẩn, Dư Quốc Thịnh, Lê Thị Vàng (2007), *Lý thuyết ô tô - máy kéo*, NXB Khoa học và kỹ thuật, Hà Nội.
- [5] QCVN 09:2015/BGV (2015), *Hệ thống treo của ô tô - Phương pháp xác định tần số dao động riêng và hệ số tắt dần*.
- [6] Cao Trọng Hiền, Nguyễn Văn Bang, Trịnh Chí Thiện (1995), *Thí nghiệm ô tô*, Trường Đại học Giao thông vận tải.

Nghiên cứu chế tạo và khảo sát các tính chất của blend EPDM/ENR50 liên kết ngang bằng nhựa phenolic

Lê Minh Tân, Võ Hữu Thảo*

Khoa Công nghệ vật liệu, Trường Đại học Bách khoa, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh

Ngày nhận bài 6/11/2017; ngày chuyển phân biên 10/11/2017; ngày nhận phân biên 19/12/2017; ngày chấp nhận đăng 29/12/2017

Tóm tắt:

Cao su ethylene propylene diene monome (EPDM) được trộn với cao su thiên nhiên epoxy hóa có hàm lượng epoxy hóa 50% theo tỷ lệ mol (ENR50) với sự hiện diện của nhựa phenolic ở các tỷ lệ trộn hợp khác nhau. Phân tích nhiệt (DSC, TGA), đặc tính lưu biến, tính chất cơ lý và kháng trương trong dung môi của các blend EPDM/ENR50 đã được xác định. Kết quả cho thấy, blend EPDM/ENR50 cho tính chất cơ lý tốt ở tỷ lệ 60/40. Tăng tỷ lệ ENR50 làm tăng độ trương của blend trong methyl ethyl ketone và làm giảm biến dạng dư sau nén. Độ trương của blend trong Fuel A và Fuel B tăng khi tỷ lệ EPDM tăng.

Từ khóa: Blend EPDM/ENR, cao su thiên nhiên epoxy hóa, ethylene propylene diene monome, nhựa phenolic, tính chất nhiệt.

Chỉ số phân loại: 2.5

Preparation and properties of EPDM/ENR50 blends crosslinked with phenolic resin

Minh Tan Le, Huu Thao Vo*

Faculty of Materials Technology, HCMUT, VNU - HCM

Received 6 November; accepted 29 December 2017

Abstract:

Ethylene propylene diene monomer rubber (EPDM) was blended with 50% epoxidized natural rubber (ENR50) in the presence of phenolic resin at various blend ratios. The thermal analysis (DSC, TGA), rheological characteristics, mechanical properties, and swelling behavior of the EPDM/ENR50 blends were determined. The results showed that the EPDM/ENR50 blends gave good mechanical properties at the ratio of 60/40. Increasing the amount of ENR50 made the swelling degree of the blends in methyl ethyl ketone increased and the compression set decreased. The degree of swelling in Fuel A and Fuel B increased by increasing the amount of EPDM.

Keywords: EPDM/ENR blend, epoxidized natural rubber, ethylene propylene diene monomer rubber, phenolic resin, thermal property.

Classification number: 2.5

Mở đầu

Trong những năm gần đây, cao su thiên nhiên (NR) đã được nghiên cứu cho một loạt các ứng dụng nhờ độ bền, tính kháng môi, khả năng hồi phục vượt trội [1]. Tuy nhiên, NR kháng kém các tác nhân gây lão hóa như oxy, ozone và nhiệt nên không phù hợp trong một số trường hợp. Ngược lại, cao su ethylene propylene diene monome (EPDM) với mạch chính bão hòa có thể kháng oxy hóa, chịu thời tiết và hóa chất tốt. Cả hai loại cao su trên đều có mạch hydrocarbon không phân cực nên không bền trong môi trường dầu mỡ và các dung môi không phân cực [2, 3]. Cao su thiên nhiên epoxy hóa (ENR) là một loại biến tính từ NR với các nối đôi đã được chuyển đổi một phần thành nhóm epoxy, các nhóm epoxy này phân bố ngẫu nhiên trên sườn isoprene. Nhờ có các nhóm epoxy trên mạch nên ENR trở nên phân cực và cải thiện khả năng chịu dầu so với NR [1, 4]. Trong một số ứng dụng, sản phẩm yêu cầu có độ hồi phục, chịu cả dung môi phân cực và không phân cực thì việc trộn hợp EPDM và ENR

*Tác giả liên hệ: Email: vohuu@hcmut.edu.vn

là phương án cần nghĩ đến. Tuy nhiên, do bản chất phân cực khác nhau nên việc trộn hợp hai loại cao su trên là rất khó bởi sự tương tác tại các liên diện kém. Phenolic đã được nghiên cứu như là một chất lưu hóa cho các loại cao su. Trong một số nghiên cứu gần đây, nhựa phenolic đóng vai trò như một chất tương hợp nhằm tăng sự tương tác tại liên diện của blend cao su nhiệt dẻo trên nền NR và EPDM như: NR/HDPE [5, 6], NR/LDPE [7, 8], EPDM/PP [9].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tập trung khảo sát ảnh hưởng của nhựa phenolic với vai trò là chất tạo nối ngang trong cao su EPDM và trong cao su thiên nhiên epoxy hóa 50% (ENR50) cũng như trong blend EPDM/ENR50. Các tính chất nhiệt, đặc tính lưu biến, cơ tính và hệ số trương trong dung môi của blend cũng được khảo sát.

Thực nghiệm

Vật liệu

Cao su EPDM có hàm lượng ethylidene norbornene dien (ENB) 4,6%, độ nhớt Mooney (M_L 1+4/125°C) 61, hàm lượng ethylene 65%, được cung cấp bởi Mitsui EPT, Nhật Bản. Cao su ENR50 có độ nhớt Mooney (M_L 1+4/100°C) 81,2, được cung cấp bởi San-Thap International Co., Ltd, Thái Lan. Nhựa phenolic resole, mã thương mại Tackirol 201, được cung cấp bởi Taoka Chemical Co., Ltd, Nhật Bản.

Chế tạo mẫu

Mẫu trộn hợp theo thành phần ở bảng 1 được thực hiện trên máy cán hai trục có đường kính ngoài 170 mm,

chiều dài 400 mm và lưu hóa trên máy ép thủy lực ở nhiệt độ 170°C, với lực ép 100 kgf/cm².

Phân tích nhiệt

Nhiệt lượng vi sai quét (DSC) được thực hiện trên máy TA-Q200 (New Castle, Delaware, Mỹ), tốc độ gia nhiệt 10°C/phút trong môi trường khí Nitơ. Phần trăm kết tinh của EPDM (X_{EPDM}) trong blend được tính theo công thức [10]:

$$X_{EPDM} (\%) = \frac{\Delta H_m}{W_{EPDM} \cdot \Delta H_{m,ref}} \quad (1)$$

ΔH_m = Enthalpy nóng chảy của blend (J/g); W_{EPDM} = Tỷ lệ EPDM trong blend; $\Delta H_{m,ref}$ = Enthalpy nóng chảy của EPDM 100% kết tinh = -290 J/g [10].

Nhiệt trọng lượng (TGA) được thực hiện trên máy TA-Q200 (New Castle, Delaware, Mỹ), tốc độ gia nhiệt 10°C/phút trong môi trường khí Nitơ.

Đặc tính lưu biến

Độ nhớt Mooney của hỗn hợp được thực hiện trên máy GOTECH GT-7080S2, rotor lớn (L) theo phương pháp ASTM D1646. Thời gian bắt đầu lưu hóa (t_{s1}), moment xoắn cực tiểu (M_{min}), moment xoắn cực đại (M_{max}) và thời gian lưu hóa tối ưu (t_{c90}) được xác định trên máy lưu hóa đĩa dao động MDR GOTECH M2000 theo phương pháp ASTM D5289.

Tính chất cơ lý

Độ bền kéo khi đứt (Ts), Modul 100% (M100) và độ giãn dài khi đứt (E%) được xác định trên máy thử kéo GOTECH AI-3000 theo phương pháp ASTM D412. Biến dạng dư sau khi nén (%) và độ cứng được xác định

theo phương pháp ASTM D395 và JIS K6253.

Hệ số trương

Hệ số trương trong chất lỏng được xác định theo phương pháp ASTM D471 theo công thức:

$$\alpha = [(m' - m_0)/m_0]/d \quad (2)$$

Trong đó, α là hệ số trương (thể tích trương trên 1 g mẫu), cm³/g; m_0 là khối lượng mẫu ban đầu, g; m' là khối lượng mẫu sau khi ngâm, g; d là khối lượng riêng của dung môi ngâm, g/cm³.

Kết quả và thảo luận

Phân tích nhiệt

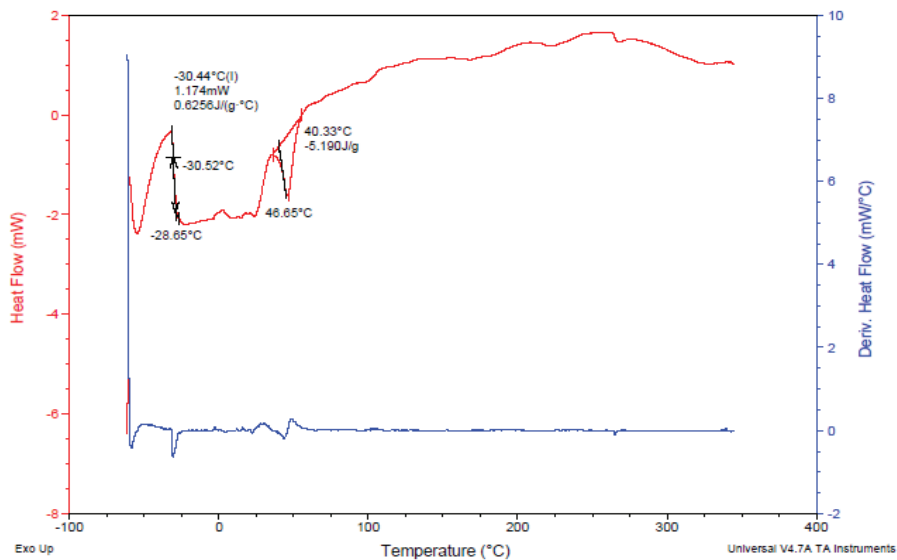
Hình 1, 2 và 3 mô tả các đường cong DSC của EPDM, blend EPDM/ENR50 60/40 và ENR50 đã phản ứng với nhựa phenolic, ở hàm lượng 8 phr. Từ các đường cong DSC này, các nhiệt độ chuyển thủy tinh T_g , nhiệt độ chảy T_m và hàm lượng kết tinh X_c của EPDM của các blend được xác định (bảng 2).

T_g của blend 60/40 nằm trong khoảng giữa hai nhiệt độ T_g của hai polyme thành phần nhưng lệch về phía T_g của EPDM. Kết quả DSC của EPDM-phenolic cho thấy có xảy ra quá trình nóng chảy ở nhiệt độ 40,33°C với $\Delta H_m = -5,190$ J/g tương ứng với hàm lượng kết tinh của EPDM trong mẫu là 1,79%. Với DSC của blend 60/40, có xảy ra quá trình nóng chảy ở nhiệt độ 47,42°C với $\Delta H_m = -0,813$ J/g tương ứng với hàm lượng kết tinh của EPDM trong blend là 0,47%. Trong khi đó, dữ liệu DSC cho thấy với ENR50-phenolic, không diễn ra quá trình nóng chảy.

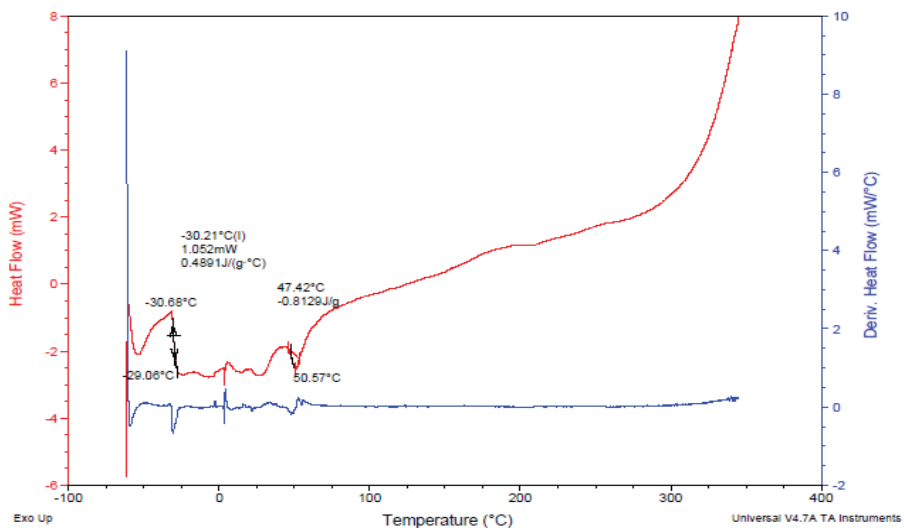
So sánh dữ liệu DSC của EPDM [11] và ENR50 [10] chưa lưu hóa với EPDM-phenolic và ENR50-phenolic cho thấy khi tạo liên kết ngang với phenolic, T_g của EPDM tăng nhưng T_g của ENR50 lại giảm. Phenolic tạo liên kết ngang với EPDM làm phá vỡ sự sắp xếp và linh động của các phân

Bảng 1. Thành phần của blend EPDM/ENR50 ở các tỷ lệ khác nhau.

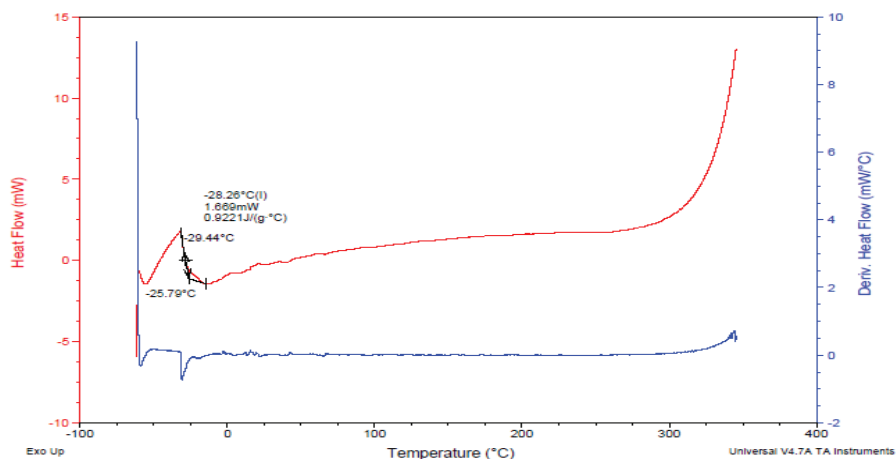
Blend	100/0	80/20	60/40	40/60	20/80	0/100
EPDM	100	80	60	40	20	0
ENR50	0	20	40	60	80	100
Phenolic	8	8	8	8	8	8



Hình 1. Đường cong DSC của EPDM phản ứng với phenolic.



Hình 2. Đường cong DSC của blend EPDM/ENR50 60/40 phản ứng với phenolic.



Hình 3. Đường cong DSC của ENR50 phản ứng với phenolic.

từ polyme [3], dẫn đến tăng Tg. Trong khi đó Tg của ENR tăng khi hàm lượng nhóm epoxy tăng do sự cộng kênh của nhóm epoxy hóa làm giảm sự linh động của các phân đoạn đã biến tính, với mỗi 1% epoxy hóa, Tg tăng khoảng 1°C [12]. Tuy nhiên, khi ENR tạo liên kết ngang với phenolic, các nhóm epoxy mở vòng và tạo liên kết C-O-C với phenolic [13], do đó làm giảm hàm lượng nhóm epoxy của cao su, dẫn đến giảm Tg.

Bảng 2. Dữ liệu DSC của EPDM, ENR50 và blend EPDM/ENR50 60/40 phản ứng với phenolic ở hàm lượng 8 phr.

Mẫu	T _g (°C)	T _m (°C)	Xc (%)
EPDM	- 30,44	40,33	1,79
ENR50	- 28,26	–	–
EPDM/ENR50	- 30,21	47,42	0,47

Bảng 3 cho dữ liệu TGA của các mẫu đã phản ứng với phenolic ở hàm lượng 8 phr.

Bảng 3. Dữ liệu TGA của EPDM, blend EPDM/ENR50 60/40 và ENR50 phản ứng với phenolic ở hàm lượng 8 phr.

Mẫu	T _o (°C)	T _{max1} (°C)	T _{max2} (°C)	T _{max3} (°C)	T _i (°C)
EPDM	480,35		507,48		525,24
EPDM/ENR50	403,39	444,46	495,33	506,60	524,28
ENR50	386,60		432,31		471,75

T_o: nhiệt độ bắt đầu phân hủy; T_{max}: nhiệt độ đỉnh phân hủy; T_i: nhiệt độ kết thúc phân hủy.

Nhiệt độ bắt đầu phân hủy (T_o) của EPDM-phenolic, blend 60/40 và ENR50-phenolic lần lượt là 480,35, 403,39 và 386,60°C. Nhiệt độ phân hủy hoàn toàn (T_i) của EPDM-phenolic, blend 60/40 và ENR50-phenolic lần lượt là 525,24, 524,28 và 471,75°C. Dữ liệu TGA của blend 60/40 cho 3 nhiệt độ đỉnh phân hủy (T_{max}) ở 444,46, 495,33 và 506,60. Điều này chứng tỏ trong blend 60/40 có sự xuất hiện

của 3 loại cấu trúc ENR50-phenolic, EPDM-phenolic-ENR50 và EPDM-phenolic tương ứng với 3 $T_{\max}$ trên.

Có thể thấy, độ bền nhiệt của ENR50 được cải thiện rõ rệt khi được trộn hợp cùng EPDM với chất tạo liên kết ngang phenolic trong blend 60/40.

Đặc tính lưu biến

Các đặc tính lưu biến của các blend EPDM/ENR50 với tác nhân liên kết ngang phenolic được trình bày trong bảng 4, cho độ nhớt Mooney ở 100°C và tính chất lưu hóa ở 170°C.

Ở nhiệt độ cao, phenolic và ENR50 với độ nhớt thấp đã làm giảm độ nhớt Mooney và $M_{\min}$ của blend EPDM/ENR50. Vì vậy, độ nhớt Mooney và $M_{\min}$ của blend giảm khi tỷ lệ ENR50 tăng.

Cơ chế phản ứng giữa ENR và phenolic [13] cho thấy phenolic tạo liên kết ngang trong ENR bằng liên kết C-O-C giữa nhóm methylol và nhóm epoxy. Trong khi đó, cơ chế phản ứng giữa EPDM và phenolic [3] cho thấy phenolic tạo liên kết ngang trong EPDM chủ yếu bằng cách tạo cấu trúc vòng Chroman tại Dien ENB. ENR50 với 50% epoxy hóa có khả năng phản ứng với phenolic cao hơn so với EPDM, $M_{\max}$ tăng khi tỷ lệ ENR50 trong blend tăng dần.

T_{s1} của ENR50 thấp (ngắn) hơn nhiều so với EPDM. Trong khi đó, kết quả cho thấy t_{s1} của các blend EPDM/ENR50 càng thấp (ngắn) hơn nữa so với ENR50. Điều này có thể được giải thích do trong blend EPDM/ENR50, các phenolic ban đầu, với bản chất phân cực, có xu hướng nằm bên pha ENR50 nhiều hơn so với pha EPDM. Vì vậy, hàm lượng phenolic trên ENR50 trong blend trở nên cao hơn so với trên mẫu ENR50 (không có EPDM) và làm tăng

Bảng 4. Đặc tính lưu biến của blend EPDM/ENR50 ở các tỷ lệ khác nhau.

Blend	100/0	80/20	60/40	40/60	20/80	0/100
Tính chất lưu biến ở 170°C						
$M_{\min}$, lb-in	2,91	2,84	2,49	2,33	2,20	2,11
$M_{\max}$, lb-in	13,31	13,62	14,11	14,78	15,27	19,94
t_{s1} , phút:giây	8:31	1:43	1:28	1:34	1:42	2:00
Độ nhớt Mooney ở 100°C						
ML (1+4)	42,4	31,8	25,9	22,8	22,1	21,9

Bảng 5. Tính chất cơ lý của blend EPDM/ENR50 ở các tỷ lệ khác nhau.

Blend	100/0	80/20	60/40	40/60	20/80	0/100
Tính chất cơ lý						
Độ bền kéo đứt, MPa	3,12	5,31	6,35	3,11	1,44	0,78
Modul 100%, MPa	0,77	0,76	0,76	0,69	0,57	0,40
Độ giãn dài khi đứt, %	536	464	451	400	299	208
Độ cứng, Shore A	55	52	50	43	37	29
Biến dạng dư sau nén, %	31,96	27,59	24,75	20,00	17,31	5,69

khả năng phản ứng giữa phenolic và ENR50, dẫn đến t_{s1} trong blend thấp (ngắn) hơn.

Tính chất cơ lý

Ts, M_{100} , E% và độ cứng của EPDM khi lưu hóa bởi phenolic có giá trị cao hơn ENR50 (bảng 5) mặc dù $M_{\max}$ của ENR50-phenolic cao hơn EPDM-phenolic như đã phân tích trên. Có thể do phenolic chủ yếu tạo cầu nối ngang với Dien ENB trên mạch nhánh của EPDM, nên không làm phá vỡ cấu trúc bán kết tinh của EPDM. Vì vậy, EPDM vẫn có thể duy trì độ bền kéo đứt và độ giãn dài khi bị kéo giãn. Điều này có thể thấy được trên kết quả phân tích nhiệt DSC của EPDM khi lưu hóa bởi phenolic với hàm lượng kết tinh của EPDM trong blend là 1,79% (hình 1). Với ENR50, hàm lượng nhóm epoxy hóa 50%, phản ứng giữa phenolic và ENR50 chủ yếu là liên kết C-O-C giữa nhóm methylol và nhóm epoxy đã phá vỡ cấu trúc bán kết tinh của chuỗi cis-1,4 polyisoprene khi bị

kéo giãn, do đó làm giảm tính chất cơ lý của cao su.

Ts của blend tăng khi tỷ lệ ENR50 tăng từ 0 đến 40%, sau đó lại giảm khi tỷ lệ ENR50 tăng từ 60 đến 100%. Ở các blend có tỷ lệ ENR50 cao, blend với pha nền là ENR50 có tính chất cơ lý thấp đã làm giảm tính chất cơ lý của EPDM. Blend 60/40 cho tính chất cơ lý tối ưu nhất so với các tỷ lệ còn lại chứng tỏ ở tỷ lệ này, blend cho khả năng tương hợp tốt nhất.

ENR50 với các mắt xích isoprene trên phân tử cho khả năng hồi phục sau biến dạng tốt hơn so với EPDM. Kết quả làm giảm biến dạng dư sau nén khi tỷ lệ ENR50 tăng dần trong blend.

Hệ số trương

Bảng 6 cho hệ số trương (cm^3/g) của các blend EPDM/ENR50 ở nhiệt độ 30°C, sau 72 h trong Fuel A, Fuel B và MEK. Dễ dàng nhận thấy hệ số trương trong Fuel A và Fuel B của blend giảm dần khi tỷ lệ ENR50 tăng

Bảng 6. Hệ số trương của blend EPDM/ENR50 ở các tỷ lệ khác nhau.

Blend	100/0	80/20	60/40	40/60	20/80	0/100
Hệ số trương sau 72h						
Trong Fuel A, cm ³ /g	4,50	2,74	2,23	1,57	0,85	0,37
Trong Fuel B, cm ³ /g	7,17	5,74	4,81	4,21	3,64	2,77
Trong MEK, cm ³ /g	0,21	0,51	1,04	2,49	3,11	3,56

Fuel A (ASTM): iso-octane; Fuel B (ASTM): iso-octane/toluene = 70/30 (tỷ lệ thể tích); MEK: methyl ethyl ketone.

dẫn trong khi hệ số trương của blend trong MEK tăng dần khi tỷ lệ ENR50 tăng dần. Cùng một tỷ lệ EPDM/ENR50, hệ số trương của blend trong Fuel A thấp hơn so với Fuel B.

EPDM với mạch chính là chuỗi hydrocacbon không phân cực nên không bị trương trong các loại dung môi phân cực, đặc biệt là dung môi phân cực mạnh như MEK.

Ngược lại EPDM bị trương mạnh trong dung môi không phân cực như iso-octane. ENR50 có cấu trúc phân cực mạnh, cho khả năng chịu trong môi trường dung môi không phân cực như iso-octane nhưng bị trương trong dung môi phân cực như MEK.

Toluene là một loại dung môi có vòng thơm, có khả năng làm trương cả cao su phân cực và không phân cực. Do đó, hệ số trương của các blend trong Fuel B lại cao hơn trong Fuel A.

Kết luận

Tính chất của blend cao su EPDM và ENR50 với tác nhân liên kết ngang

phenolic đã được khảo sát. Kết quả cho thấy: Tăng tỷ lệ ENR50 trong blend làm giảm độ nhớt Mooney và M_{mip} , trong khi làm tăng M_{max} . Các tính chất cơ lý của blend EPDM/ENR50 đạt giá trị tối ưu ở tỷ lệ 60/40. ENR50 giúp cải thiện khả năng phục hồi sau khi nén và độ kháng trương trong Fuel A, Fuel B, trong khi EPDM giúp cải thiện độ bền nhiệt và độ kháng trương trong MEK của blend.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] C.K.L Davies, S.V. Wolfe, I.R. Gelling, A.G. Thomas (1983), "Strain crystallization random copolymers produced by epoxidation of cis-1,4-polyisoprene", *Polymer*, **24**, pp.107-113.
- [2] Morton, Maurice (1987), *Rubber Technology*, Van Nostrand Reinhold, New York, 638p.
- [3] M.V. Duin (2002), "Chemistry of EPDM Cross-linking", *Elastomer and Plastic*, **55(4)**, pp.150-154.
- [4] C.S.L Baker, I.R. Gelling, R. Newell (1985), "Epoxidized natural rubber", *Rubber Chem. Technol.*, **58**, pp.67-85.
- [5] C. Nakason, K. Nuansomsri, A. Kaesaman, S. Kiatkamjornwong (2006), "Dynamic vulcanization of natural rubber/

high-density polyethylene blends: effect of compatibilization, blend ratio and curing system", *Polymer Testing*, **25**, pp.782-796.

[6] W. Pechurai, K. Sahakaro, C. Nakason (2009), "Influence of phenolic curative on crosslink density and other related properties of dynamically cured NR/HDPE blends", *Journal of Applied Polymer Science*, **113**, pp.1232-1240.

[7] C.S. Upatham, S. Punnachaiya (2007), "Radiation Cross-Linking of small Electrical Wire Insulator Fabricated from NR/LDPE blends", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **265**, pp.109-113

[8] C. Qin, J. Yin, and B. Huang (1990), "Mechanical properties, structure, and morphology of natural-rubber/low-density polyethylene blends prepared by different processing methods", *Rubber Chemistry and Technology*, **63(1)**, pp.77-91.

[9] K. Naskar (2007), "Thermoplastic elastomers based on PP/EPDM blends by dynamic vulcanization", *Rubber Chemistry and Technology*, **80(3)**, pp.504-519.

[10] M. Bijarimi, S. Ahmad, R. Rasid (2014), "Mechanical, Thermal and Morphological Properties of Poly(Lactic Acid)/Epoxidized Natural Rubber Blends", *Journal of Elastomer and Plastics*, **46(4)**, pp.338-354.

[11] K.N. Pandey, D.K. Setua, G.N. Mathur (2005), "Determination of the compatibility of NBR-EPDM blends by an ultrasonic technique, modulated DSC, dynamic mechanical analysis, and atomic force microscopy", *Polymer Engineering & Science*, **45**, pp.1265-1276.

[12] D.R. Burfield, K.L. Lim, K.S. Law (1984), "Epoxidation of natural rubber lattices", *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, pp.1661-1673.

[13] K. Sasdipan, A. Kaesaman, C. Nakason (2014), "Recyclability of novel dynamically cured copolyester/epoxidized natural rubber blends", *J. Mater. Cycles Waste Manag.*, **18**, pp.156-167.

Phân tích thực nghiệm và mô hình số ứng xử cơ học của dầm gỗ liên hợp hiện đại

Trần Văn Đăng^{1*}, Trần Đồng²

¹Khoa Công trình, Trường Đại học Thủy lợi

²Khoa Cầu đường, Trường Đại học Xây dựng

Ngày nhận bài 11/9/2017; ngày chuyển phản biện 18/9/2017; ngày nhận phản biện 26/10/2017; ngày chấp nhận đăng 31/10/2017

Tóm tắt:

Dầm gỗ liên hợp hiện đại là một trong các giải pháp kết cấu sử dụng vật liệu xanh. Trong bài báo này, nhóm tác giả giới thiệu các kết quả nghiên cứu thực nghiệm mới nhất về dầm liên hợp 2 phiến và 3 phiến, chế tạo từ gỗ dẻ gai, được thực hiện tại Viện LERMAB, Pháp. Bên cạnh việc phân tích ứng xử cơ học thực nghiệm của loại kết cấu này, các tác giả còn thực hiện nghiên cứu về mô hình số phần tử hữu hạn nhằm mô tả ứng xử cơ học của dầm liên hợp. Mô hình số được đưa ra giúp dự báo chính xác về chỉ số sức kháng uốn và dạng phá hoại của dầm.

Từ khóa: Dầm gỗ liên hợp, gỗ dẻ gai, mật độ rỗng, phương pháp phần tử hữu hạn, tiêu chuẩn châu Âu.

Chỉ số phân loại: 2.5

Experimental analysis and numerical behavior of innovative glued laminated timber beams

Van Dang Tran^{1*}, Dong Tran²

¹Civil Engineering Faculty, Water Resources University

²Faculty of Bridge and Road Engineering, National University of Civil Engineering

Received 11 September 2017; accepted 31 October 2017

Abstract:

The innovative glued laminated timber beam is one of the structural solutions using green materials. In this paper, we present the latest experimental results on two-layer and three-layer glued laminated timber beams made of beech wood. The experiments were realized at the LERMAB Institute, France. Experimental analysis of the mechanical behavior of beams was also presented. A study of the finite element model was performed in parallel and succeeded in describing the mechanical behavior of the glued laminated timber beams. The numerical model could can predict precisely the bending resistance and the failure mode of beams.

Keywords: Beech, European standard, finger-joint, finite element method, glued laminated timber beam.

Classification number: 2.5

Giới thiệu chung

Trên thế giới, dầm gỗ liên hợp hiện đại (Glued Laminated Timber - GLT hay Glulam) đang được ứng dụng rộng rãi trong lĩnh vực xây dựng công trình. Loại kết cấu này là một trong những giải pháp sử dụng vật liệu xanh, có tính hiệu quả cao nhờ những ưu điểm về khả năng chịu lực vượt trội so với gỗ thịt, có kích thước lớn và khả năng vượt nhịp lớn, tính ổn định cao, lại thân thiện với môi trường.

Dầm gỗ liên hợp GLT được chế tạo từ nhiều phiến dầm có kích thước nhỏ, được liên kết đối đầu với nhau bằng liên kết mật độ rỗng (finger-joint), tạo ra các phiến dầm dài hơn, các phiến dầm này lại được dán với nhau bằng keo để tạo ra dầm GLT mong muốn. Chiều dài dầm GLT có thể đạt tới 60 m, chiều cao đạt 2,5 m và chiều rộng bằng 1/10 chiều cao.

Hiện nay, có rất nhiều dự án nghiên cứu về loại kết cấu này để mở rộng khả năng ứng dụng của nó [1-11]. Tiêu chuẩn hiện hành của châu Âu EN 338 [12] mới chỉ phân loại dầm liên hợp từ các loại gỗ mềm (softwood). Do đó, các dữ liệu thiết kế cần được bổ sung đối với dầm liên hợp từ gỗ cứng (hardwood).

Trong nghiên cứu này, các dầm liên hợp từ gỗ dẻ gai, một loại gỗ cứng được thí nghiệm kiểm tra sức kháng uốn theo tiêu chuẩn EN 408 [13]. Song song với nghiên cứu thực nghiệm, việc nghiên cứu mô hình số bằng phương pháp phần tử hữu hạn cũng được chúng tôi thực hiện nhằm xây dựng một mô hình hoàn thiện, có khả năng dự báo ứng xử cơ học của dầm liên hợp (sức kháng uốn và dạng phá

*Tác giả liên hệ: Email: tranvandang@tlu.edu.vn

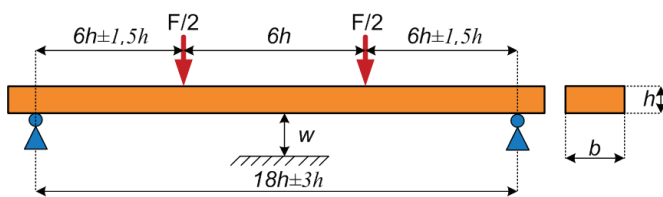
hoại của dầm). Trên cơ sở mô hình số được xây dựng, có thể xác định các chỉ số thiết kế của dầm mà không cần thực hiện các thí nghiệm tốn kém, mất thời gian, hỗ trợ đắc lực cho công tác thiết kế liên quan đến dầm gỗ liên hợp hiện đại.

Nội dung nghiên cứu

Nghiên cứu thực nghiệm

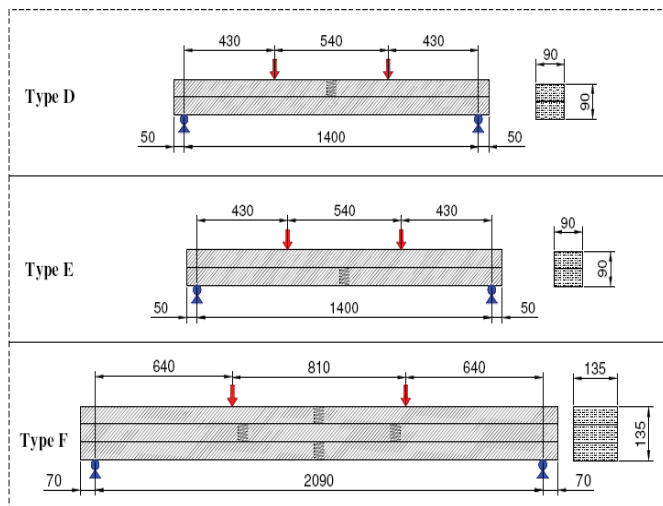
Phương pháp nghiên cứu thực nghiệm:

Để đánh giá khả năng làm việc của dầm liên hợp, thí nghiệm uốn 4 điểm theo tiêu chuẩn châu Âu EN 408 [13] đã được thực hiện (hình 1).



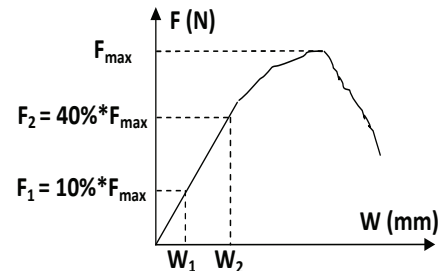
Hình 1. Sơ đồ bố trí thí nghiệm uốn 4 điểm theo tiêu chuẩn EN 408.

Nghiên cứu thực nghiệm được thực hiện tại Viện LERMAB, Pháp vào tháng 4/2017. Các dầm liên hợp 2 phiến và 3 phiến từ gỗ dễ gai, có liên kết mộng răng lược được chế tạo tại xưởng theo tiêu chuẩn về kích thước dầm EN 14080 [14] và tiêu chuẩn về các thông số sản xuất EN 385 [15]. Vị trí của mộng liên kết răng lược được thiết kế tại giữa nhịp, nhằm tạo ra trường hợp chịu tải bất lợi nhất cho dầm (hình 2). Mỗi kiểu dầm được chế tạo với số lượng là 10 dầm.



Hình 2. Kích thước dầm gỗ liên hợp được chế tạo (Type E: dầm 2 phiến; Type F: dầm 3 phiến).

Kết quả thí nghiệm thu được là một đường cong “Lực - chuyển vị giữa nhịp” của dầm (F-W) (hình 3). Từ đó cho phép xác định được mô đun đàn hồi MOE và sức kháng uốn MOR của dầm lần lượt theo công thức (1) và (2).



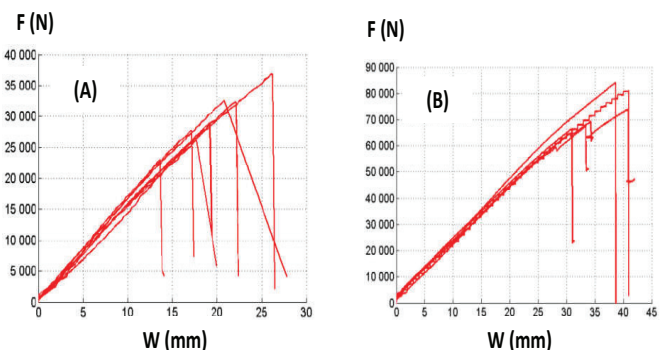
Hình 3. Dạng đường cong thực nghiệm Lực - chuyển vị giữa nhịp của dầm chịu uốn 4 điểm.

$$MOE = \frac{3aL^2 - 4a^3}{2bh^3 \left(2 \frac{w_2 - w_1}{F_2 - F_1} - \frac{6a}{5Gb h} \right)} \quad (1)$$

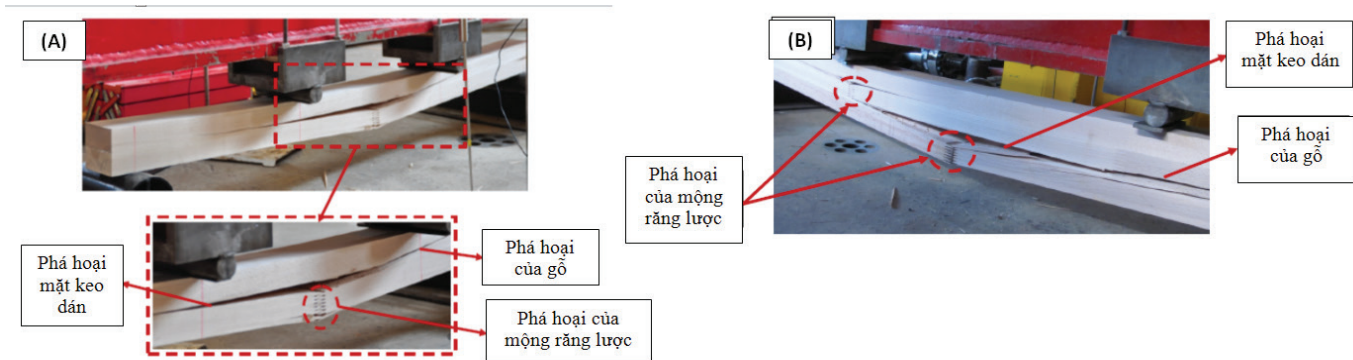
$$MOR = \frac{3aF_{max}}{bh^2} \quad (2)$$

Phân tích thực nghiệm ứng xử cơ học của dầm gỗ liên hợp:

Hình 4 thể hiện đường cong thực nghiệm “Lực - chuyển vị giữa nhịp” của dầm liên hợp 2 phiến và 3 phiến. Kết quả cho thấy, trong giai đoạn đầu chịu tải, dầm liên hợp tuân theo quy luật đàn hồi tuyến tính. Thêm đàn dẻo không xuất hiện đối với dầm 2 phiến và chỉ xuất hiện rất ít ở dầm 3 phiến. Khi đạt tới trạng thái chịu lực tới hạn, dầm bị phá hoại đột ngột. Điều đó được giải thích là do liên kết mộng răng lược được bố trí ở vị trí giữa dầm, nằm trong vùng chịu nén lớn nhất, do đó ứng xử tổng thể của dầm liên hợp được quyết định bởi ứng xử cục bộ của mộng răng lược (ứng xử cơ học đặc trưng của mộng răng lược là phá hoại giòn, đột ngột).



Hình 4. Đường cong thực nghiệm Lực - chuyển vị giữa nhịp của dầm: (A) Dầm 2 phiến; (B) Dầm 3 phiến.



Hình 5. Dạng phá hoại đặc trưng của dầm liên hợp: (A) Dầm 2 phiến; (B) Dầm 3 phiến.

Quan sát dạng phá hoại của dầm gỗ liên hợp, có thể thấy rằng, vết nứt phá hoại xuất hiện trước tiên tại vị trí mộng răng lược ở đáy dầm. Vết nứt phát triển đến mặt dán đầu tiên giữa 2 phiến dầm và tiếp tục phát triển dọc theo mặt dán, kéo theo việc phá hoại cục bộ trong dầm gỗ tại một số vị trí ở mặt dán (hình 5). Hiện tượng này giải thích sự tương đồng giữa ứng xử cơ học của keo dán và dầm liên hợp.

Sức kháng uốn của dầm liên hợp được tính toán và thể hiện trong bảng 1. Kết quả cho thấy, dầm liên hợp 3 phiến có sức kháng uốn lớn hơn đáng kể so với dầm 2 phiến. Ta có thể kết luận rằng, việc chế tạo dầm liên hợp từ nhiều phiến sẽ làm tăng sức chịu tải của dầm, do liên kết mộng răng lược được phân bố đều ở các vị trí khác nhau của dầm, giúp tránh tập trung ứng suất lớn tại vị trí răng lược, nơi yếu nhất của dầm.

Bảng 1. Kết quả sức kháng uốn MOR của dầm liên hợp.

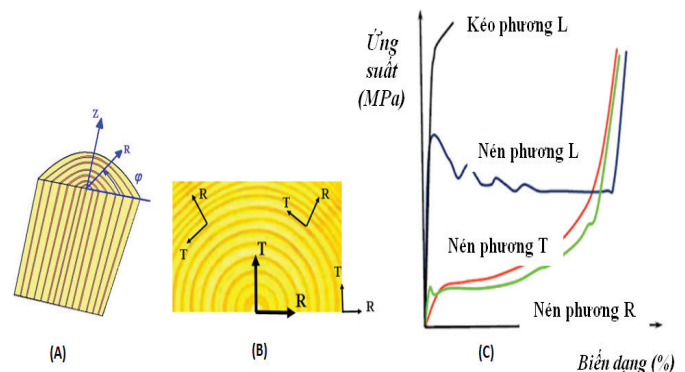
	Dầm 2 phiến	Dầm 3 phiến
Trung bình (Mpa)	52,42	59,36
Độ lệch chuẩn (Mpa)	8,16	6,4
Hệ số biến thiên (%)	16	11

Nghiên cứu bằng mô hình phần tử hữu hạn

Lựa chọn mô hình vật liệu:

Gỗ là vật liệu tự nhiên, trong mô hình lý tưởng gỗ được xem là vật liệu đồng nhất, làm việc đa phương, theo 3 phương chính: Phương dọc thớ $L(z)$, phương ngang thớ gồm phương tiếp tuyến T và phương bán kính R (hình 6 A, B).

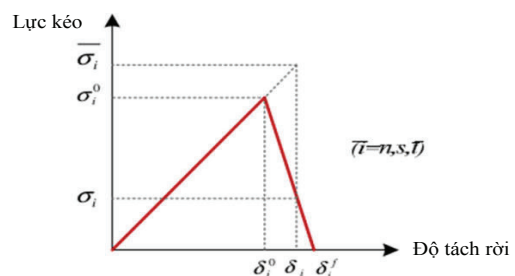
Ứng xử cơ học của gỗ theo các phương là rất khác nhau. Khi chịu kéo theo phương dọc thớ, gỗ bị phá hoại giòn. Ngược lại, khi chịu nén đường cong ứng suất - biến dạng xuất hiện một thềm dẻo sau điểm giới hạn bền (hình 6C). Tuy nhiên, cường độ của gỗ khi chịu kéo dọc thớ lớn hơn đáng kể so với khi chịu nén theo các phương khác nhau.



Hình 6. (A) Phương dọc thớ và phương bán kính; (B) Phương trục giao T và R; (C) Đường cong ứng suất biến dạng của gỗ chịu kéo nén theo các phương khác nhau.

Trong mô hình số, ứng xử cơ học của gỗ ở giai đoạn đàn hồi tuân theo định luật Hooke. Để mô tả giai đoạn đàn dẻo của gỗ khi chịu nén, chúng tôi sử dụng tiêu chuẩn bậc 2 của Hill [16], còn tiêu chuẩn Hoffman [17] được sử dụng để mô tả phá hoại giòn của gỗ khi chịu kéo.

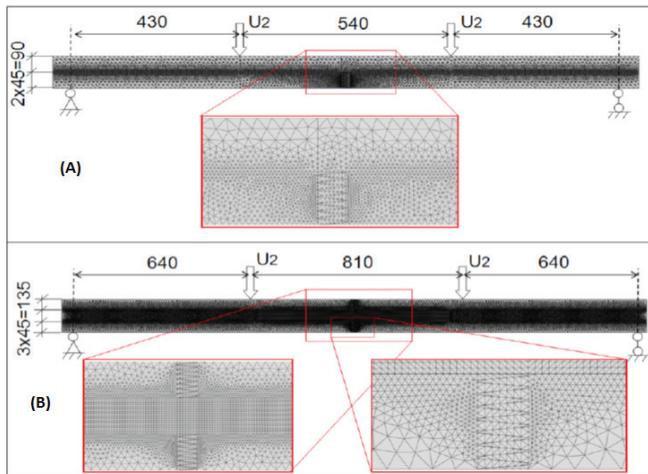
Ứng xử cơ học của liên kết keo dán phụ thuộc vào các đặc tính của vật liệu keo sử dụng. Trong mô hình số, quy luật kéo - tách rời (traction - separation) [18] được áp dụng để mô tả sự làm việc của liên kết keo dán, theo đó kết cấu được giả thiết làm việc đàn hồi tuyến tính trong giai đoạn đầu cho đến khi bị phá hoại (hình 7).



Hình 7. Ứng xử cơ học đàn hồi tuyến tính của liên kết keo dán (traction-separation).

Xây dựng mô hình phần tử hữu hạn:

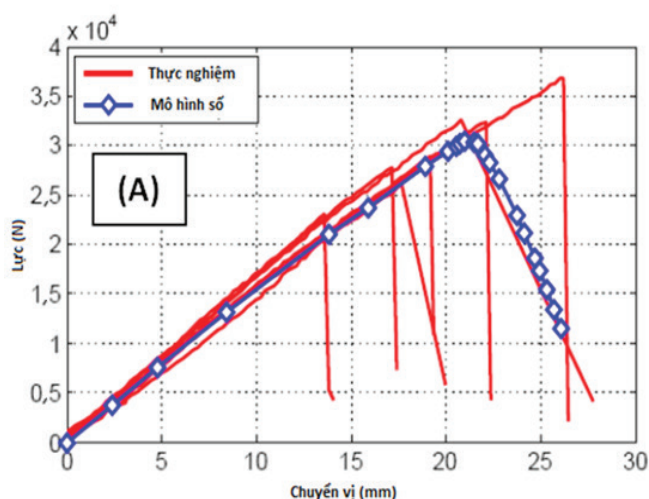
Mô hình phần tử hữu hạn được xây dựng bằng phần mềm ABAQUS [18]. Trong đó, sử dụng loại phần tử tam giác gồm 3 nút, ở trạng thái ứng suất phẳng, với kích thước phần tử lớn nhất là 10 mm, tại các vị trí mặt liên kết keo, phần tử được làm mịn đến 1 mm (hình 8).



Hình 8. Mô hình số phần tử hữu hạn: (A) Dầm 2 phiến; (B) Dầm 3 phiến.

Kết quả của mô hình phần tử hữu hạn:

Hình 9 thể hiện đường cong “Lực - chuyển vị tại giữa dầm” của mô hình số, được so sánh với các đường cong thực nghiệm. Kết quả cho thấy, mô hình số có thể dự báo chính xác ứng xử cơ học của dầm liên hợp: Trong giai đoạn đầu chịu lực, dầm tuân theo quy luật đàn hồi tuyến tính, sau đó là trạng thái biến dạng dẻo trong khoảng thời gian rất ngắn rồi bị phá hoại đột ngột.

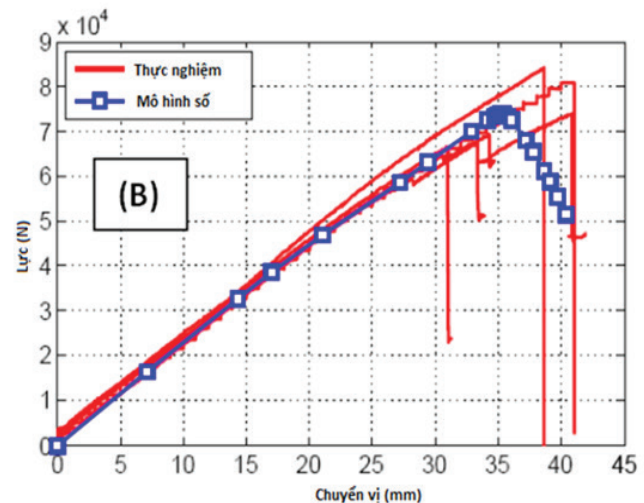


Bảng 2 so sánh kết quả thực nghiệm và kết quả dự báo của mô hình số của lực lớn nhất và chuyển vị giữa dầm tại thời điểm dầm bị phá hoại. Kết quả cho thấy khả năng dự báo tốt của mô hình số, với độ sai số nhỏ, tối đa là 2,3% đối với kết quả lực lớn nhất và 7,7% đối với chuyển vị tại thời điểm bắt đầu phá hoại.

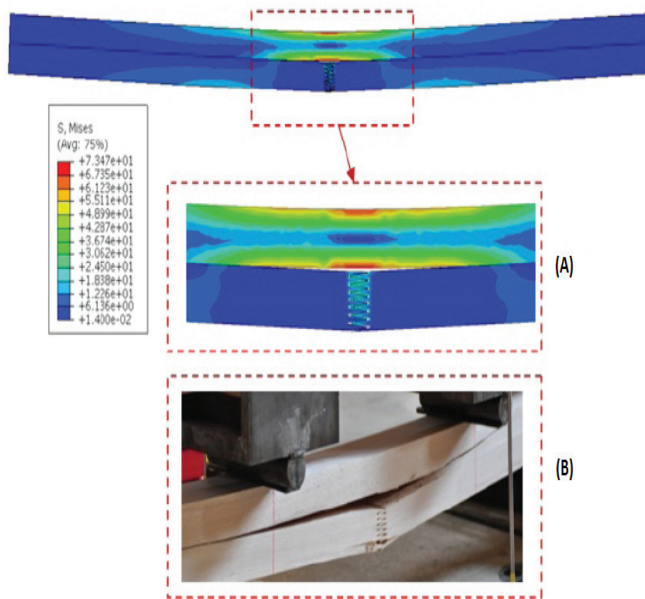
Bảng 2. So sánh kết quả lực lớn nhất và chuyển vị tương ứng giữa thực nghiệm và mô hình số.

		Thực nghiệm	Mô hình số	Sai số (%)
Dầm 2 phiến	Lực lớn nhất (N)	29622±4613	30384	2,3
	Chuyển vị tại lúc phá hoại (mm)	19,5±4	21	7,7
Dầm 3 phiến	Lực lớn nhất (N)	74627±7878	74042	0,8
	Chuyển vị tại lúc phá hoại (mm)	36,9±4,6	35,4	4

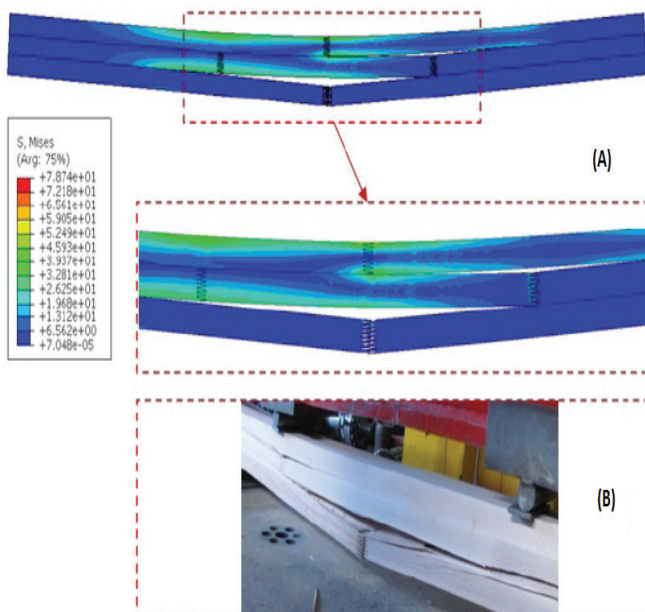
Khi quan sát dạng phá hoại của dầm liên hợp cho thấy, mô hình số có thể dự báo chính xác dạng phá hoại đặc trưng của dầm 2 phiến cũng như dầm 3 phiến (hình 10, 11). Đường phá hoại bắt đầu tại mặt keo dán của mộng răng lược, sau khi mộng bị tách ra hoàn toàn, đường phá hoại phát triển tại mặt dán của các phiến dầm, dọc theo chiều dài về phía đầu dầm. Kết quả của mô hình thể hiện ứng suất tập trung lớn nhất tại mặt keo dán cho thấy đường phá hoại thực tế của dầm liên hợp. Hơn nữa, dạng phá hoại của mô hình số cũng cho thấy mộng răng lược khi nằm ở vùng chịu nén hoặc nằm ngoài vùng chịu kéo lớn nhất (trường hợp dầm 3 phiến) sẽ ít bị ảnh hưởng, không gây nguy hiểm cho dầm. Do đó, khi chế tạo và thi công, cần tránh bố trí liên kết mộng nằm tại vùng chịu kéo lớn nhất.



Hình 9. So sánh đường cong Lực - chuyển vị của mô hình số và thực nghiệm: (A) Dầm 2 phiến; (B) Dầm 3 phiến.



Hình 10. Dạng phá hoại của dầm 2 phiến: (A) Mô hình số; (B) Thực nghiệm.



Hình 11. Dạng phá hoại của dầm 3 phiến: (A) Mô hình số; (B) Thực nghiệm.

Kết luận

Trong nghiên cứu này, dầm gỗ liên hợp 2 phiến và 3 phiến được chế tạo từ gỗ dẻ gai, tại Viện LERMAB theo quy trình của châu Âu về thiết kế dầm gỗ liên hợp [14, 15] đã được thí nghiệm sức kháng uốn, gồm mô men uốn lớn nhất và mô đun đàn hồi, theo thí nghiệm uốn 4 điểm của

tiêu chuẩn EN 408 [10]. Kết quả thực nghiệm cho thấy, khi moment lực nằm tại vùng chịu kéo là nhược điểm lớn nhất của dầm liên hợp, gây nên phá hoại giòn, một loại phá hoại nguy hiểm của kết cấu. Vì vậy, việc chế tạo dầm liên hợp gồm càng nhiều phiến, càng tăng được khả năng chịu lực của dầm. Do moment lực được bố trí ở nhiều vị trí khác nhau, tránh được lực tập trung toàn bộ moment liên kết trong vùng chịu kéo, làm suy giảm sức kháng tổng thể của dầm. Kết quả nghiên cứu thực nghiệm đã chỉ ra 2 điểm cần giải quyết, nhằm tăng sức kháng tổng thể của dầm: i) Cần tối ưu hóa kích thước của moment lực, tạo liên kết vững chắc hơn; ii) Phát triển vật liệu keo, nâng cao hiệu quả liên kết cho gỗ dẻ gai.

Trong mô hình số đã được xây dựng, chúng tôi đưa ra mô hình phần tử hữu hạn, mô tả các thí nghiệm uốn 4 điểm của dầm 2 phiến và 3 phiến. Qua phân tích ở trên cho thấy, các mô hình này có thể dự báo chính xác ứng xử cơ học của dầm liên hợp, như việc dự báo lực kháng lớn nhất của dầm và chuyển vị của dầm tại thời điểm bắt đầu phá hoại với sai số nhỏ, tối đa lần lượt là 2,3% và 7,7%. Ngoài ra, mô hình số cũng có thể dự báo dạng phá hoại của dầm một cách trực quan và rất đặc trưng khi so sánh với dạng phá hoại thực tế của dầm. Việc xây dựng hoàn thiện các mô hình số giúp dự báo ứng xử cơ học của dầm gỗ liên hợp, hạn chế được số lượng lớn dầm cần chế tạo phục vụ thí nghiệm, hoặc khi cần dữ liệu thiết kế, bởi mô hình số này giúp dự báo nhanh các số liệu đầu vào cho thiết kế.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] D.O. Chans, J.E. Cimadevilla, E.M. Gutiérrez (2008), "Glued joints in hardwood timber", *International Journal of Adhesion & Adhesives*, **28**, pp.457-463.
- [2] J. Ayarkwa, Y. Hirashima, Y. Sasaki (2000), "Effect of finger geometry and end pressure on the flexural properties of finger-jointed tropical african hardwoods", *Forest Products Journal*, **50(11/12)**, pp.53-63.
- [3] M. Frese, H.J. Blass (2006), "Characteristic bending strength of beech glulam", *Materials and Structures*, **40**, pp.3-13.
- [4] S. Aicher, D. Ohnesorge (2011), "Shear strength of glued laminated timber made from European beech timber", *Eur. J. Wood Prod.*, **69**, pp.143-154.
- [5] M. Schmidt, A. Thonnibsen (2012), "Relevant wood characteristics for glued beech and ash with regard to discoloration", *Eur. J. Wood Prod.*, **70**, pp.319-325.
- [6] C. Faye (2010), "Valorisation en usage structural des essences de bois français douglas et du sapin BMR", *Institut Technologique FCBA*, **6**, pp.256-259.
- [7] CTBA (2007), "Bois lamellé-collés (BLC); bois massifs reconstitués (BMR)", *Assemblages Bois et dérivés Conception*

système, **1**, pp.1-4.

[8] G. Dill-Langer, S. Aicher (2014), "Glulam Composed of Glued Laminated Veneer Lumber Made of Beech Wood: Superior Performance in Compression Loading", *Materials and Joins in Timber Structures - RILEM*, **9**, pp.603-613.

[9] V.D. Tran, M. Oudjene, P.J. Méausoone (2015), "FE analysis and geometrical optimization of timber beech finger-joint under bending test", *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **52**, pp.40-47.

[10] V.D. Tran, M. Oudjene, P.J. Méausoone (2015), "Experimental and numerical analyses of the structural response of adhesively reconstituted beech timber beams", *Composite Structures Journal*, **119**, pp.206-217.

[11] V.D. Tran, M. Oudjene, P.J. Méausoone (2016), "Utilizing the innovative glued timber in construction", *Hội thảo quốc gia: Hạ tầng giao thông với phát triển bền vững lần thứ 2*, Trường Đại học Bách khoa Đà Nẵng.

[12] Norme (2009), *NF EN 338: Bois de structure, Classes de résistance*, Editée et diffusée par l'Association Française de Normalisation (AFNOR).

[13] Norme (2010), *NF EN 408: Structure en bois, Bois de structure et bois lamellé-collé. Détermination de certaines propriétés physiques et mécanique*, Editée et diffusée par l'Association Française de Normalisation (AFNOR).

[14] Norme (2012), *EN 14080: Timber Structures- glued laminated timber and glued solid timber requirements*, CEN-BNBA-AFNOR.

[15] Norme (2002), *NF EN 385: Aboutages à entures multiples dans les bois de construction, Exigences de performance et exigences minimales de fabrication*, Editée et diffusée par l'Association Française de Normalisation (AFNOR).

[16] R. Hill (1948), *A theory of yielding and plastic flow of anisotropic metals*, London Proc.

[17] M. Oudjene, M. Khelifa (2009), "Finite element modelling of wooden structures at large deformation and brittle failure prediction", *Materials and Design*, **30**, pp.4081-4087.

[18] Dassault Systèmes Simulia Corp (2008), *ABAQUS theory manual*, Providence, Rhode Island, USA.

Kết quả thử nghiệm hiệu lực của bả KIBAMID 7.5RB diệt kiến lửa (*Solenopsis geminata*) và kiến vàng nhỏ (*Monomorium pharaonis*)

Nguyễn Thị My, Nguyễn Thúy Hiền*

Viện Sinh thái và bảo vệ công trình, Viện Khoa học thủy lợi Việt Nam

Ngày nhận bài 21/8/2017; ngày chuyển phản biện 24/8/2017; ngày nhận phản biện 22/9/2017; ngày chấp nhận đăng 29/9/2017

Tóm tắt:

Bả KIBAMID 7.5RB đã được thử nghiệm với hai loài kiến (kiến lửa *Solenopsis geminata* và kiến vàng nhỏ *Monomorium pharaonis*) gây hại phổ biến tại các khu đô thị ở Hà Nội. Kết quả thử nghiệm cho thấy, bả có hiệu lực diệt kiến lửa *Solenopsis geminata* và kiến vàng nhỏ *Monomorium pharaonis* ở lần kiểm tra thứ nhất (sau 2 ngày đặt bả). Hiệu lực đạt 100% đối với kiến lửa sau 1 tuần đặt bả. Đối với kiến vàng nhỏ, bả có hiệu lực tăng dần sau các lần kiểm tra và đạt 72,7% ở lần kiểm tra sau 12 tuần kể từ khi đặt bả.

Từ khóa: Bả KIBAMID 7.5RB, bả kiến, kiến lửa, kiến vàng nhỏ, *Monomorium pharaonis*, *Solenopsis geminata*.

Chỉ số phân loại: 2.7

Test results of KIBAMID 7.5RB bait effectiveness in killing fire ants (*Solenopsis geminata*) and small weaver ants (*Monomorium pharaonis*)

Thi My Nguyen, Thuy Hien Nguyen*

Institute of Ecology and Works Protection, Vietnam Academy for Water Resources

Received 21 August 2017; accepted 29 September 2017

Abstract:

The KIBAMID 7.5RB bait has been tested for two common infesting ant species in the urban areas of Hanoi. The results illustrate that the bait has efficiency of treating the fire ants *Solenopsis geminata* and small weaver ants *Monomorium pharaonis* in the first assessment (after two days of baiting). The effectiveness reaches 100% for the fire ants after one week of baiting. In the case of small weaver ants, the bait efficiency is gradually increased after each checking interval and reaches 72.7% after 12 weeks of baiting.

Keywords: Ant bait, fire ant, KIBAMID 7.5RB bait, *Monomorium pharaonis*, small weaver ant, *Solenopsis geminata*.

Classification number: 2.7

Đặt vấn đề

Một số loài kiến gần người được xếp vào nhóm côn trùng gây hại trong môi trường con người sinh sống, đặc biệt ở các khu đô thị. Theo Klotz (1995) [1], kiến là sinh vật gây hại xếp hàng thứ nhất tại Mỹ. Ở Malaysia, kiến đứng thứ 3 trong số các loài gây hại đô thị [2]. Tuy chưa được xếp hạng ở Việt Nam, nhưng kiến cũng là đối tượng gây hại và cần phải phòng trừ, đặc biệt hai loài kiến *Solenopsis geminata* và *Monomorium pharaonis*.

Hiện nay, nhiều biện pháp đang được sử dụng để phòng trừ kiến gây hại trong đô thị như phun xịt trực tiếp bằng hóa chất, sử dụng bả độc..., trong đó, bả độc được xem là biện pháp có nhiều ưu điểm hơn cả [3]. Biện pháp này có ưu điểm là xử lý kiến hiệu quả với lượng rất ít hóa chất, lại không phát tán hóa chất ra môi trường xung quanh vị trí đánh bả. Bả gồm hai thành phần chính là hoạt chất gây độc chậm được hòa trộn với thức ăn ưa thích của kiến [4]. Hiện nay, nhiều loại bả diệt kiến đã được nghiên cứu thành công

*Tác giả liên hệ: Email: vukythu@gmail.com

và được thương mại hóa trên thế giới như Advion® Maxforce®, Amdro®, Xstinguish®, Engage®, Distance®, Presto®...

Hiệu quả diệt kiến của bả tùy thuộc vào hoạt chất, chất nền chứa trong bả cũng như loài kiến bị xử lý. Hoạt chất trong bả kiến được phân thành 3 loại: Chất gây độc dạ dày (hoạt chất ức chế quá trình chuyển hóa), chất ức chế sinh trưởng (IGRS) và chất độc thần kinh. Chất độc dạ dày là hydramethylnon (như Maxforce® hoặc Amdro®), sulfuramid và natri tetraborat decahydrate (như Borax). Chất ức chế sinh trưởng là các hợp chất như methoprene, fenoxycarb hoặc pyriproxyfen. Chất độc thần kinh là Fipronil (như Xstinguish®) [5]. Trong đánh giá hiệu quả của các loại bả xử lý kiến ở New Zealand, Stanley (2004) [6] nhận thấy, hydramethylnon và fipronil là 2 hoạt chất có hiệu lực cao đối với một số loài kiến. Amdro® (hydramethylnon) có hiệu lực cao đối với loài *Solenopsis invicta* và *Wasmannia auropunctata*. Presto® (fipronil) và Xstinguish® (fipronil) không chỉ có hiệu lực cao, mà chất nền của hai loại bả này còn hấp dẫn cao đối với một số loài kiến. Trong số các sản phẩm bả chứa hoạt chất ức chế sinh trưởng được áp dụng xử lý loài *Solenopsis invicta*, bả Engage® (methoprene) và Distance® (pyriproxyfen) là các sản phẩm có hiệu quả cao nhất.

Tại Việt Nam, biện pháp xử lý kiến chủ yếu vẫn là phun xịt hóa chất vào vị trí có kiến. Viện Sinh thái và bảo vệ công trình đã nghiên cứu thành công bả diệt kiến KIBAMID 7.5RB. Bả có chứa hoạt chất gây độc dạ dày sulfluramid. Trong bài viết này, chúng tôi trình bày kết quả thử nghiệm hiệu lực của bả KIBAMID 7.5RB đối với hai loài kiến *Solenopsis geminata* và *Monomorium pharaonic* gây hại tại các khu đô thị ở nội thành Hà Nội.

Nguyên liệu và phương pháp nghiên cứu

Bả diệt kiến KIBAMID 7.5RB

Bả diệt kiến KIBAMID 7.5RB có dạng bột màu vàng nâu. Bả gồm hai thành phần chính là chất nền hấp dẫn kiến và hoạt chất gây độc chậm sulfluramid cho kiến.

Bả được sản xuất tại Viện Sinh thái và bảo vệ công trình, số 267 Chùa Bộc, Đống Đa, Hà Nội.

Bả được đóng gói trong túi thiếc với trọng lượng 10 g/gói (hình 1).

Thời gian và địa điểm thử nghiệm

Thử nghiệm hiệu lực của bả kiến được thực hiện với 23 tổ kiến lửa (*Solenopsis geminata*) và 22 tổ kiến vàng nhỏ (*Monomorium pharaonis*) tại các nhà dân ở khu vực nội thành Hà Nội từ năm 2014 đến 2016.

Phương pháp nghiên cứu

Đối tượng thử nghiệm: Kiến lửa (*Solenopsis geminata*) và kiến vàng nhỏ (*Monomorium pharaonis*).

Cách tiến hành: Việc thử nghiệm

bả được tiến hành theo các bước sau:

- Xác định phạm vi kiến hoạt động (vị trí tổ kiến hoặc đường đi của kiến).

- Đặt bả: Bả được đặt cạnh tổ kiến hoặc cạnh đường đi của kiến. Lượng bả đặt là 1-2 g/vị trí đặt. Bả được bổ sung trong ngày đầu tiên nếu kiến khai thác hết bả.

- Kiểm tra hoạt động của tổ kiến sau 2 ngày, 1 tuần, 4 tuần, 8 tuần và 12 tuần kể từ khi đặt bả. Đặt bổ sung bả (khi bả hết hoặc bả bị mốc mà vẫn còn kiến hoạt động) và ghi lại trạng thái hoạt động của từng tổ thử nghiệm trong mỗi lần kiểm tra.

Căn cứ theo Gusmao và cs (2011) [7], chúng tôi chia trạng thái hoạt động của tổ kiến thành 4 mức: Tổ kiến không còn hoạt động (T1, là tổ đã chết, không thấy kiến hoạt động trên bề mặt); tổ hoạt động yếu (T2, là tổ có kiến chết và một số hoạt động chậm chạp trên bề mặt); tổ hoạt động trung bình (T3, là tổ chỉ có một số kiến vẫn di chuyển bình thường) và tổ kiến hoạt động mạnh (T4, là tổ có kiến hoạt động bình thường và đi lại thành hàng).



A



B

Hình 1. Gói bả KIBAMID 7.5RB (A: Mặt trước, B: Mặt sau).

Hiệu lực của bả (E%) đạt được đối với mỗi đối tượng thử nghiệm tại từng thời điểm kiểm tra được tính theo công thức Abbott (1925) như sau:

$$E (\%) = \frac{C - T}{C} \times 100$$

Trong đó: C: Tổng số tổ kiến mỗi loài thử nghiệm; T: Số tổ kiến của mỗi loài còn sống (T = T2 + T3 + T4) sau mỗi thời điểm kiểm tra.

Kết quả

Chúng tôi đã tiến hành thử nghiệm hiệu lực của bả kiến tại 23 tổ kiến lửa (*Solenopsis geminata*) và 22 tổ kiến vàng nhỏ (*Monomorium pharaonis*). Kết quả thử nghiệm cho thấy, bả KIBAMID 7.5RB có hiệu lực cao diệt được cả 2 đối tượng kiến này, với trị số tương ứng là 100 và 72,73% ở lần kiểm tra cuối cùng (bảng 1).

Kết quả bảng 1 cho thấy, đã có 9 tổ kiến lửa không thấy kiến hoạt động chỉ sau 2 ngày đặt bả (tổ ở trạng thái T1, chiếm 39,1% tổng số 23 tổ thử nghiệm), 11 tổ kiến hoạt động đi lại chậm chạp xung quanh tổ (tổ ở trạng thái T2, chiếm 47,8% tổng số tổ thử

ng nghiệm) và chỉ có 3 tổ vẫn hoạt động bình thường (tổ ở trạng thái T3, chiếm 13,1% tổng số tổ thử nghiệm). Bả được tiếp tục đặt bổ sung vào các vị trí tổ vẫn còn kiến hoạt động. Kết quả kiểm tra lần thứ hai (sau 1 tuần xử lý), thứ ba (sau 4 tuần xử lý), thứ tư (8 tuần sau xử lý) và lần thứ 5 (sau 12 tuần) cho thấy, 100% các tổ đã xử lý bằng bả không thấy kiến hoạt động trở lại.

Đối với kiến vàng nhỏ, kết quả kiểm tra lần thứ nhất cho thấy có 5 tổ đã không còn thấy kiến hoạt động (tổ ở trạng thái T1, chiếm 22,7% tổng số 22 tổ thử nghiệm), 14 tổ kiến hoạt động yếu (tổ ở trạng thái T2, chiếm 63,6% tổng số tổ thử nghiệm) và 3 tổ kiến vẫn hoạt động bình thường (tổ ở trạng thái T3, chiếm 13,7% tổng số tổ thử nghiệm). Kết quả kiểm tra lần 2 (sau 1 tuần xử lý) đã tăng thêm 6 tổ hết kiến và nâng tỷ lệ tổ hết kiến lên 50% tổng số tổ thử nghiệm. Tuy nhiên, số tổ có kiến hoạt động bình thường không đổi so với lần kiểm tra thứ nhất. Lần kiểm tra thứ 3 (sau 4 tuần xử lý) cho thấy có 12 tổ đã hết kiến hoạt động (chiếm 54,5% tổng số tổ thử nghiệm) và 10 tổ có kiến hoạt động yếu, trong đó có 2 tổ không thấy kiến hoạt động ở lần kiểm

tra thứ hai, nhưng lại thấy xuất hiện trở lại ở lần kiểm tra này. Trong lần kiểm tra thứ 4 (sau 8 tuần), tỷ lệ các tổ hết kiến đạt tới 95,5%. Tại lần kiểm tra thứ 5, vẫn còn 5 tổ có kiến hoạt động yếu (chiếm 22,7% tổng số tổ thử nghiệm) và một tổ kiến ở trạng thái hoạt động mạnh. Tổ này đã hết kiến ở lần kiểm tra trước. Có thể *Monomorium pharaonis* là loài kiến di chuyển, phân tán rộng, nên hiệu lực diệt loài kiến này sau 12 tuần xử lý chỉ mới đạt 72,7%.

Thảo luận

Kết quả ở bảng 1 cho thấy, bả có hiệu lực diệt kiến lửa nhanh và cao hơn kiến vàng nhỏ. Đối với kiến lửa, hiệu lực diệt kiến đạt tới 100% sau xử lý 1 tuần, trong khi đó, hiệu lực diệt kiến vàng nhỏ sau 1, 4, 8 và 12 tuần tương ứng là 50, 54,5, 95,5 và 72,7%.

Kiến lửa thường làm tổ dưới nền công trình, tạo các lỗ nhỏ lên mặt đất và chúng ta có thể dễ dàng xác định được vị trí tổ của chúng. Khi xử lý, chúng ta cũng thường đặt bả ngay tại lối ra vào của tổ, nên bả sẽ được nhanh chóng mang về tổ, lây truyền và gây chết cho cả tổ. Một tổ kiến lửa có thể bị tiêu diệt hoàn toàn trong vòng từ 1 ngày đến 1 tuần bằng bả Advion®. Bả này thường có tác dụng nhanh hơn đối với các loại bả chứa hoạt chất gây độc dạ dày như sulfluramid và hydramethynon vào mùa hè và mùa thu [8]. Như vậy có thể thấy, hiệu lực diệt kiến lửa của bả KIBAMID 7.5RB cũng tương đương với bả Advion® đã được bán rộng rãi trên thị trường thế giới.

Khác với kiến lửa, tổ của kiến vàng thuộc giống *Monomorium* rất khó phát hiện và lại có nhiều kiến chúa. Một quần tộc kiến *Monomorium pharaonis* với 50.000 cá thể kiến thợ và có tới 400 kiến chúa. Đồng thời có thể tách ra thành nhiều tổ nhỏ theo vùng kiếm ăn khác nhau [9, 10]. Có lẽ đây là lý do dẫn tới hiệu quả bả xử lý loài này thấp hơn kiến lửa. Ở những công trình

Bảng 1. Hiệu lực diệt kiến lửa và kiến vàng nhỏ của bả KIBAMID 7.5RB.

Thời điểm kiểm tra	Tên loài kiến	Trạng thái tổ T1		Trạng thái tổ T2		Trạng thái tổ T3		Trạng thái tổ T4	
		Số lượng	Tỷ lệ (%)	Số lượng	Tỷ lệ (%)	Số lượng	Tỷ lệ (%)	Số lượng	Tỷ lệ (%)
Lần 1 (sau 2 ngày)	Kiến lửa	9	39,1	11	47,8	3	13,1	-	-
	Kiến vàng nhỏ	5	22,7	14	63,6	3	13,7	-	-
Lần 2 (sau 1 tuần)	Kiến lửa	23	100	-	-	-	-	-	-
	Kiến vàng nhỏ	11	50,0	8	36,4	3	13,6	-	-
Lần 3 (sau 4 tuần)	Kiến lửa	23	100	-	-	-	-	-	-
	Kiến vàng nhỏ	12	54,5	10	45,5	-	-	-	-
Lần 4 (sau 8 tuần)	Kiến lửa	23	100	-	-	-	-	-	-
	Kiến vàng nhỏ	21	95,5	-	-	1	4,5	-	-
Lần 5 (sau 12 tuần)	Kiến lửa	23	100	-	-	-	-	-	-
	Kiến vàng nhỏ	16	72,7	5	22,7	-	-	1	4,6

hết kiến nhanh, các tổ kiến trong công trình là những tổ độc lập và đều tiếp cận được nguồn thức ăn là bả, nên bả được nhanh chóng mang về và lan truyền tới các cá thể trong quần tộc. Trong khi đó, những tổ có hiện tượng kiến hoạt động trở lại, có lẽ do tổ khác xuất hiện hay một phần quần tộc tách ra từ quần tộc lớn và đón nhận một nguồn thức ăn khác nên chúng chưa bị tiêu diệt hoàn toàn, nhanh chóng hoạt động trở lại sau một thời gian. Nhiều nghiên cứu cho thấy, thời gian sử dụng bả methoprene để xử lý hoàn toàn một tổ kiến có số lượng cá thể trong quần tộc lớn phải mất từ 2 đến 3 tháng [5, 11], thậm chí tới 25 tuần [12]. Rupes và cộng sự (1997) cho biết, hiệu quả diệt kiến *M. pharaonis* của bả sulfluramid và hydramethylnon nhanh hơn bả methoprene từ 10 đến 16 tuần [12].

Kết quả thử nghiệm của chúng tôi đã xác nhận được tính hiệu quả diệt kiến của bả là không giống nhau ở hai loài kiến lửa và kiến vàng nhỏ. Tuy nhiên, bả KIBAMID 7.5RB đều cho hiệu lực diệt kiến cao với cả hai loài kiến này.

Kết luận

Bả KIBAMID 7.5RB có hiệu lực diệt kiến lửa (*Solenopsis geminata*) sau 2 ngày thử nghiệm và hiệu lực đạt được 100% ở thời điểm sau 1 tuần đặt bả.

Bả KIBAMID 7.5RB có hiệu lực diệt kiến vàng nhỏ (*Monomorium pharaonis*) thấp hơn kiến lửa. Sau một tuần đặt bả, hiệu lực đạt được 50% và hiệu lực tăng dần ở các lần kiểm tra sau 4 và 8 tuần tương ứng là 54,5 và 95,5%. Sau 12 tuần, hiệu lực giảm xuống và đạt 72,7% do có tổ kiến hoạt động trở lại.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] J.H. Klotz, et al. (1995), "A survey of the urban pest ants (Hymenoptera: Formicidae) of peninsular Florida", *Florida Entomologist*, pp.109-118.
- [2] C.Y. Lee (2002), "Tropical household ants: pest status, species diversity, foraging behavior and baiting studies", *Proceedings of the Fourth International Congress on Urban Pests*.
- [3] M. Osae, et al. (2011), "Development of a Bait System for the Pharaoh's Ant, *Monomorium pharaonis* L. (Hymenoptera: Formicidae)", *West African Journal of Applied Ecology*, **18(1)**, pp.29-38.
- [4] P.G. Koehler (2007), "Ants", *Florida Citrus Pest Management Guide*, <http://edis.ifas>.

ufl.edu/.

- [5] L. Varjas, D. Bajomi (2001), "Effective and safe elimination of Pharaoh's ant colonies: Successful use of bait stations containing methoprene IGR as active ingredient", *International Pest Control*, **43**, pp.115-117.
- [6] M.C. Stanley (2004), "Review of the efficacy of baits used for ant control and eradication", *Landcare research contract report (LC0405/044)*.
- [7] F.A. Gusmao, N. Sibinel, et al. (2011), "Control of tramp ants (Hymenoptera: Formicidae) with methoprene baits", *Sociobiology*, **57(2)**, pp.329-339.
- [8] C.L. Barr (2003), "Fire ant mound and foraging suppression by indoxacarb bait", *Journal of Agricultural and Urban Entomology*, **20**, pp.143-150.
- [9] A.D. Peacock, J.H. Sudd, A.T. Baxter (1955), "Studies in Pharaoh's ant, *Monomorium pharaonis* (L.), Colony foundation", *Entomologist's Monthly Magazine*, **91**, pp.125-129.
- [10] D.F. Williams, K.M. Vail (1993), "Pharaoh ant (Hymenoptera: Formicidae): Fenoxycarb baits affect colony development", *Journal of economic entomology*, **86(4)**, pp.1136-1143.
- [11] C.Y. Lee, et al. (2003), "Evaluation of methoprene granular baits against foraging pharaoh ants, *Monomorium pharaonis* (Hymenoptera: Formicidae)", *Sociobiology*, **41**, pp. 717-723.
- [12] V. Rupes, J. Chmela, J. Ledvinka (1997), "Comparison of the efficacy of baits with sulfluramid, hydramethylnon and methoprene against Pharaoh's ant", *International Pest Control*, **39**, pp.189-191.

Ảnh hưởng của công nghệ bảo quản CAS (cells alive system) đến chất lượng thịt gà đen

Đào Thùy Dương, Lê Tất Khương, Đoàn Thị Bắc, Tạ Thu Hằng*

Viện Nghiên cứu và Phát triển Vùng

Ngày nhận bài 1/11/2017; ngày chuyển phản biện 3/11/2017; ngày nhận phản biện 5/12/2017; ngày chấp nhận đăng 11/12/2017

Tóm tắt:

Nghiên cứu được thực hiện nhằm mục đích đánh giá ảnh hưởng của điều kiện bảo quản của công nghệ CAS (cells alive system) đến chất lượng thịt gà đen. Việc bảo quản thịt gà đen bằng công nghệ CAS cho thấy tác dụng vượt trội hơn so với lạnh đông thông thường. Sau 6 tháng, thịt gà đen được bảo quản bằng công nghệ CAS có các chỉ số màu sắc, độ dai không có sự sai khác rõ rệt so với ban đầu; hạn chế tỷ lệ mất nước (chỉ giảm 1,35%) và chỉ số pH giảm nhẹ còn 5,9; các chỉ số hóa sinh có sự thay đổi ít, hàm lượng protein, tro và lipid thô giảm chậm, lần lượt là 4,6%, 4,7% và 8,1% so với thịt gà đen tươi; khẩu vị của thịt vẫn duy trì ở chất lượng tốt và các chỉ tiêu về vi sinh vật đảm bảo chất lượng vệ sinh an toàn thực phẩm theo TCVN 7046:2009 về thịt tươi.

Từ khóa: *Chất lượng, gà đen, hệ thống tế bào còn nguyên vẹn, lạnh đông.*

Chỉ số phân loại: 2.8

Effect of the CAS (cell alives system) technology on the meat quality of black chickens

Thuy Duong Dao, Tat Khuong Le, Thi Bac Doan, Thu Hang Ta*

Institute of regional research and development

Received 1 November 2017; accepted 11 December 2017

Abstract:

The study was conducted to evaluate the effect of storage conditions of the CAS (cells alive system) technology on the meat quality of black chickens. The technology of preserving black chicken meat by CAS proved the superior preservation effect to the conventional freezing methods. After 6 months of preservation, the meat of black chickens preserved by CAS technology showed the color index, toughness had no significant difference from the original; the rate of dehydration was only 1.35%; and pH decreased to 5.9. The biochemical indexes were quite modest; the crude protein content, the crude ash content, and the crude lipid content slowly decreased by 4.6%, 4.7%, and 8.1%, respectively, as compared to those of fresh meat of black chickens; meat taste maintained in good quality; and microbiological indicators ensured the hygiene and safety of food quality in accordance with TCVN 7046:2009 on fresh meat.

Keywords: *Black chicken, CAS technology, freezing, quality.*

Classification number: 2.8

Đặt vấn đề

Gà đen hay còn gọi là gà H' mông, là giống gà đặc biệt quý hiếm, thịt thơm ngon, có công dụng trong việc chữa bệnh. Gà đen có hàm lượng acid amin cao, được sử dụng như là thuốc bồi bổ cơ thể, chữa bệnh suy nhược, lượng acid glutamic cao tới 3,87% nên thịt gà có vị ngọt. Đặc biệt, trong thịt gà đen có chứa hàm lượng acid liolenic cao có tác dụng chữa bệnh tim mạch rất tốt, cao gà chữa bệnh run tay; xương gà, mật gà chữa bệnh ho gà cho trẻ em [1].

Hiện nay, thịt gà đen đang được người tiêu dùng ưa chuộng và có giá trị kinh tế cao. Tuy nhiên, trong quá trình bảo quản, thịt gà đen rất dễ bị hư hỏng do bị tác động bởi sự thay đổi của các điều kiện hoá lý, từ đó nhiễm vi sinh vật, rút ngắn thời gian bảo quản và làm giảm giá trị kinh tế. Để kéo dài thời gian bảo quản thịt gà đen, người ta có thể sử dụng các phương pháp như bảo quản nhiệt độ thấp, bảo quản trong môi trường khí quyển điều chỉnh hay xử lý bằng các hóa chất chống vi sinh vật, chống oxy hóa [2-4]. Tuy nhiên, thịt gà đen sau khi bảo quản bằng các

*Tác giả liên hệ: Email: tthang311@yahoo.com

phương pháp này bị giảm đi đáng kể về mặt chất lượng cũng như cảm quan.

Công nghệ CAS hay “hệ thống tế bào còn nguyên vẹn” là công nghệ bảo quản tiên tiến nhất hiện nay. Đây là công nghệ lạnh đông nhanh kết hợp từ trường tác động lên đối tượng nông sản, thực phẩm làm cho phân tử nước đóng băng nhưng không liên kết với nhau, không phá vỡ cấu trúc tế bào, làm sản phẩm tươi lâu, không bị chảy nước và mất chất dinh dưỡng [5]. Tuy nhiên, vẫn chưa có nghiên cứu cụ thể nào đánh giá chất lượng bảo quản của công nghệ CAS đối với khả năng bảo quản thịt gà đen. Nghiên cứu này của chúng tôi nhằm đánh giá ảnh hưởng của công nghệ CAS đến các chỉ tiêu chất lượng cảm quan, dinh dưỡng và vi sinh vật đối với bảo quản thịt gà đen.

Đối tượng, nội dung và phương pháp nghiên cứu

Đối tượng, địa điểm và thời gian nghiên cứu

Đối tượng nghiên cứu: Thịt gà đen tươi được lấy mẫu sau mổ giết từ gà trưởng thành, khỏe mạnh, không bị bệnh, có khối lượng 1,2 đến 1,5 kg. Sau khi gà đen được giết mổ tại lò mổ tỉnh Bắc Giang, thịt gà đen được vận chuyển bằng xe mát về phòng thí nghiệm CAS khoảng 2-3 giờ. Nguyên liệu đáp ứng các chỉ tiêu cảm quan của thịt tươi theo TCVN 7046:2009 về màu sắc, trạng thái bên ngoài, độ đàn hồi.

Địa điểm nghiên cứu: Phòng thí nghiệm CAS, số 54 ngõ 102 Trường Chinh, Đống Đa, Hà Nội. Thời gian nghiên cứu: Từ tháng 3 đến tháng 11/2017.

Phương pháp nghiên cứu

Bố trí thí nghiệm: Nguyên liệu: Gà đen sau giết mổ được rửa sạch, cắt mỗi thân thịt thành 2 nửa và bảo quản song song ở 2 công thức như sau:

- Công thức đối chứng (ĐC): Thịt gà đen không được cấp đông bằng công nghệ CAS, chỉ được đóng gói hút

chân không trong túi PE (dày 35 μ m), sau đó đưa vào tủ lạnh đông thông thường ở -25°C.

- Công thức CAS: Thịt gà được cấp đông bằng công nghệ CAS đạt -30°C tại tâm sản phẩm. Sau đó được đóng gói, hút chân không trong túi PE (dày 35 μ m) và đưa vào kho lạnh Harmonic (có dao động điều hòa) nhiệt độ -25°C. Các thông số cấp đông công nghệ CAS còn lại theo bảng 1.

Bảng 1. Một số thông số cấp đông thịt gà bằng công nghệ CAS.

Tốc độ gió xếp kho cấp đông	3,5 m/s
Nhiệt độ xếp kho cấp đông	-40°C
Tốc độ gió cấp đông	3,5 m/s
Nhiệt độ cấp đông	-40°C
Nhiệt độ đạt tâm sản phẩm	-30°C

Mỗi công thức thực hiện 30 mẫu. Các mẫu thịt được tiến hành đánh giá các chỉ tiêu sau 1, 2, 3, 4, 5, 6 tháng bảo quản, mỗi chỉ tiêu phân tích làm lặp lại 3 lần. Trước khi phân tích, làm rã đông trong nước lạnh ở khoảng 10°C trong 2 giờ.

Phương pháp phân tích các chỉ tiêu:

- Đo màu sắc thịt bằng máy đo Nippon Denshoker Handy Colorimeter NR-3000 (Japan).

- Xác định tỷ lệ mất nước theo thời gian bảo quản: Cân khối lượng trước và sau khi bảo quản ở cả hai công thức và tính tỷ lệ mất nước.

- Xác định độ dai của thịt: Mẫu thịt sau khi được xác định tỷ lệ mất nước được đưa vào bảo quản ở nhiệt độ 4°C trong vòng 24 giờ, sau đó trên mỗi mẫu thịt dùng dụng cụ lấy mẫu (đường kính 1 cm) lấy 3 mẫu lặp lại có cùng chiều với thớ cơ và đưa vào máy xác định lực cắt (Warner - Bratzler 2000D, Mỹ). Đơn vị tính bằng kg.

- Xác định độ pH của thịt theo

TCVN 4835:2002.

- Xác định hàm lượng protein thô theo TCVN 4328:2007.

- Xác định hàm lượng lipid thô theo TCVN 4331:2001.

- Xác định hàm lượng tro thô theo TCVN 4327:2007.

Phương pháp đánh giá cảm quan: Dựa vào phương pháp cho điểm theo TCVN 3215-79.

Phương pháp vi sinh vật: Xác định tổng số vi sinh vật hiếu khí theo TCVN 7928:2008. Xác định tổng số *Escherichia coli* (*E. coli*) theo TCVN 7924-1:2008. Xác định *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) theo TCVN 4830-1:2005. Phân tích *Salmonella* theo TCVN 4829:2005.

Phương pháp xử lý số liệu: Số liệu được xử lý theo phương pháp thống kê bằng phần mềm Irristat 5.0 và phần mềm Excel 2007.

Kết quả nghiên cứu và thảo luận

Nghiên cứu ảnh hưởng của công nghệ CAS đến chất lượng vật lý của thịt gà đen sau thời gian bảo quản

Tiến hành đánh giá các chỉ tiêu vật lý thịt gà ở tất cả các công thức sau 6 tháng bảo quản. Kết quả được thể hiện ở bảng 2.

Số liệu ở bảng 2 cho thấy, các chỉ số màu sắc của thịt L (đặc trưng về màu sáng), a (đặc trưng về màu đỏ), b (đặc trưng về màu vàng) đều có xu hướng giảm xuống ở 2 công thức sau 6 tháng bảo quản. Công thức CAS giữ được

Bảng 2. Chỉ tiêu vật lý của thịt gà đen sau 6 tháng bảo quản.

Công thức	Màu sắc			Tỷ lệ mất nước (%)	Độ dai của thịt (kg)	pH
	L	a	b			
Trước bảo quản	45,46 ^a	5,60 ^a	6,92 ^a	0 ^a	3,02 ^a	6,1 ^a
ĐC	37,39 ^b	2,11 ^b	3,39 ^b	4,75 ^b	3,19 ^b	5,4 ^b
CAS	45,14 ^a	5,55 ^a	6,57 ^a	1,35 ^a	3,07 ^a	5,9 ^a
LSD (0,05)	4,24	2,03	3,18	1,42	0,27	0,3

Trong cùng một cột, các công thức có chỉ số mũ khác nhau thì khác nhau có ý nghĩa ở mức độ tin cậy 95%.

màu tươi sáng của thịt, sự thay đổi so với trước khi bảo quản ở cả 3 chỉ số L, a, b là không có ý nghĩa thống kê. Trong khi công thức ĐC có các chỉ số màu sắc biến đổi nhanh hơn do màu bị sậm hơn, hóa nâu nhiều hơn. Quá trình lạnh đông làm hạn chế hoạt động của hệ thống enzyme có khả năng làm giảm metmyoglobin và hình thành trở lại myoglobin trong thịt, do đó metmyoglobin bắt đầu tích tụ trên bề mặt thịt với tốc độ nhanh, gây sậm màu thịt. Ngoài ra, hệ enzyme này có thể bị mất đi do bị rửa trôi trong quá trình rã đông, làm tăng nhanh quá trình oxy hóa và giảm đi độ tươi sáng của thịt [6].

Tỷ lệ mất nước là một trong những chỉ tiêu quan trọng để chúng ta đưa ra cách bảo quản và chế biến sản phẩm một cách hợp lý nhất. Sau 6 tháng bảo quản, tỷ lệ mất nước của gà đen ở công thức ĐC là cao nhất 4,75%. Tỷ lệ mất nước của thịt gà đen ở công thức CAS thấp hơn, đạt 1,35% so với thịt gà đen trước khi bảo quản, tuy nhiên sự sai khác này là không có ý nghĩa khi xử lý thống kê. Đã có nhiều dữ liệu nghiên cứu về cấp đông, trữ đông, rã đông gây ra sự mất nước liên quan đến sự phá vỡ cấu trúc sợi cơ, cũng như sự biến đổi hay biến tính protein [7, 8].

Độ dai của thịt cũng là một chỉ tiêu dùng để phân loại chất lượng thịt gà. Số liệu từ bảng 2 cho thấy, sau 6 tháng bảo quản ở công thức ĐC có độ dai tăng nhanh hơn, tăng 5,6% so với thịt gà đen trước khi bảo quản; công thức CAS tăng chậm và hầu như không có sự sai khác so với ban đầu. Điều này

cho thấy công nghệ CAS có tác dụng làm cấu trúc nội bào của thịt gà đen ít bị hư hại hơn, và do đó thịt mềm hơn công thức ĐC. Thịt được lạnh đông và rã đông có xu hướng độ dai cao hơn thịt tươi, có thể là do sự co ngót của sợi cơ và sự mất nước [9].

Độ pH của thịt biểu thị khả năng sử dụng của thịt, khả năng thịt liên kết với nước và có thể suy đoán sự phát triển của vi sinh vật. Số liệu từ bảng 2 cho thấy, độ pH của thịt gà đen ở công thức ĐC giảm nhanh hơn công thức CAS. Công thức CAS giảm chậm còn 5,9 và không có sự sai khác so với ban đầu khi xử lý thống kê. Do quá trình cấp đông và bảo quản lạnh đông có thể làm thoái hóa các protein đệm, làm giải phóng các ion hydro, từ đó giảm độ pH. Ngoài ra, việc mất nước từ mô thịt có thể làm tăng nồng độ các chất tan, làm giảm độ pH

hay có thể liên quan đến việc chuyển hóa các protein do hoạt động của vi khuẩn hoặc enzyme làm giải phóng các nguyên tử hydro [10].

Tóm lại, công nghệ CAS có khả năng bảo quản tốt hơn nhiều so với bảo quản lạnh đông thông thường, giúp bảo quản thịt gà đen sau 6 tháng vẫn duy trì được chất lượng về các chỉ số màu sắc, sự mất nước, độ dai và độ pH so với ban đầu.

Nghiên cứu ảnh hưởng của công nghệ CAS đến chất lượng dinh dưỡng của thịt gà đen sau thời gian bảo quản

Liên quan đến quá trình cấp đông và rã đông sau lạnh đông là sự thay đổi các chất dinh dưỡng, có thể gây hư hỏng thực phẩm trong quá trình chế biến và ảnh hưởng đến người tiêu dùng. Do đó chúng tôi tiến hành đánh giá hàm lượng protein, hàm lượng tro thô, hàm lượng lipid thô của hỗn hợp thịt đùi, lườn gà đen sau 6 tháng bảo quản của hai công thức. Kết quả được trình bày ở bảng 3.

Kết quả từ bảng 3 cho thấy:

- Hàm lượng protein thô của thịt gà đen sau 6 tháng bảo quản ở hai công thức đều giảm và sự thay đổi này là khác nhau giữa hai công thức khi xử lý thống kê.

Bảng 3. Chất lượng dinh dưỡng của thịt gà đen ở các công thức sau 6 tháng bảo quản.

Chỉ tiêu	Công thức	0 tháng	1 tháng	2 tháng	3 tháng	4 tháng	5 tháng	6 tháng
Hàm lượng protein thô (%)	ĐC	23,03	22,08 ^a	21,09 ^a	20,56 ^b	20,37 ^b	19,16 ^b	19,04 ^b
	CAS		22,69 ^a	22,52 ^a	22,58 ^a	22,31 ^a	22,03 ^a	21,96 ^a
	LSD (0,05)		0,65	0,84	0,63	0,75	0,67	0,69
Hàm lượng tro thô (%)	ĐC	1,07	1,00 ^a	1,02 ^a	0,98 ^a	0,98 ^a	0,97 ^a	0,98 ^a
	CAS		1,03 ^a	1,03 ^a	1,02 ^a	1,01 ^a	1,03 ^a	1,02 ^a
	LSD (0,05)		0,05	0,06	0,06	0,08	0,07	0,07
Hàm lượng lipid thô (%)	ĐC	1,10	1,08 ^a	1,06 ^a	1,01 ^b	0,95 ^b	0,94 ^b	0,93 ^b
	CAS		1,09 ^a	1,08 ^a	1,07 ^a	1,05 ^a	1,02 ^a	1,01 ^a
	LSD (0,05)		0,03	0,06	0,07	0,06	0,07	0,05

Trong cùng một cột, các công thức có chỉ số mũ khác nhau thì khác nhau có ý nghĩa ở mức độ tin cậy 95%.

Công thức ĐC giảm nhanh hơn, giảm 17,32% so với ban đầu; công thức CAS giảm khá chậm, giảm 4,6% so với ban đầu.

- Hàm lượng tro thô của thịt gà đen sau 6 tháng bảo quản ở công thức ĐC giảm nhanh hơn, giảm 8,4% so với ban đầu; công thức CAS giảm khá ít, chỉ giảm 4,7% so với ban đầu. Tuy nhiên, hai công thức này không có sự sai khác đáng kể ở mức độ tin cậy 95% tại mọi thời điểm so sánh.

- Hàm lượng lipid thô của thịt gà đen ở hai công thức có xu hướng giảm dần và sau 3 tháng bảo quản trở đi, 2 công thức được so sánh với nhau đã cho thấy sự khác nhau là có ý nghĩa thống kê. Sau 6 tháng bảo quản, công thức ĐC có hàm lượng lipid giảm nhanh hơn, giảm đi 15,45% so với ban đầu và công thức CAS giảm ít hơn, chỉ giảm 8,1% so với ban đầu.

Có nhiều nghiên cứu chỉ ra rằng, hàm lượng protein, tro và lipid đều có xu hướng giảm xuống trong bảo quản lạnh đông thịt cá tươi [11, 12]. Tương tự như nghiên cứu của chúng tôi, trong quá trình bảo quản lạnh đông các tính thể băng ngoại bào lớn do cấp đông chậm (công thức ĐC) làm phá vỡ cấu trúc cơ, phá vỡ và tách các sợi nguyên cơ, do đó dẫn đến sự thay đổi các phản ứng sinh hóa xảy ra ở cấp độ tế bào, làm tăng quá trình oxy hóa lipid, biến tính protein và carbohydrate, làm giảm chất lượng thịt. Ở công thức CAS, cấp đông nhanh nên sự hình thành các tinh thể băng nhỏ dẫn đến tổn thương nội bào thấp hơn, sự biến đổi các thông số hóa sinh chậm hơn, làm chất lượng thịt ít bị thay đổi. Cùng với đó, quá trình rã đông và xử lý một phần cũng làm giảm chất lượng dinh dưỡng của thịt lạnh đông [13].

Nghiên cứu ảnh hưởng của công nghệ CAS đến chất lượng cảm quan của thịt gà đen sau thời gian bảo quản

Chất lượng của sản phẩm thực

phẩm không chỉ bao hàm giá trị dinh dưỡng mà còn có cả giá trị cảm quan. Do đó, chúng tôi tiến hành đánh giá cảm quan chất lượng thịt gà đen ở các công thức sau 6 tháng bảo quản. Kết quả thu được ở bảng 4.

Sau 6 tháng bảo quản, công thức CAS cho thấy các ưu thế về màu sắc, mùi, vị và điểm đánh giá chất lượng cảm quan vẫn đạt được chất lượng tốt. Trong khi đó ở công thức ĐC chất lượng cảm quan giảm nhiều hơn về vị và màu sắc nên chất lượng cảm quan chỉ đạt loại khá. Ở nhiệt độ bảo quản lạnh đông -25°C làm hạn chế hoạt động enzyme lipase, do đó làm giảm quá trình oxy hóa chất béo hình thành nên các hydroperoxide và các chất có mùi ôi, tanh. Do vậy, giữ được mùi vị của thịt gà đen. Đây là một minh chứng quan trọng về ảnh hưởng của công nghệ CAS, có thể duy trì được hương vị và màu sắc cũng như chất lượng cảm quan của sản phẩm gà đen.

Nghiên cứu ảnh hưởng của công nghệ CAS đến chỉ tiêu vi sinh vật của thịt gà đen sau thời gian bảo quản

Bảo quản lạnh đông là để hạn chế sự tăng trưởng của vi sinh vật và làm chậm hoạt động trao đổi chất của chúng, cho phép duy trì hầu hết các đặc tính của sản phẩm và bảo quản chúng trong thời gian dài [14]. Do đó, chúng tôi tiến hành đánh giá chất lượng vi sinh vật của thịt gà đen ở các công thức sau 6 tháng bảo quản. Kết quả thu được ở bảng 5.

Số liệu bảng 5 cho thấy, công thức bảo quản bằng công nghệ CAS có chỉ tiêu tổng số vi sinh vật hiếu khí giảm nhanh hơn, và hầu như các chỉ tiêu vi sinh vật của hai công thức đều nằm trong khoảng cho phép dựa theo TCVN 7046:2009.

Như vậy, công nghệ CAS có thể bảo quản thịt gà đen trong thời gian dài mà không làm biến đổi nhiều về chất lượng

Bảng 4. Đánh giá cảm quan thịt gà đen sau 6 tháng bảo quản ở các công thức.

Công thức	Màu sắc	Mùi	Vị	Điểm trung bình có trọng lượng	Xếp loại
Trước bảo quản	4,8±0,1	4,7±0,1	4,8±0,1	19,06	Tốt
ĐC	4,1±0,1	4,2±0,1	3,9±0,1	16,12	Khá
CAS	4,6±0,1	4,6±0,1	4,8±0,1	18,72	Tốt
Hệ số trọng lượng	1,0	1,4	1,6		

Bảng 5. Chỉ tiêu vi sinh vật của thịt gà đen ở các công thức sau 6 tháng bảo quản.

Chỉ tiêu	Trước bảo quản	Sau 6 tháng bảo quản	
		ĐC	CAS
Tổng số vi sinh vật hiếu khí (CFU/g)	535	267	62
<i>E. coli</i> (CFU/g)	KPH	KPH	KPH
<i>S. aureus</i> (CFU/g)	KPH	KPH	KPH
<i>Salmonella</i> (CFU/25g)	KPH	KPH	KPH

KPH: Không phát hiện.

cũng như đảm bảo về vệ sinh an toàn thực phẩm. Nghiên cứu này là một cơ sở quan trọng để có thể ứng dụng công nghệ CAS vào thực tế bảo quản thịt gà đen nhằm mục đích duy trì được chất lượng thịt sau bảo quản mà vẫn đảm bảo lưu trữ lâu dài, từ đó giúp nâng cao giá trị và khả năng xuất khẩu thịt gà đen Việt Nam ra thế giới.

Kết luận

Từ nghiên cứu thực nghiệm cho thấy, chất lượng thịt gà đen bảo quản bằng công nghệ CAS tốt hơn so với lạnh đông thông thường. Sau 6 tháng bảo quản, thịt gà đen được bảo quản bằng công nghệ CAS có các chỉ số màu sắc, độ dai không có sự sai khác đáng kể so với ban đầu; hạn chế tỷ lệ mất nước, chỉ giảm 1,35%, và chỉ số pH giảm nhẹ còn 5,9; các chỉ số hóa sinh thay đổi ít, hàm lượng protein thô, hàm lượng tro thô, hàm lượng lipid thô giảm lần lượt là 4,6%, 4,7% và 8,1% so với thịt gà đen tươi; chất lượng cảm quan vẫn duy trì ở loại tốt và các chỉ tiêu về vi sinh vật đảm bảo vệ sinh an toàn thực phẩm theo TCVN 7046:2009 về thịt tươi.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Trần Thị Mai Phương, Lê Thị Biên (2007), *Kỹ thuật chăn nuôi gà đặc sản (gà Ác, gà H'mông)*, NXB Nông nghiệp, tr.7-8.
- [2] S.N. Ahmed, et al. (2003), "Chemical sprays as a method for improvement in microbiological quality and shelf-life of fresh sheep and goat meats during refrigeration storage (5-7°C)", *Meat Science*, **63**, pp.339-344.
- [3] John N. Sofos (2005), *Improving the safety of fresh meat*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge England.
- [4] D.P. Michael, N.S. John, A.L. Branen (2005), *Antimicrobials in food*, Taylor and Francis Group.
- [5] ABI (2011), *CAS - Cells Alive System, The CAS Energy Function has an international patent*, 10pp.
- [6] M.B. Abdallah, J.A. Marchello, H.A. Ahmad (1999), "Effect of freezing and microbial growth on myoglobin derivatives of beef", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **47**, pp.4093-4099.
- [7] T.M. Ngapo, I.H. Babare, J. Reynolds, R.F. Mawson (1999), "Freezing and thawing rate effects on drip loss from samples of pork", *Meat Science*, **53**, pp.149-158.
- [8] C. Vieira, M.Y. Diaz, B. Martínez, M.D. García-Cachán (2009), "Effect of frozen storage conditions (temperature and length of storage) on microbial and sensory quality of rustic crossbred beef at different stages of aging", *Meat Science*, **83**, pp.398-404.
- [9] M.R. Oliveira, et al. (2015), "Meat quality of chicken breast subjected to different thawing methods", *Rev. Bras. Cienc. Avic*, **17**(2), pp.165-171.
- [10] C. Leygonie, T.J. Britz, L.C. Hoffman (2011), "Oxidative stability of previously frozen ostrich *M. iliofibularis* packaged under different modified atmospheric conditions", *International Journal of Food Science and Technology*, **46**, pp.1171-1178.
- [11] S.T. Arannilewa, S.O. Salawa, A.A. Sorungbe, B.B. Olasalawu (2005), "Effect of frozen period on the chemical, microbiological and sensory quality of frozen tilapia fish (*Sarotherodon galilaleus*)", *African Journal of Biotechnology*, **4**(8), pp.852-855.
- [12] Ali Aberoumand (2013), "Impact of freezing on nutritional composition of some less known selected fresh fishes in Iran", *International Food Research Journal*, **20**(1), pp.347-350.
- [13] C. Leygonie, T.J. Britz, L.C. Hoffman (2012), "Meat quality comparison between fresh and frozen/thawed ostrich *M. iliofibularis*", *Meat Science*, **91**(3), pp.364-368.
- [14] X. He, R. Liu, S. Nirasawa, D. Zheng, H. Liu (2013), "Effect of high voltage electrostatic field treatment on thawing characteristics and post-thawing quality of frozen pork tenderloin meat", *Journal of Food Engineering*, **115**, pp.245-250.

Nghiên cứu hiệu ứng của chế phẩm nano bạc tạo bằng phương pháp chiếu xạ gamma phối trộn với kẽm-EDTA lên nấm *Puccinia spp.* gây bệnh gỉ sắt ở cây hoa cúc

Nguyễn Duy Hạng*, Nguyễn Tấn Mân, Phạm Thị Sâm, Trần Thị Thủy,
Trần Thị Tâm, Nguyễn Trọng Hoàng Phong, Lê Xuân Cường,
Lê Hữu Tư, Lê Văn Toàn, Nguyễn Tường Ly Lan

Viện Nghiên cứu hạt nhân

Ngày nhận bài 2/8/2017; ngày chuyển phản biện 7/8/2017; ngày nhận phản biện 28/9/2017; ngày chấp nhận đăng 12/10/2017

Tóm tắt:

Hiệu ứng của chế phẩm nano bạc tạo bằng phương pháp chiếu xạ gamma phối trộn với kẽm-EDTA tới nấm *Puccinia spp.* gây bệnh gỉ sắt (bệnh cóc) ở cây hoa cúc cũng như khả năng sinh trưởng của cây đã được khảo sát ở điều kiện *in vitro* và điều kiện nhà kính. Kết quả cho thấy, nấm *Puccinia spp.* rất nhạy cảm với chế phẩm nano bạc phối trộn với kẽm-EDTA, nồng độ (3 mg Ag-20 mg Zn/l) ức chế hoàn toàn sự gây bệnh của nấm trên cây hoa cúc. Phun chế phẩm nano bạc phối trộn với kẽm-EDTA làm giảm 100% tỷ lệ bệnh gỉ sắt do nấm *Puccinia spp.* gây ra và làm cho cây hoa cúc sinh trưởng tốt hơn. Nghiên cứu mở ra hướng ứng dụng mới, sử dụng chế phẩm nano bạc-kẽm-EDTA thay thế cho các loại thuốc hóa học để phòng bệnh gỉ sắt cho cây hoa cúc Đà Lạt.

Từ khóa: Bệnh cóc, bệnh gỉ sắt, cây hoa cúc, kẽm-EDTA, nano bạc, *Puccinia spp.*

Chỉ số phân loại: 2.9

Mở đầu

Bệnh gỉ sắt (bệnh cóc) là một trong những bệnh hại chính trên cây hoa cúc, nguyên nhân là do nấm *Puccinia chrysanthemi* và *Puccinia horiana* gây ra. Bệnh gỉ sắt ảnh hưởng đến khả năng quang hợp của cây, do đó làm giảm năng suất cũng như chất lượng hoa [1-4]. Hiện tại, nhiều loại thuốc bảo vệ thực vật như Daconil, Nativo... đã được sử dụng để diệt trừ loại nấm bệnh này [5] nhưng hiệu quả phòng trừ vẫn còn hạn chế, gây ô nhiễm môi trường và đặc biệt giá thành của chúng khá cao. Nano bạc chế tạo bằng phương pháp chiếu xạ gamma đã được nghiên cứu ứng dụng để phòng trừ vi rút, vi khuẩn và vi nấm gây hại [6]. Nhiều nghiên cứu đã chứng minh tính hiệu quả của nano bạc trong phòng trừ bệnh cho cây trồng [6, 7]. Tuy nhiên, phối trộn nano bạc với một vài nguyên tố dinh dưỡng để tạo ra chế phẩm có khả năng phòng trừ bệnh, tăng khả năng sinh trưởng

cho cây hiện vẫn chưa được công bố. Vì lý do đó, nghiên cứu này được thực hiện nhằm khảo sát khả năng ức chế nấm *Puccinia spp.* gây bệnh gỉ sắt trên cây hoa cúc của chế phẩm nano bạc tạo bằng phương pháp chiếu xạ phối trộn với kẽm-EDTA cũng như đánh giá sự sinh trưởng của cây hoa cúc Đà Lạt được xử lý bằng chế phẩm này.

Nội dung nghiên cứu

Đối tượng

- Các hóa chất được sử dụng để điều chế chế phẩm nano bạc phối trộn với kẽm là bạc nitrat (AgNO_3), chitosan, axit acetic (CH_3COOH), ammonium hydroxid (NH_4OH) và Zn-EDTA.

- Chủng vi nấm *Puccinia spp.* sử dụng trong thực nghiệm là chủng vi nấm gây bệnh gỉ sắt, được nhân nuôi trực tiếp trên cây hoa cúc tại vườn thực nghiệm, Trung tâm Công nghệ Bức xạ, Viện Nghiên cứu hạt nhân.

- Giống hoa cúc Vạn Thọ sử dụng

trong thực nghiệm được nhân giống bằng phương pháp giâm cành tại Làng hoa Hà Đông, Đà Lạt, Lâm Đồng.

Phương pháp

- Nano bạc được điều chế bằng phương pháp chiếu xạ gamma Co-60: Dung dịch 2,5 mM AgNO_3 được chiếu xạ trên nguồn gamma Co-60 (GC-5000) với liều xạ 12 kGy, suất liều 2,3 kGy/giờ. Dung dịch nano bạc sử dụng trong thực nghiệm có các đặc trưng sau: Hạt nano bạc có kích thước trung bình 10 nm, hàm lượng bạc trong dung dịch 0,25 mg/ml.

- Zn-EDTA được phối trộn với dung dịch nano bạc tạo chế phẩm nano Ag-Zn.EDTA.

- Đánh giá hiệu quả kháng nấm *Puccinia spp.* của chế phẩm nano Ag-Zn.EDTA trong điều kiện phòng thí nghiệm (*in vitro*): Nấm *Puccinia spp.* được nhân nuôi trên lá cúc; lá cúc đã nhiễm nấm gỉ sắt được nhúng vào dung dịch nano Ag-Zn.EDTA với hàm

* Tác giả liên hệ; Tel: 0263.3823222; Email: nguyenduyhang7@yahoo.com

Study on the effect of nano-silver synthesized by gamma radiation in combination with zinc-EDTA on chrysanthemum white rust caused by *Puccinia spp.* in chrysanthemum

Duy Hang Nguyen*, Tan Man Nguyen, Thi Sam Pham, Thi Thuy Tran, Thi Tam Tran, Trong Hoanh Phong Nguyen, Xuan Cuong Le, Huu Tu Le, Van Toan Le, Tuong Ly Lan Nguyen

Nuclear Research Institute

Received 2 August 2017; accepted 12 October 2017

Abstract:

Antifungal effects of nano-silver synthesized by gamma radiation in combination with zinc-EDTA on *Puccinia spp.*, the causal agent of the chrysanthemum white rust disease, were investigated. The effect of nano-silver in combination with zinc-EDTA on the growth of chrysanthemum plant and the chrysanthemum white rust control was experimented in vitro and under greenhouse condition. The results showed that nano-silver with zinc-EDTA strongly inhibited the chrysanthemum white rust causal pathogen *Puccinia spp.* When nano-silver with zinc-EDTA was applied as a fungicide, the chrysanthemum white rust incidence in chrysanthemum reduced by 100%, and growth parameters of chrysanthemum plants significantly increased as compared to the corresponding control. The objective of this study was to evaluate the effect of nano-silver synthesized by gamma radiation in combination with zinc-EDTA on the chrysanthemum plant growth promotion and control of the chrysanthemum white rust disease in chrysanthemum.

Keywords: Antifungal, chrysanthemum, chrysanthemum white rust, nano-silver, *Puccinia spp.*, zinc-EDTA.

Classification number: 2.9

lượng Ag-Zn (mg/ml) khác nhau: 0-0 (mg/ml); 1-20 (mg/ml); 3-20 (mg/ml); 5-20 (mg/ml) và 10-20 (mg/ml). Sau đó, lá cúc được nuôi ủ trên giá thể vôi có độ ẩm 100% ở nhiệt độ 25°C. Hiệu quả kháng nấm *Puccinia spp.* của dung dịch Ag-Zn.EDTA được đánh giá bằng phương pháp đếm số nốt gỉ sắt (mụn cóc) trên lá cúc sau 10 ngày xử lý chế phẩm.

- Đánh giá hiệu quả kháng nấm *Puccinia spp.* của chế phẩm nano Ag-Zn.EDTA trên cây hoa cúc trong điều kiện nhà kính (ngoài đồng ruộng):

+ *Thực nghiệm 1:* Phun bào tử nấm *Puccinia spp.* lên cây hoa cúc, ủ vào buồng ẩm khoảng 3 ngày. Sau khi mầm bệnh xuất hiện ở mặt dưới của lá, chế phẩm nano Ag-Zn.EDTA được phun với hàm lượng bạc-kẽm theo từng lô



thực nghiệm như sau: Lô 1 (phun Ag 1 ppm-Zn 20 ppm), lô 2 (phun Ag 3 ppm-Zn 20 ppm), lô 3 (phun Ag 5 ppm-Zn 20 ppm), lô 4 (phun Ag 0 ppm-Zn 20 ppm), lô 5 (phun thuốc Daconil, 1 ml/l), lô 6 (phun nước). Theo dõi, xác định nồng độ chế phẩm thích hợp có khả năng ức chế nấm *Puccinia spp.*

+ *Thực nghiệm 2:* Phun bào tử nấm *Puccinia spp.* lên cây hoa cúc và phun chế phẩm nano Ag-Zn với liều lượng gây ức chế bệnh đã được chọn ở thực nghiệm trước, sau đó ủ vào buồng ẩm 3 ngày; các lô thực nghiệm được phun như sau: Lô 7 phun chế phẩm nano Ag-Zn.EDTA; lô 8 phun thuốc Daconil (1 ml/l); lô 9 phun Zn-EDTA (20 mg/l); lô 10 (không gây nhiễm bệnh, phun chế phẩm nano Ag-Zn.EDTA).

+ *Thực nghiệm 3:* Không gây nhiễm bệnh gỉ sắt, phun chế phẩm với liều lượng gây ức chế bệnh gỉ sắt đã được chọn ở thí nghiệm trước. Lô A (cây hoa cúc không gây nhiễm, phun nước); lô B (cây hoa cúc không gây nhiễm, phun chế phẩm nano Ag-Zn.EDTA); lô C (cây hoa cúc không gây nhiễm, phun thuốc Daconil 1 ml/l).

- Đếm số nốt gỉ sắt trên lá cúc bị bệnh (nốt gỉ sắt bị chết và nốt gỉ sắt không phát triển) và so sánh với số nốt gỉ sắt ở lá cúc không xử lý chế phẩm. Các chỉ số sinh trưởng của cây hoa cúc như chiều cao cây, số lá, kích thước lá... cũng được đánh giá ở tất cả các lô thí nghiệm.

- Xử lý số liệu: Sử dụng phần mềm Excel 2013 để phân tích và tổng hợp các số liệu thu thập được từ các lô thí nghiệm. Dùng phần mềm SPSS 16.0 để xử lý thống kê.



Hình 1. Nuôi ủ lá cúc bị bệnh nấm cóc trong điều kiện phòng thí nghiệm.

Kết quả và thảo luận

Ảnh hưởng của chế phẩm nano Ag-Zn.EDTA lên nấm Puccinia spp. gây bệnh gỉ sắt trên lá cúc trong điều kiện phòng thí nghiệm

Kết quả ở bảng 1 cho thấy nấm *Puccinia spp.* bị ức chế phát triển sau 10 ngày xử lý chế phẩm. Số mụn cóc bị chết 77,8% khi xử lý với liều lượng 1-20 (Ag-Zn) mg/l. Ở liều lượng (Ag-Zn) cao hơn số mụn cóc bị ức chế hoàn toàn (100%).

Tuy nhiên khi xử lý lá cúc bằng chế phẩm nano Ag-Zn.EDTA với hàm lượng 10-20 (Ag-Zn) mg/l gây tổn thương lớp tế bào biểu bì và làm cho sắc tố lá bị biến đổi. Ở hàm lượng 3-20 (Ag-Zn) mg/l không ảnh hưởng đến tế bào và sắc tố lá (hình 2).

Ảnh hưởng của chế phẩm nano Ag-Zn.EDTA lên nấm Puccinia spp. gây bệnh gỉ sắt trên cây hoa cúc trồng trong nhà kính

Khảo sát sự ảnh hưởng của chế phẩm nano Ag-Zn.EDTA lên nấm *Puccinia spp.* được gây nhiễm trực tiếp trên cây hoa cúc trồng trong điều kiện nhà kính (phun chế phẩm khi bệnh gỉ sắt bắt đầu xuất hiện ở lá):

Ở phần thực nghiệm này, cây hoa cúc được gây nhiễm bệnh bằng cách phun dịch sinh khối bào tử nấm *Puccinia spp.* lên cây hoa cúc. Sau 8 ngày gây nhiễm khi mầm bệnh bắt đầu xuất hiện ở lá, cây hoa cúc được phun chế phẩm nano Ag-Zn.EDTA với liều lượng bạc-kẽm có trong dung dịch như miêu tả trong phần phương pháp. Kết quả thực nghiệm được minh họa ở hình 3.

Hình 3 cho thấy lô thí nghiệm xử lý bằng nước số mụn cóc xuất hiện sau 40 ngày gây nhiễm là 8,33 mụn cóc/lá; lô thí nghiệm xử lý bằng dung dịch Zn-EDTA số mụn cóc trên lá là 0,99

Bảng 1. Ảnh hưởng của chế phẩm nano Ag-Zn.EDTA lên sự phát triển của nấm *Puccinia spp.* gây bệnh gỉ sắt trên cây hoa cúc (sau 10 ngày xử lý).

Nồng độ Ag-Zn (mg/l)	Số mụn cóc trước xử lý	Số mụn cóc chết sau xử lý	% số mụn cóc bị ức chế
0-0	75,0	00,0	00,0 ^c
1-20	72,0	56,0	77,8 ^b
3-20	73,0	73,0	100,0 ^a
5-20	72,0	72,0	100,0 ^a
10-20	74,0	74,0	100,0 ^a

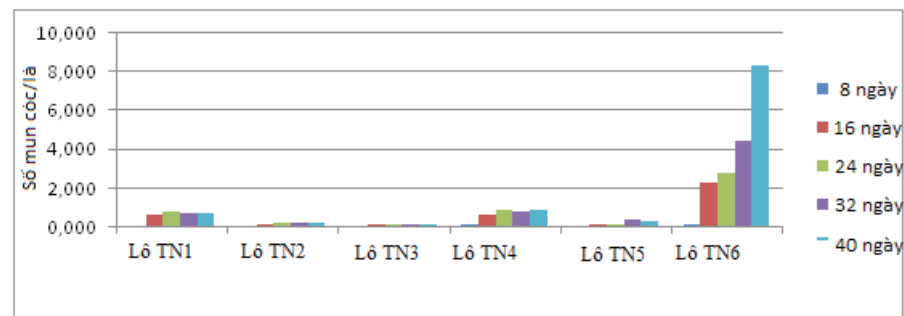
Ghi chú: Trong cùng một cột các giá trị có các chữ cái a,b,c theo sau chỉ sự khác biệt có ý nghĩa thống kê ($P < 0,05$).



(A)-1 nấm cóc sau xử lý bằng chế phẩm nanoAg(3mg/l)-Zn(20mg/l)
(A)-2 nấm cóc sau xử lý bằng nước

(B)-1 nấm cóc sau xử lý bằng chế phẩm nanoAg(10mg/l)-Zn(20mg/l)
(B)-2 nấm cóc sau xử lý bằng nước

Hình 2. Ảnh hưởng của chế phẩm nano Ag-Zn.EDTA lên sự phát triển của nấm gỉ sắt (nấm cóc) trên lá cúc.



Hình 3. Sự phát triển của nấm gỉ sắt *Puccinia spp.* trên cây hoa cúc sau khi xử lý chế phẩm nano Ag-Zn.EDTA.

mụn cóc/lá. Ở các lô thực nghiệm xử lý bằng dung dịch nano Ag-Zn.EDTA (lô 2 và lô 3) tương ứng với nồng độ Ag 3 mg/l và 5 mg/l, số mụn cóc xuất hiện trên lá sau 40 ngày xử lý là 0,26 mụn cóc/lá và 0,14 mụn cóc/lá. Kết quả thu được chứng tỏ hai lô thí nghiệm này có hiệu ứng tương đương. Lô 5 xử lý thuốc Daconil có hiệu ứng

tương đương với lô 3. Lô 1 cho hiệu quả thấp hơn, số mụn cóc xuất hiện là 0,71 mụn cóc/lá sau 40 ngày xử lý.

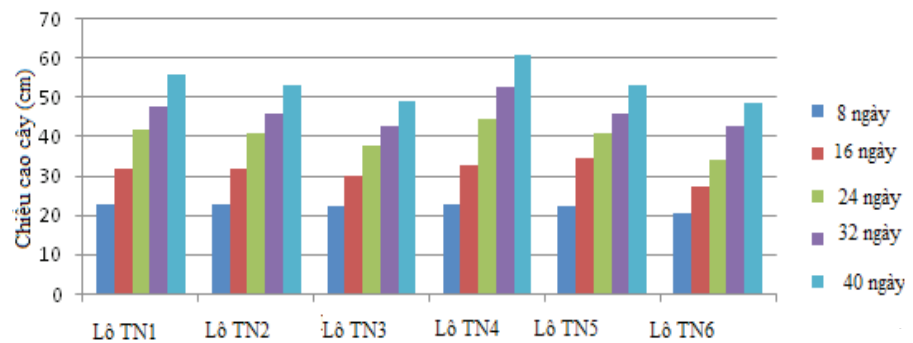
Khảo sát sự ảnh hưởng của chế phẩm nano Ag-Zn.EDTA lên sự sinh trưởng của cây hoa cúc trồng trong điều kiện nhà kính:

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của chế

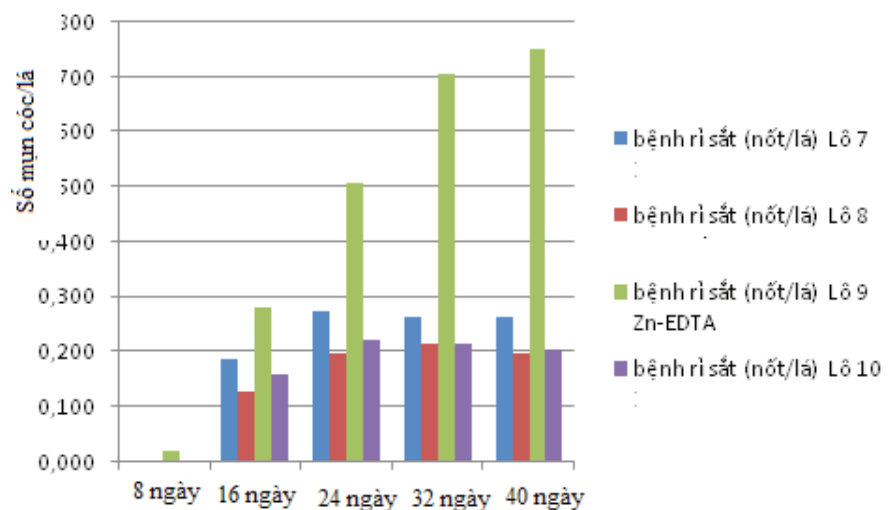
phẩm nano Ag-Zn.EDTA lên chiều cao của cây hoa cúc được thể hiện ở hình 4. Sau 40 ngày nuôi trồng trong nhà kính, cây hoa cúc ở lô thí nghiệm bằng dung dịch Zn-EDTA có chiều cao cây trung bình là 61,0 cm; lô xử lý bằng nước có chiều cao thấp nhất (48,60 cm), còn lô 1 (Ag 1 mg-Zn 20 mg/l) và lô 2 (Ag 3 mg-Zn 20 mg/l) thì giá trị này là 56,07 cm và 53,40 cm. Ở lô 3 (Ag 5 mg/l-Zn 20 mg/l) cây có chiều cao trung bình là 49,13 cm, tương đương với chiều cao cây ở lô 6 (xử lý bằng nước). Như vậy, Zn.EDTA có tác dụng làm cho cây hoa cúc sinh trưởng tốt hơn. So sánh cây hoa cúc xử lý bằng dung dịch nano Ag-Zn.EDTA (Ag 5 mg/l-Zn 20 mg/l) với cây hoa cúc xử lý bằng dung dịch nano Ag không có Zn.EDTA (Ag 5 mg/l) thì chiều cao của cây hoa cúc xử lý không có Zn.EDTA giảm, lùn, lá nhỏ (số liệu không trình bày trong bài báo này). Như vậy, cây hoa cúc sau khi xử lý bằng chế phẩm nano Ag-Zn.EDTA với hàm lượng (Ag 5 mg/l-Zn 20 mg/l) không ảnh hưởng đến sự phát triển chiều cao của cây mà còn có hiệu ứng ức chế mạnh sự phát triển của nấm *Puccinia spp.*

Khảo sát sự ảnh hưởng của chế phẩm nano Ag-Zn.EDTA lên nấm Puccinia spp. được gây nhiễm trực tiếp trên cây hoa cúc trồng trong điều kiện nhà kính (phun chế phẩm sau khi gây nhiễm bào tử nấm, mụn cóc chưa xuất hiện):

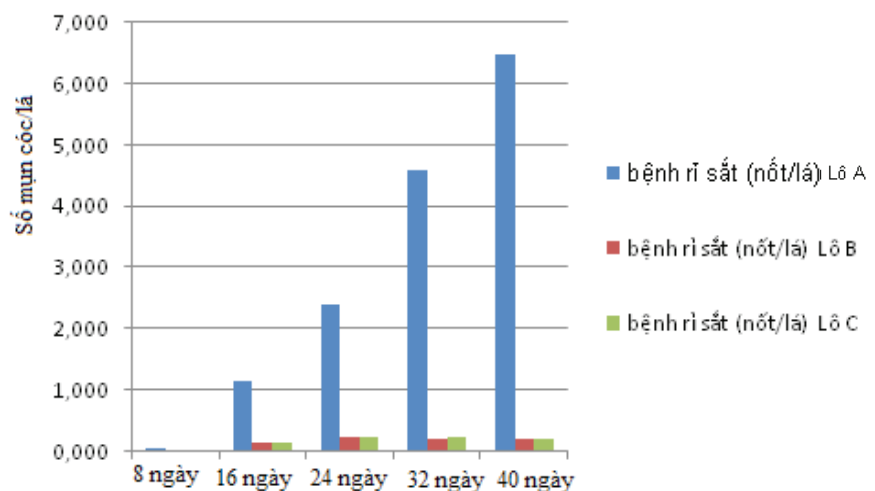
Kết quả thực nghiệm phun chế phẩm sau khi gây nhiễm bào tử nấm lên cây hoa cúc được thể hiện ở hình 5. Sau 8 ngày phun chế phẩm nano Ag-Zn.EDTA với hàm lượng 3-20 (Ag-Zn) mg/l, bào tử nấm bị ức chế không nảy mầm phát triển thành mụn cóc; còn ở lô thực nghiệm phun bằng dung dịch Zn.EDTA thì bào tử *Puccinia spp.* nảy mầm tạo số mụn cóc trên lá 0,02 mụn cóc/lá. Như vậy thực nghiệm này cho thấy chế phẩm nano Ag-Zn.EDTA



Hình 4. Sự phát triển chiều cao của cây hoa cúc sau xử lý chế phẩm nano Ag-Zn.EDTA.



Hình 5. Sự phát triển của nấm *Puccinia spp.* trên cây hoa cúc sau khi gây nhiễm và phun chế phẩm nano Ag-Zn.EDTA.



Hình 6. Sự phát triển của nấm gỉ sắt *Puccinia spp.* trên cây hoa cúc được phun chế phẩm nano Ag-Zn.EDTA.

có khả năng ức chế sự nảy mầm bào tử, ngăn cản sự lây lan bào tử nấm *Puccinia spp.* gây hại cho cây hoa cúc.

Khảo sát hiệu ứng phòng bệnh nấm gỉ sắt Puccinia spp. ở cây hoa cúc bằng chế phẩm nano Ag-Zn.EDTA:

Trong thực nghiệm này cây hoa cúc được phun chế phẩm nano Ag-Zn.EDTA để đánh giá hiệu ứng phòng bệnh. Lô A (không phun chế phẩm nano Ag-Zn.EDTA, phun nước); lô B (phun chế phẩm nano Ag-Zn.EDTA); lô C (phun thuốc Daconil 1 ml/l). Kết quả được minh họa ở hình 6 cho thấy cây hoa cúc được phun chế phẩm nano Ag-Zn.EDTA thì bệnh gỉ sắt không xuất hiện, cây hoa cúc sinh trưởng tốt. Cây không phun chế phẩm nano Ag-Zn.EDTA bệnh gỉ sắt phát triển mạnh. Như vậy, có thể sử dụng chế phẩm này thay cho thuốc Daconil để phòng bệnh gỉ sắt cho cây hoa cúc.

Kết luận

Chế phẩm nano Ag tạo bằng phương pháp chiếu xạ gamma phối

trộn với Zn-EDTA là chế phẩm có hiệu quả trong phòng và trị bệnh gỉ sắt (bệnh cóc) ở cây hoa cúc. Chế phẩm không những không làm ảnh hưởng đến khả năng sinh trưởng của cây hoa mà còn giúp sinh trưởng mạnh hơn. Nghiên cứu cho thấy chế phẩm nano Ag-Zn.EDTA có khả năng thay thế cho một vài loại thuốc hóa học như Daconil, Nativo, Macozeb... đang sử dụng hiện nay.

LỜI CẢM ƠN

Tập thể tác giả xin trân trọng cảm ơn Bộ Khoa học và Công nghệ, Viện Năng lượng Nguyên tử Việt Nam đã hỗ trợ thực hiện nghiên cứu thông qua Dự án sản xuất thử nghiệm mã số DASXTN.01/16/VNCHN.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] M.R. Bonde, C.A. Murphy, et al. (2015), "Evidence for systemic infection by *Puccinia horiana*, Causal agent of *Chrysanthemum white rust*", *Chrysanthemum. Phytopathology*, **105**, pp.91-98.
- [2] P. Chen, L. Song, Y. Liu and Y. Feng

(2007), "Synthesis of silver nanoparticles by γ -ray irradiation in acetic acid solution containing chitosan", *Radiation Physics and Chemistry*, **76**, pp.1165-1168.

[3] R. Yoksan, S. Chirachanchai (2009), "Silver nanoparticles dispersing in chitosan solution: Preparation by γ -ray irradiation and their antimicrobial activities", *Materials Chemistry and Physics*, **115**, pp.296-302.

[4] T. Noma, M. Colurga-Garcia, M. Brewer (2010), *Chrysanthemum white rust (Puccinia horiana)*, Michigan Department of Agriculture. Michigan State University.

[5] H. McCain, Karen Gonot (1979), *Fungicide for control of Chrysanthemum rust*, California Agriculture.

[6] D. Long, G. Wu, S. Chen (2007), "Preparation of oligochitosan stabilized silver nanoparticles by gamma irradiation", *Radiation Physics and Chemistry*, **76**, pp.1126-1131.

[7] Jin Hee Jung, Sang Woo Kim, Ji Seon Min, Young Jae Kim, Kabir Lamsal, Kyoung Su Kim, Youn Su Lee (2010), "The Effect of Nano-Silver Liquid against the White Rot of the Green Onion Caused by *Sclerotium cepivorum*", *The Korean Society of Mycology, Microbiology*, **38(1)**, pp.39-45.

QUY ĐỊNH VỀ BÀI VIẾT ĐĂNG TẢI TRÊN TẠP CHÍ

Yêu cầu chung

Bài viết gửi đăng trên Tạp chí phải là bài viết nguyên thủy (chưa được công bố trước đó). Tác giả không được gửi đăng bài viết trên các tạp chí khác cho đến khi có quyết định xét duyệt của Ban Biên tập.

Bài báo dài không quá 10 trang (bao gồm cả bảng biểu, ghi chú, tài liệu tham khảo và phụ lục); font chữ: Times New Roman; cỡ chữ 13; khổ giấy A4, lề trên 2 cm, lề dưới 2 cm, lề trái 3 cm, lề phải 2 cm.

Bài viết gửi về Tòa soạn dưới dạng file mềm và bản in; có thể gửi trực tiếp đến Tạp chí (Phòng 507, số 113 Trần Duy Hưng, Cầu Giấy, Hà Nội) hoặc qua hòm thư điện tử, địa chỉ: khcnvn@most.gov.vn.

Tên bài báo

- Tên bài báo được viết bằng tiếng Việt và tiếng Anh, trên trang đầu của bài báo, không gạch chân hay viết nghiêng.

- Tên bài báo phải ngắn gọn, rõ ràng và phù hợp với nội dung bài báo.

- Phía dưới tên bài báo là tên tác giả không viết chức danh và học hàm, học vị. Nếu có nhiều tác giả làm việc ở các cơ quan khác nhau thì tên tác giả được đánh số (^{1,2...}) ở phía trên. Dấu hoa thị (*) chỉ tác giả liên hệ, được viết ở cuối trang đầu tiên của bài báo.

Tóm tắt

Tóm tắt bằng tiếng Việt và tiếng Anh. Nêu được mục đích, phương pháp nghiên cứu chính, kết quả nghiên cứu và kết luận chủ yếu. Từ khoá bằng cả tiếng Việt và tiếng Anh theo thứ tự alphabet. Chỉ số phân loại (theo hướng dẫn).

Dẫn nhập/đặt vấn đề

Định nghĩa vấn đề, tóm lược vấn đề nghiên cứu đã được công bố trong và ngoài nước, nêu mục tiêu nghiên cứu và giải thích sự lựa chọn đề tài và mục tiêu nghiên cứu để thấy được tính thời sự, tính khoa học và sự cần thiết của vấn đề nghiên cứu.

Đối tượng và phương pháp

Đối tượng nghiên cứu cần trình bày tiêu chuẩn lựa chọn, đặc điểm đối tượng nghiên cứu.

Phương pháp nghiên cứu cần nêu rõ cách tiếp cận nghiên cứu, loại hình nghiên cứu, phương pháp đo lường, công thức tính cỡ mẫu, phương pháp xử lý số liệu, mô tả kỹ các kỹ thuật tiến hành trong nghiên cứu; các quan điểm, lập luận, ý kiến tranh luận, các dẫn chứng...

Kết quả

Trình bày đầy đủ, khách quan các kết quả thu được sau nghiên cứu, các kết quả này phải phục vụ cho mục tiêu nghiên cứu. Các số liệu phải chính xác và khớp với nhau.

Phần kết quả nghiên cứu chỉ trình bày các kết quả nghiên cứu của đề tài, không giải thích, so sánh và bàn luận.

Bàn luận

Chủ yếu bàn luận các vấn đề liên quan đến mục tiêu đề tài.

Nhận xét, đánh giá một cách khách quan các kết quả nghiên cứu, có so sánh với các tác giả khác để khẳng định hoặc phủ định những hiểu biết đã có, qua đó nêu được những điểm mới và đóng góp của đề tài.

Dự báo hướng nghiên cứu tiếp và khả năng ứng dụng các kết quả nghiên cứu vào thực tiễn.

Kết luận

Nêu kết quả nghiên cứu chủ yếu của đề tài có tính khái quát liên quan đến mục tiêu nghiên cứu, đề xuất các vấn đề tiếp tục nghiên cứu.

Chú thích và tài liệu tham khảo

Chú thích được đánh số theo thứ tự xuất hiện (^{1,2,3...}) và được trình bày ngay ở cuối trang viết (footnote). Các tài liệu tham khảo được đánh số theo thứ tự xuất hiện để chỉ dẫn chúng được trích dẫn ở đâu trong bài báo. Số thứ tự được đánh trong ngoặc vuông, ví dụ: [3] với 1 hoặc [2, 5, 7-9] với nhiều số chỉ dẫn.

Tác giả (Năm xuất bản), "Tên tài liệu được trích dẫn", *Tên nguồn*, **tập (số)**, pp<trang đầu-trang cuối>

Tác giả: là tác giả/các tác giả của tài liệu được tham khảo, trích dẫn.

Năm xuất bản: năm xuất bản của tài liệu được tham khảo, trích dẫn.

Tên tài liệu được trích dẫn: là tên bài báo, chương/phần sách...

Tên nguồn có thể là tên tạp chí, tên sách, hay tên tài liệu gốc của tài liệu được trích dẫn (phần này được in nghiêng).

Tập (số): dành cho nguồn trích là tạp chí, sách hoặc các xuất bản phẩm khác (phần này in đậm).

Trang đầu-trang cuối là số thứ tự các trang phản ánh nơi cư trú của tài liệu được trích dẫn trong tài liệu nguồn.

Chú ý: nếu có ≥ 2 tài liệu tham khảo do cùng 1 tác giả/nhóm tác giả, cùng năm công bố, thì các tài liệu tham khảo này cần được đánh dấu a, b... sau năm xuất bản (ví dụ: 1986a).

Nếu có một số tài liệu tham khảo trong cùng 1 bài báo được trích dẫn có số trang khác nhau thì cần trích dẫn thêm số trang, ví dụ: Kitchen (1982, p 39).

Các yêu cầu khác

- Bài viết không đạt yêu cầu, Tòa soạn không trả lại bản thảo.

- Bài viết chỉ được đăng khi phản biện nhận xét về chất lượng bài báo đồng ý cho đăng.

- Bản quyền: tác giả đồng ý trao bản quyền bài viết (bao gồm cả phần tóm tắt) cho Ban Biên tập Tạp chí.

PHÂN LOẠI LĨNH VỰC KHOA HỌC

1. Khoa học tự nhiên

- 1.1. Toán học và thống kê
- 1.2. Khoa học máy tính và thông tin
- 1.3. Vật lý
- 1.4. Hóa học
- 1.5. Khoa học trái đất
- 1.6. Khoa học sự sống
- 1.7. Khoa học môi trường
- 1.8. Khoa học nano
- 1.9. Khoa học tính toán
- 1.10. Các lĩnh vực khoa học tự nhiên khác

2. Khoa học kỹ thuật và công nghệ

- 2.1. Kỹ thuật dân dụng: kỹ thuật kiến trúc; kỹ thuật xây dựng; kỹ thuật kết cấu và đô thị; kỹ thuật giao thông vận tải; kỹ thuật thủy lợi; kỹ thuật địa chất công trình
- 2.2. Kỹ thuật điện, kỹ thuật điện tử, kỹ thuật thông tin
- 2.3. Kỹ thuật cơ khí, chế tạo máy
- 2.4. Kỹ thuật hóa học
- 2.5. Kỹ thuật vật liệu và luyện kim
- 2.6. Kỹ thuật y học
- 2.7. Kỹ thuật môi trường
- 2.8. Công nghệ sinh học công nghiệp
- 2.9. Công nghệ nano
- 2.10. Kỹ thuật thực phẩm và đồ uống
- 2.11. Các lĩnh vực khác của khoa học kỹ thuật và công nghệ

3. Khoa học y - dược

- 3.1. Y học cơ sở
- 3.2. Y học lâm sàng
- 3.3. Y học dự phòng
- 3.4. Dược học
- 3.5. Các lĩnh vực khác của Y - dược học

4. Khoa học nông nghiệp

- 4.1. Trồng trọt
- 4.2. Chăn nuôi
- 4.3. Thú y
- 4.4. Lâm nghiệp
- 4.5. Thủy sản
- 4.6. Công nghệ sinh học trong nông nghiệp, thủy sản
- 4.7. Các lĩnh vực khác của khoa học nông nghiệp

5. Khoa học xã hội và nhân văn

- 5.1. Tâm lý học
- 5.2. Kinh tế và kinh doanh
- 5.3. Khoa học giáo dục
- 5.4. Xã hội học
- 5.5. Pháp luật
- 5.6. Khoa học chính trị
- 5.7. Địa lý kinh tế và xã hội
- 5.8. Thông tin đại chúng và truyền thông
- 5.9. Lịch sử và khảo cổ học
- 5.10. Ngôn ngữ học và văn học
- 5.11. Triết học, đạo đức và tôn giáo
- 5.12. Nghiên cứu về khu vực và quốc tế
- 5.13. Các lĩnh vực khác của khoa học xã hội và nhân văn

TẠP CHÍ KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

Vietnam Journal of Science and Technology - MOST

Volume 60 - Number 1 - January 2018

Nghiên cứu sự thay đổi tính chất từ trong hệ hợp chất $\text{La}_{2/3}\text{Pb}_{1/3}\text{MnO}_3$ khi thay thế Co cho Mn.

Vũ Văn Khải, Nguyễn Huy Sinh, Phạm Thế Tân, Chu Văn Tuấn

Nghiên cứu cấu trúc electron của cluster ScSi_4^{-0} bằng phương pháp đa cấu hình CASSCF/CASPT2.

Nguyễn Minh Thảo, Nguyễn Hoàng Khang, Trần Quốc Trị, Bùi Thọ Thanh, Trần Văn Tân

Ứng dụng phương pháp SDS-PAGE trong nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng SDS đến khả năng chiết protein trong gạo.

Nguyễn Thị Đông, Trần Trung, Vũ Thị Thu Hà, Trần Đình Phong, Nguyễn Thị Quỳnh Hoa

Nghiên cứu thiết kế hệ thống giám sát - điều khiển từ xa cho lưới phân phối điện hạ áp.

Lê Xuân Sanh, Trần Vũ Kiên

Đánh giá khả năng tăng tuổi thọ mỏi của kết cấu hàn khi được xử lý bằng phương pháp rung khử ứng suất dư.

Bùi Mạnh Cường, Nguyễn Văn Dương

Nghiên cứu, thiết kế và chế tạo máy tuyển than huyền phù kiểu bánh xe đứng.

Cao Ngọc Đầu, Nguyễn Anh, Lê Văn Lợi

Nghiên cứu phương pháp xác định hệ số cản giảm chấn ô tô.

Đặng Việt Hà

Nghiên cứu chế tạo và khảo sát các tính chất của blend EPDM/ENR50 liên kết ngang bằng nhựa phenolic.

Lê Minh Tân, Võ Hữu Thảo

Phân tích thực nghiệm và mô hình số ứng xử cơ học của dầm gỗ liên hợp hiện đại.

Trần Văn Đăng, Trần Đồng

Kết quả thử nghiệm hiệu lực của bả KIBAMID 7.5RB diệt kiến lửa (*Solenopsis geminata*) và kiến vàng nhỏ (*Monomorium pharaonis*).

Nguyễn Thị My, Nguyễn Thúy Hiền

Ảnh hưởng của công nghệ bảo quản CAS (cells alive system) đến chất lượng thịt gà đen.

Đào Thùy Dương, Lê Tất Khương, Đoàn Thị Bắc, Tạ Thu Hằng

Nghiên cứu hiệu ứng của chế phẩm nano bạc tạo bằng phương pháp chiếu xạ gamma phối trộn với kẽm-EDTA lên nấm *Puccinia spp.* gây bệnh gỉ sắt ở cây hoa cúc.

Nguyễn Duy Hạng, Nguyễn Tấn Mân, Phạm Thị Sâm, Trần Thị Thủy, Trần Thị Tâm, Nguyễn Trọng Hoàng Phong, Lê Xuân Cường, Lê Hữu Tư, Lê Văn Toàn, Nguyễn Tường Ly Lan

1 The variation of magnetic properties of $\text{La}_{2/3}\text{Pb}_{1/3}\text{MnO}_3$ compounds with Co substitution for Mn.

Van Khai Vu, Huy Sinh Nguyen, The Tan Pham, Van Tuan Chu

6 Study on the structures of ScSi_4^{-0} clusters by multiconfigurational CASSCF/CASPT2 methods.

Minh Thao Nguyen, Hoang Khang Nguyen, Quoc Tri Tran, Tho Thanh Bui, Van Tan Tran

14 Application of the SDS-PAGE method to study the effect of SDS content on protein extraction in rice.

Thi Dong Nguyen, Trung Tran, Thi Thu Ha Vu, Dinh Phong Tran, Thi Quynh Hoa Nguyen

19 Reasearching and designing remote monitor - control systems for the low-voltage distribution grid.

Xuan Sanh Le, Vu Kien Tran

25 Evaluating the possibility of increasing the fatigue life of welded structures by the vibratory residual stress relief method.

Manh Cuong Bui, Van Duong Nguyen

30 Research, design and manufacture of vertical wheel dense medium separators for coal.

Ngoc Dau Cao, Anh Nguyen, Van Loi Le

36 A method for determining the damping coefficient for car.

Viet Ha Dang

40 Preparation and properties of EPDM/ENR50 blends crosslinked with phenolic resin.

Minh Tan Le, Huu Thao Vo

45 Experimental analysis and numerical behavior of innovative glued laminated timber beams.

Van Dang Tran, Dong Tran

51 Test results of KIBAMID 7.5RB bait effectiveness in killing fire ants (*Solenopsis geminata*) and small weaver ants (*Monomorium pharaonis*).

Thi My Nguyen, Thuy Hien Nguyen

55 Effect of the CAS (cell alive system) technology on the meat quality of black chickens.

Thuy Duong Dao, Tat Khuong Le, Thi Bac Doan, Thu Hang Ta

60 Study on the effect of nano-silver synthesized by gamma radiation in combination with zinc-EDTA on chrysanthemum white rust caused by *Puccinia spp.* in chrysanthemum.

Duy Hang Nguyen, Tan Man Nguyen, Thi Sam Pham, Thi Thuy Tran, Thi Tam Tran, Trong Hoanh Phong Nguyen, Xuan Cuong Le, Huu Tu Le, Van Toan Le, Tuong Ly Lan Nguyen