

CÁC GIAI ĐOẠN ĂN MÒN CỦA THÉP CACBON THẤP, KẼM NHÚNG NÓNG TRONG MÔI TRƯỜNG ĐẤT

NGUYỄN VĂN CHIẾN, LÊ VĂN CƯỜNG, LÊ ĐỨC BẢO

1. MỞ ĐẦU

Các phương pháp điện hoá tiến hành trong phòng thí nghiệm cho phép xác định khả năng và tốc độ ăn mòn, ảnh hưởng của các hợp chất hữu cơ có trong đất. Kết hợp với các thông số khác như độ ẩm, điện trở suất... của đất chúng ta có thể xác định quá trình (các giai đoạn) ăn mòn làm cơ sở để có giải pháp xây dựng bảo vệ chống ăn mòn hợp lý cho các công ngầm trong đất [2 - 5].

Từ năm 1997 phòng Bảo vệ kim loại Viện Kỹ thuật nhiệt đới đã tiến hành xây dựng phương pháp thử nghiệm đánh giá quá trình ăn mòn thép trong môi trường đất Việt Nam theo tổn hao khối lượng. Phương pháp này cho kết quả rất thực tế nhưng tiến hành phức tạp, và chỉ cho biết tốc độ ăn mòn. Trong bài này các tác giả công bố các kết quả mới nhận được từ các phương pháp điện hóa kết hợp cho phép xác định được cả các giai đoạn của quá trình ăn mòn kim loại trong môi trường đất tự nhiên.

2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Đối tượng nghiên cứu

Đối tượng nghiên cứu là mẫu kẽm nhúng nóng và thép cacbon thấp có kích thước 5×10 cm được mài trên giấy giáp 400, rửa sạch bằng nước cất.

Môi trường đo điện hóa là 2 loại đất đặc trưng hai vùng ngập mặn và đồi núi tại Hạ Long, Quảng Ninh là Mm (đất mặn sú vẹt) và F^aZ (đất vàng nhạt trên đá cát 90%) và nước chiết từ chúng. Mẫu đất lấy từ hiện trường phải được giữ nguyên khối và đủ lớn để các tính chất lý hóa sinh ít bị biến động. Khi thử nghiệm phải tuyệt đối giữ nguyên khối đất (trong hộp) và diện tích điện cực đối phải bao toàn bộ điện cực làm việc.

2.2. Các phương pháp điện hóa nghiên cứu hệ ăn mòn [1, 7-10]

2.2.1. Phương pháp đo phân cực

Tiến hành đo phân cực điện hóa và sử dụng phương pháp tính ngoại suy xác định dòng ăn mòn, phân cực anốt hay catốt và đường cong $E - \log [i]$.

2.2.2. Phương pháp tổng trở điện hoá xác định quá trình (các giai đoạn hay cơ chế) ăn mòn

Tổng trở thông thường là tổng trở của các hệ điện hoá mà nó tuân theo điều kiện chuẩn hoá của các mạch điện bao gồm các phần tử điện mà khi áp một tín hiệu xoay chiều hay một chiều vào hệ thì tín hiệu phản hồi thu được ở tần số cao với phần ảo bằng không ($-ImZ_{(\omega \rightarrow \infty)} = 0$).

Tổng trở phi tuyến là hiện tượng phi tuyến của tổng trở của các hệ điện hoá mà nó không tuân theo điều kiện trên (tức là $-ImZ_{(\omega \rightarrow \infty)} \neq 0$). Thuyết tổng trở phi tuyến chỉ ra rằng đối với hệ

điện hoá đa cấu từ nhiều giai đoạn, trong đó các cấu từ chỉ được tồn tại ở hai trạng thái trong thể tích và hấp phụ. Trạng thái trong thể tích là trạng thái của cấu từ khếch tán từ thể tích dung dịch đến bề mặt điện cực và sẵn sàng tham gia vào phản ứng điện hoá. Lượng của các cấu từ này thường có thứ nguyên là nồng độ thể tích. Hàm lượng của chất hấp phụ có thứ nguyên là hàm lượng bề mặt.

Mẫu nghiên cứu được tiến hành đo phân cực và tổng trở điện hóa trong hộp chứa đất Mm và F^aZ theo phương pháp 3 điện cực trên thiết bị điện hóa AUTOLAP theo phương pháp 3 điện cực. Trong đó, mẫu thử nghiệm là điện cực làm việc, điện cực đối là hộp thép không gỉ SS 316 có kích thước 15 × 10 × 10 cm và điện cực so sánh là điện cực Calomen bão hòa.

Điện trở suất của đất là đại lượng có liên quan đến nhiều tính chất khác nhau của đất được xác định bằng thiết bị EARTHESTYEW của Nhật với sai số ± 1%. Thiết bị này đo theo phương pháp ba điện cực. Thiết bị này cho ta độ dẫn hay điện trở R, điện trở suất của đất được tính theo công thức: $\rho = 2\pi aR$ ($\Omega.m$). Độ ẩm (R, %) xác định theo lượng nước bay hơi / khối lượng mẫu đất sau khi sấy 5 giờ ở 100°C.

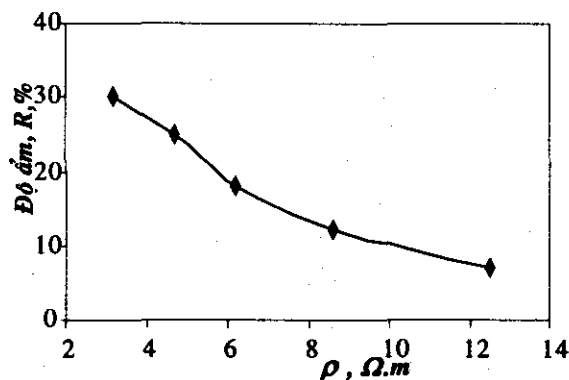
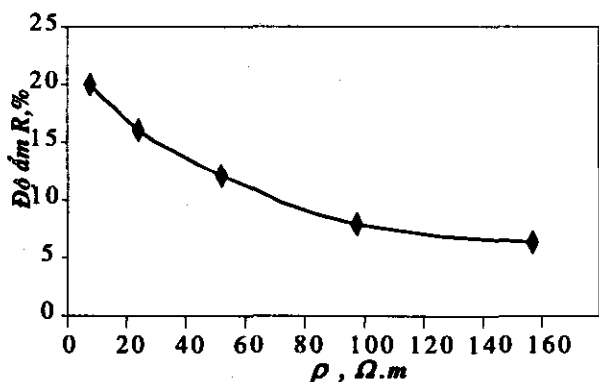
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Xác định điện trở suất, độ ẩm của đất

Các yếu tố độ ẩm (R, %), điện trở đất (ρ , $\Omega.m$), được tiến hành khảo sát trong phòng thí nghiệm và hiện trường.

Bảng 1. Số liệu độ ẩm và điện trở suất mẫu đất

STT	F ^a Z		Mm	
	R _{th} , %	ρ , $\Omega.m$	R _{th} , %	ρ , $\Omega.m$
1- mẫu tự nhiên	6,25	157	25	4,7
2	8	97,3	7	12,5
3	12	52,3	12	8,6
4	16	24	18	6,2
5	20	8	30	3,2



Đất F^aZ

Đất Mm

Hình 1. Quan hệ giữa điện trở suất và độ ẩm đất

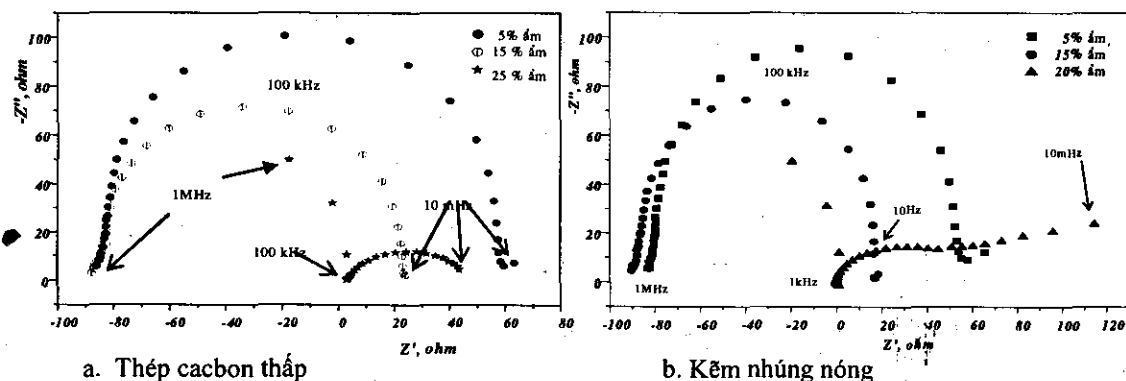
Để đánh giá mức độ ăn mòn của đất có thể đánh giá theo điện trở suất của đất vì điện trở suất xác định tương đối dễ dàng và có quan hệ với độ ẩm của đất và lượng muối hòa tan trong đất

Bảng 2. Đánh giá mức độ ăn mòn theo điện trở suất của đất

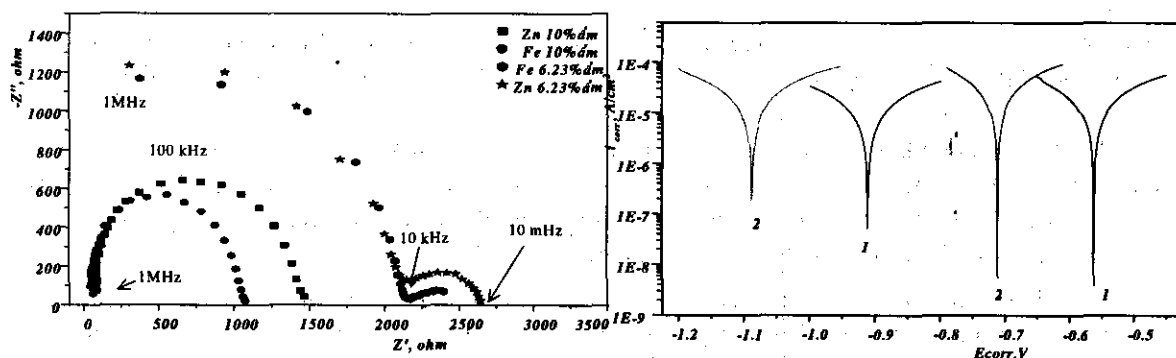
Mức độ ăn mòn		Rất cao	Cao	Tương đối	Trung bình	Thấp
Điện trở suất, $\rho, \Omega.m$	Liên Xô	5	5-10	10-20	20-100	>100
	Mỹ	<23	23-50	50-80	80-100	>100
	Tiệp	10	10-20	20-25	25-50	>50

Vì điện trở suất của đất chịu ảnh hưởng theo mùa và theo nhiệt độ do độ ẩm và độ hòa tan của các muối khoáng thay đổi nên khi đánh giá mức độ ăn mòn ta cần phải chú ý và kết hợp với các thông số khác mới đánh giá được sát với thực tế. Từ kết quả từ bảng 1 - 2 có thể đi đến nhận xét sơ bộ là loại đất Mm có độ xâm thực cao, loại đất F^aZ có độ xâm thực thấp.

3.2. Kết quả điện hóa nghiên cứu hệ ăn mòn trong môi trường đất



Hình 2. Phổ tổng trở của thép cacbon thấp và kẽm nhúng nóng trong đất Mm



Hình 3. Phổ tổng trở và đường cong phân cực của thép cacbon thấp và kẽm nhúng nóng trong đất FaZ (1 - Độ ẩm 6,23%; 2 - Độ ẩm 10%)

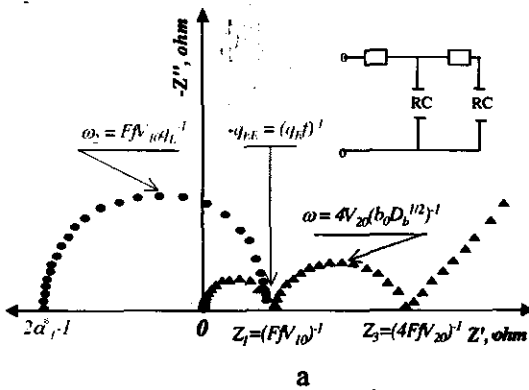
Trên hình 2-3, phổ tổng trở xuất hiện cung âm ở tần số cao. Cung âm này chỉ xuất hiện trong đất có độ thông thoáng khí tốt như cát, đất pha cát, đất thịt tại độ ẩm thấp, hoặc ta đo ngay khi đặt mẫu vào hộp đất. tại độ ẩm 20% phổ tổng trở (hình 2b) có dạng giống khung long khác với hình 2a chỉ có một cung với phần đuôi ở cung âm tần số cao. Điều này có thể giải thích bằng đặc tính phi tuyến của hệ.

Đặc tính phi tuyến của hệ [1] được nhận biết khi xuất hiện một cung âm ở góc phần tư bất kỳ nào tại tần số cao của phổ tổng trở. Đặc tính phi tuyến của hệ phức tạp là mô hình phản ứng điện hoá đa cấu từ nhiều giai đoạn, trong đó các cấu từ chỉ được tồn tại ở hai trạng thái trong thế tích và hấp phụ. Như vậy về hình thức có viết dưới dạng hệ phản ứng:

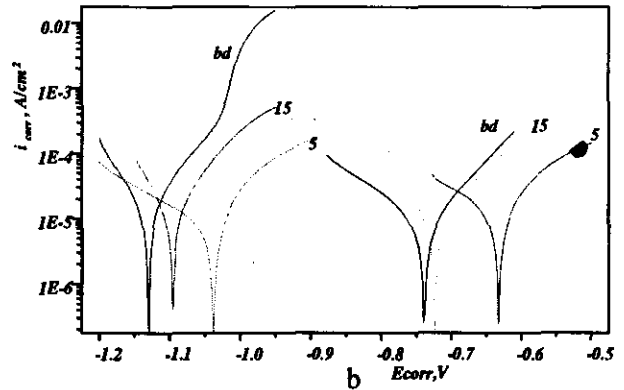
$$\delta I = \delta I_{nf} + \delta I_f \quad ; \quad \delta U = \delta E + R\delta I$$

$$\text{với: } \delta I_{nf} = p(q_E \delta E + q_I \delta \Gamma + \delta^2 q); \delta I_f = FN_c \delta v; \delta v = V_E \delta E + V_c \delta c + V_I \delta \Gamma + \delta^2 v$$

Trong hệ có hai giai đoạn hay phản ứng phức tạp mà giai đoạn hay phản ứng đầu tiên có tốc độ lớn hơn rất nhiều so với giai đoạn tiếp theo ($V_1 \gg V_2$). Giai đoạn đầu thường là các quá trình khếch tán, hấp phụ trên bề mặt điện cực cũng như trong dung dịch. Thực chất của hệ tổng trở phi tuyến không khác nhiều so với hệ tổng trở tuyến tính mà điều quan trọng là ta xác định được trong hệ có giai đoạn hay phản ứng gây ra hiện tượng phi tuyến hay không. Hệ phi tuyến được tính toán từ các thông số phi tuyến của lớp kép và thông số động học của giai đoạn gây ra hiện tượng phi tuyến bổ chính vào hệ tuyến tính [1].



Hình 4. Sơ đồ tổng trở cho hệ hai giai đoạn nhiều cấu từ (a: phi tuyến, b không phi tuyến) [1]



Hình 5. Đường cong phân cực của thép cacbon thấp và kẽm nhúng nóng trong đất Mm

Mô hình của hệ không phi tuyến giai đoạn gồm hai cung nằm hoàn toàn ở góc một phần tư thứ nhất, tại tần số cao ($-ImZ_{(\omega \rightarrow \infty)} = 0$). Khi đặc tính phi tuyến của hệ xuất hiện, tại tần số cao ($-ImZ_{(\omega \rightarrow \infty)} \neq 0$). Nếu thông số phi tuyến của lớp kép bằng thông số phi tuyến giai đoạn một ($-q_{EE} (q_E)^{-1} = 2\alpha^* - 1$) thì không xuất hiện cung thứ hai.

Giai đoạn đầu (cung âm tần số cao) chính là giai đoạn hấp phụ hơi nước trong các kênh dẫn của đất lên bề mặt kim loại. Khi lượng hơi nước đủ lớn thì giai đoạn tiếp theo là quá trình ăn mòn điện hoá xảy ra với nhiều phản ứng phức tạp ($V_1 \gg V_2$). Tại trạng thái độ ẩm đất ban đầu cao, ngay khi bề mặt kim loại tiếp xúc với đất thì giai đoạn ăn mòn chiếm ưu thế ($V_2 \gg V_1$) nên không xuất hiện cung âm hay chỉ có một vài điểm ở cung âm tại tần số cao (hình 3).

Trên hình 4 chúng ta không phát hiện được hiện tượng phi tuyến (giai đoạn 1). Rõ ràng rằng phương pháp phân cực điện hoá biểu hiện khả năng kim loại bị ăn mòn trong môi trường

(tốc độ ăn mòn) mà không thể hiện tác động của môi trường đến từng giai đoạn phản ứng điện cực. Đối với thép, mật độ dòng ăn mòn giảm dần khi độ ẩm tăng còn mẫu kẽm nhúng nóng thì ngược lại (bảng 3). Điều này có thể giải thích là do cấu trúc đặc trưng (sít chặt) của sản phẩm ăn mòn kẽm và xốp đối với thép (độ ẩm thấp tương ứng với khả năng thông thoáng khí cao).

Bảng 3. Kết quả khảo sát các thông số điện hóa

Mẫu đất	Độ ẩm, R%	Thông số điện hóa ăn mòn			
		E_{corr} V		i_{corr} A/cm ²	
		Ct3	Zn	Ct3	Zn
FaZ	10	-0,711	-1,088	2,56E-5	1,8 E-5
	6,25 (tự nhiên)	-0,563	-0,91	1,47E-5	1,14 E-5
Mm	5	-0,633	-1,035	4,5E-4	6,83E-5
	15	-0,725	-1,09	1,54E-4	9,48E-5
	25 (tự nhiên)	-0,74	-1,132	4E-5	1,03E-4

4. KẾT LUẬN

Từ kết quả phân tích đường cong phân cực và phổ tổng trở thu được, các tác giả đã xác định giai đoạn đầu của quá trình ăn mòn kim loại trong môi trường đất là quá trình hấp phụ hơi nước trong đất lên bề mặt kim loại đến giá trị tới hạn nào đó. Điều này được thể hiện rất đặc trưng trên phổ tổng trở điện hóa với cung âm ở tần số cao và tạo nên đặc tính phi tuyến. Thời gian của giai đoạn đầu có thể xác định từ phổ tổng trở kết hợp theo dõi biến thiên thế mạch hở - thời gian. Cung âm ở tần số thấp xuất hiện khi có quá trình hấp phụ các chất hữu cơ trong đất.

Phương pháp đo phân cực và tổng trở điện hóa trong hộp đất cho kết quả nghiên cứu ăn mòn tốt khi được tiến hành trong đất có độ ẩm lớn hơn 5% và thời gian đủ dài (điện thế cân bằng được thiết lập). Điều này rất quan trọng vì khi đó, tốc độ của giai đoạn hai của phản ứng điện hóa (giai đoạn ăn mòn xảy ra trên bề mặt điện cực) là giai đoạn khống chế quá trình và khi đó phép đo trực tiếp trong đất cho kết quả chính xác.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Э. Б. Стойнов, Б. М. Графов, Б.Савово – Стойнова, В .В. Елкин, ЭЛЕКТРО – ХИМИЧЕСКИЙ ИМПЕДАНС, Наука, Москва, 1991.
2. Lưu Vĩnh Cường - Phương pháp bảo vệ đường ống dẫn xăng dầu quân sự chôn ngầm dưới đất, Báo cáo Đề tài Bộ Quốc Phòng, 1992.
3. E. Levlin - Aeration cell corrosion of Carbon steel in Soil : In situ monitoring cell current and potential, Corrosion Science 38 (12) (1996) 2083-2090.
4. Ngô Quốc Long, Lê Văn Cường - Xây dựng phương pháp thử nghiệm và đánh giá quá trình ăn mòn thép trong môi trường đất Việt Nam, Báo cáo đề tài Viện kỹ thuật Nhiệt đới, 1997.

5. C. Calin, I. Baldea, I. Lingvay, Eleonora Maria Rus, Georgeta Rus - Corrosion Behavior of Olt - 35 Steel in Neutral Soil, ICC15 . 15th Interational Corrosion Council, 2002.
6. CSN 03 8360 - CSN 03 8368 - Cơ sở đo lường khi bảo vệ chống ăn mòn cấu kiện kim loại đặt ngầm trong môi trường đất - Yêu cầu chung.
7. Trương Ngọc Liên - Điện hóa lí thuyết, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội, 2000.
8. Hội Khoa học đất - Đất Việt Nam, Nhà xuất bản Nông nghiệp, 2000.
9. Jongrark Lee, Young Do Jo, Atsushi Nishikata, Tooru Tsuru - AC Impedance Behavior of Carbon steel in Simulated Soil Environment, 13th Asian - Pacific Corrosion Conference Osaka University, Japan, 16 - 21 November 2003.
10. H. Fujii, H. Shimizu, K. Miyata, T. Kubo - Prediction Method of Corrosion of Ductile Iron Pipes by AC Impedance Measurement Method, 13th Asian - Pacific Corrosion Conference Osaka University, Japan, 16 - 21 November 2003.

SUMMARY

CORROSION PERIODS ON LOW CARBON STEEL AND HOT-DIPPED ZINC IN SOIL ENVIRONMENT

In this paper, initial experiment results using normal and nonlinear impedance and electrochemical polarization methods to determine stages of corrosion process of low carbon steel and hot-dip zinc coating in aegiceras alkaline soil (Mm) and yellowish sandstone soil (F^aZ) conditions has been studied.

According to analyses for obtained polarization curves and impedance diagram, authors has been determined that, the first stage of corrosion process is an adsorption of moisture in soil into the metal surface up to critical values. Polarization and AC impedance techniques in soil box showed the suited results with soil wetness over than 5% and enough long – time for establishing the Equilibrium potential. It's very important condition because of the corrosion rate controlled all process and determining method using soil box give enough believed results.

Địa chỉ:

Nhận bài ngày 15 tháng 10 năm 2006

Viện kỹ thuật Nhiệt đới, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.