

## KHẢO SÁT KHẢ NĂNG SỬ DỤNG ANÔT TRÊN CƠ SỞ HỢP KIM SẮT SILIC TRONG BẢO VỆ CATÔT BẰNG DÒNG NGOÀI CHO THÉP CACBON TRONG MÔI TRƯỜNG ĐẤT

ĐINH THỊ MAI THANH, NGUYỄN VĂN CHIẾN, NGUYỄN THỊ LINH

### 1. MỞ ĐẦU

Hiện nay ở Việt Nam, phương pháp bảo vệ catôt bằng dòng ngoài được sử dụng phổ biến cho các công trình ngầm và bán ngầm trong đất như hệ thống đường ống dẫn, bồn và bể chứa xăng dầu [1 - 4]. Hiệu quả của phương pháp này phụ thuộc vào nhiều yếu tố: thiết kế lắp đặt anôt, mật độ dòng áp đặt và vật liệu dùng làm anôt. Bất kỳ một vật liệu nào có khả năng dẫn điện đều có thể được sử dụng làm anôt trợ cho hệ bảo vệ catôt dùng dòng ngoài. Tuy nhiên để đạt được hiệu quả bảo vệ, vật liệu dùng làm anôt trợ phải đáp ứng được một số yêu cầu cơ bản sau: dẫn điện tốt, tốc độ ăn mòn thấp trong môi trường sử dụng, có độ bền cơ học cao chịu được ứng suất sinh ra trong quá trình lắp đặt và vận hành, chịu được dòng tải lớn và giá thành thấp [5 - 7].

Hợp kim sắt silic là một loại vật liệu có khả năng chống ăn mòn cao trong nhiều môi trường xâm thực, đặc biệt trong những môi trường có khả năng oxy hoá như: axit nitric, axit sunphuric, axit cromic... Sở dĩ độ bền của sắt silic cao là do trên bề mặt có lớp màng oxit silic ( $\text{SiO}_2$ ). Sắt silic được ứng dụng rộng rãi trong công nghiệp cơ khí, công nghiệp điện và công nghiệp điện hoá. Sắt silic đáp ứng đầy đủ yêu cầu để làm anôt trợ trong bảo vệ catôt bằng dòng ngoài. Bài báo này giới thiệu kết quả nghiên cứu bước đầu về cách xử lý bề mặt sắt silic và diễn biến anôt của nó trong môi trường đất.

### 2. ĐIỀU KIỆN THỰC NGHIỆM

Các thí nghiệm điện hoá được tiến hành trong bình ba điện cực, có thể tích 500 ml được nhồi đầy đất đồng bằng châu thổ sông Hồng với độ ẩm trung bình là 18% và pH = 6,9. Điện cực so sánh được sử dụng là sunphat đồng, điện cực đối thép cacbon thấp và điện cực làm việc là sắt silic với diện tích  $5\text{cm}^2$ . Mẫu sắt silic được xử lý bằng giấy nhám 100, 240, 600, 800 và 1200. Sau đó rửa sạch mẫu bằng nước cất, tráng lại bằng cồn và tiếp tục tẩy thực mẫu 15 phút trong hỗn hợp dung dịch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10% + HF 2% để ăn mòn hợp kim tạo ra bề mặt gồ ghề nhằm đưa thêm oxit của vanadi vào hợp kim bằng phương pháp phân huỷ nhiệt. Trong bài báo này sử dụng 4 loại điện cực sắt silic được kí hiệu như sau:

Mẫu sắt silic chưa tẩy thực: CTT;

Mẫu sắt silic tẩy thực chưa ủ: TTCU;

Mẫu sắt silic tẩy thực và ủ ở  $800^\circ\text{C}$  trong 4 giờ: TTU;

Mẫu sắt silic tẩy thực rồi nhúng vào dung dịch muối của vanadi và ủ ở  $800^\circ\text{C}$ : TTU-V.

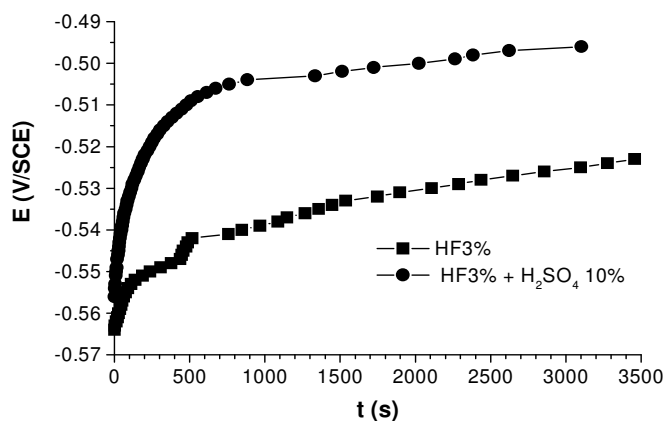
Các thông số điện hoá của 4 loại điện cực sắt silic được đo trên máy Potentiostat Autolab PGSTAT 30 (Hà Lan). Những phân tích cấu trúc pha và hình thái học và thành phần của điện cực sắt silic được thực hiện trên máy Semen D5000, phát bằng tia cực đồng, năng lượng 8,04 KeV,

bước sóng kích thích  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$  và kính hiển vi điện tử quét S-4800 Hatochi Technologies (Singapore) kết nối với hệ EDS Horiba của Nhật Bản mã số TA-10-09.

### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 3.1. Chọn dung dịch tẩy thực

Để lựa chọn dung dịch tẩy thực thích hợp, chúng tôi đã tiến hành đo sự biến thiên điện thế mạch hở theo thời gian tẩy thực của mẫu sắt silic trong dung dịch HF 3% và hỗn hợp HF 2% + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10% (hình 1). Kết quả cho thấy, trong cả hai loại dung dịch, điện thế đều có xu hướng tăng lên, tuy nhiên tốc độ tăng điện thế trong hỗn hợp hai axit nhanh hơn trong axit HF. Bởi vì trong hỗn hợp hai axit sắt bị hoà tan nhanh hơn, sau khoảng 875 giây điện thế tăng chậm và ổn định ở -0,5 V/SCE. Trong dung dịch HF 3%, điện thế biến đổi ít hơn và sau 3500 giây ngâm mẫu vẫn chưa có xu hướng ổn định. Do đó hỗn hợp hai axit được lựa chọn để tẩy thực hợp kim sắt silic trong thời gian 900 giây.



Hình 1. Sự biến thiên điện thế mạch hở theo thời gian ngâm của mẫu sắt silic trong dung dịch HF 3% và hỗn hợp HF 2% + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10%

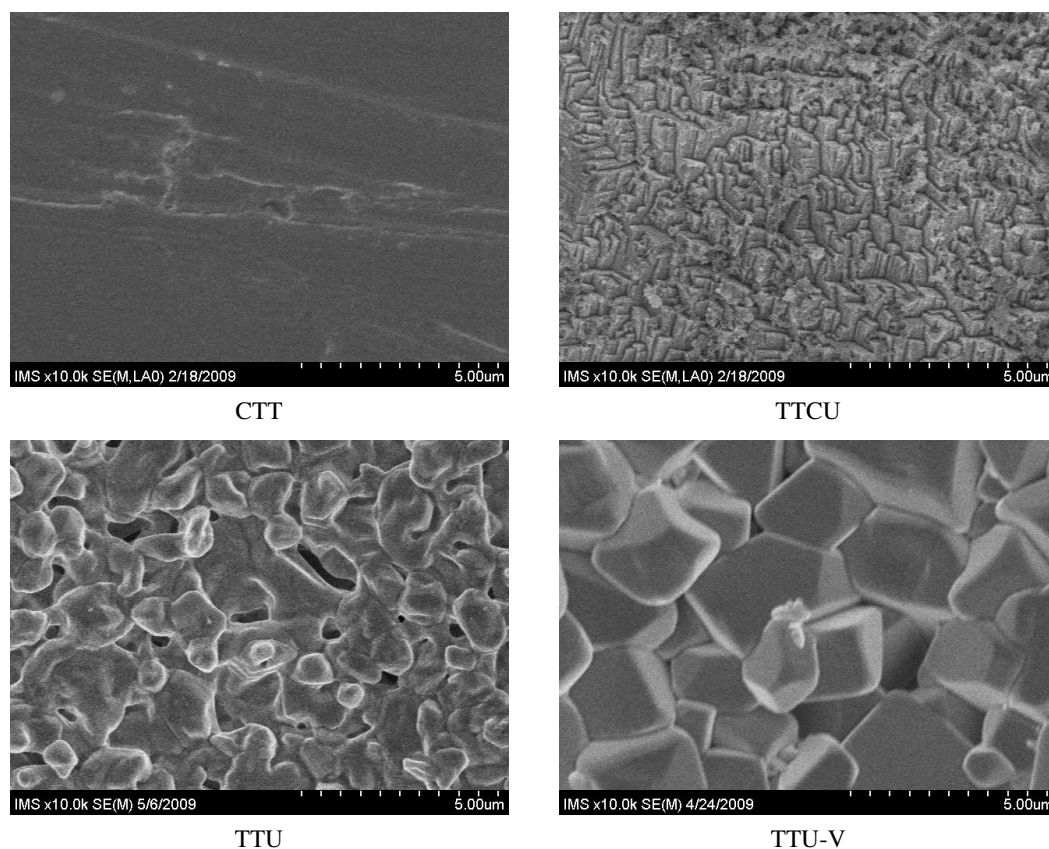
#### 3.2. Phân tích cấu trúc pha, thành phần và hình thái học

Hình 2 giới thiệu hình ảnh SEM của bốn mẫu sắt silic: CTT, TTCU, TTU và TTU-V. Trước khi tẩy thực bề mặt mẫu khá đồng nhất, thành phần về khối lượng của sắt trong mẫu chiếm 91,6%, Si 4,49%, Al 1,23%, C 2,67%. Sau khi tẩy thực, bề mặt mẫu không còn đồng nhất do có sự hòa tan hợp kim vào dung dịch. Lượng sắt còn lại trong mẫu chiếm 75,35 %, Si 3,75 %, Al 1,05 %, O 14,76%, C 5,08%. Như vậy việc tẩy thực sắt silic trong hỗn hợp hai axit làm cho hàm lượng các nguyên tố có trong hợp kim ban đầu bị giảm đi đặc biệt là sắt và xuất hiện thêm sự có mặt của nguyên tố oxy. Với cấu trúc hình học của mẫu sau tẩy thực, tạo điều kiện thuận lợi để đưa các oxit dẫn vào mẫu bằng phương pháp nhiệt phân. Bề mặt mẫu tẩy thực và ủ có cấu trúc tinh thể rõ ràng hơn, có thể dự đoán do sự hình thành các oxit của sắt, nhôm và silic. Bề mặt của mẫu tẩy thực sau đó nhúng vào dung dịch muối của vanadi và ủ ở 800°C trong 4 giờ, có cấu trúc tinh thể với hình dạng khác hẳn so với ba mẫu CTT, TTCU, TTU. Những tinh

thể này có thể là oxit  $V_2O_5$  hoặc là tinh thể của oxit phức hợp với nền sắt:  $FeVO_4$ . Kết quả này cần được khẳng định qua phân tích cấu trúc pha bằng nhiễu xạ tia X.

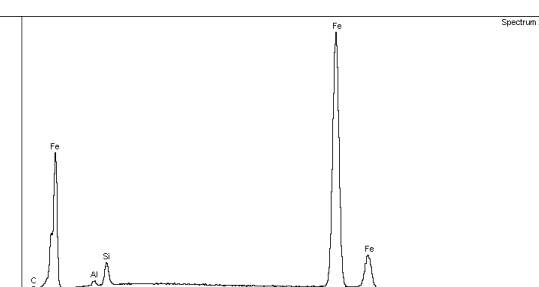
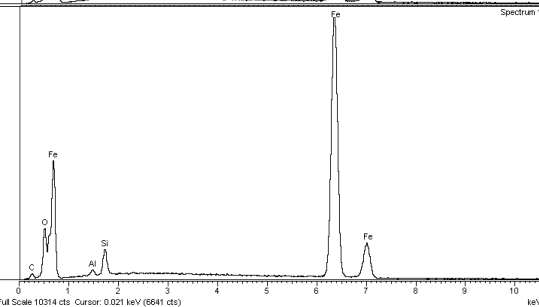
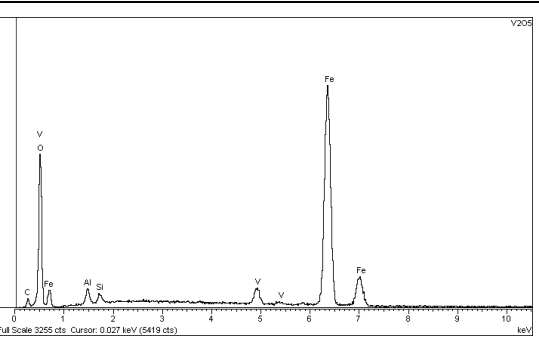
Bảng 1 giới thiệu phổ tán xạ tia X theo năng lượng và thành phần các nguyên tố của các mẫu CTT, TTCU và TTU-V. Nhìn chung thành phần của các nguyên tố trong hợp kim đều giảm, chỉ có hàm lượng của oxy tăng lên đáng kể do sự hình thành các oxit đơn hoặc oxit phức với nền sau khi ủ. Trên phổ tán xạ tia X theo năng lượng của mẫu TTU-V thấy xuất hiện pic của vanadi với thành phần khối lượng là 2,45%. Kết quả này có thể dự đoán được sự hình thành oxit của vanadi.

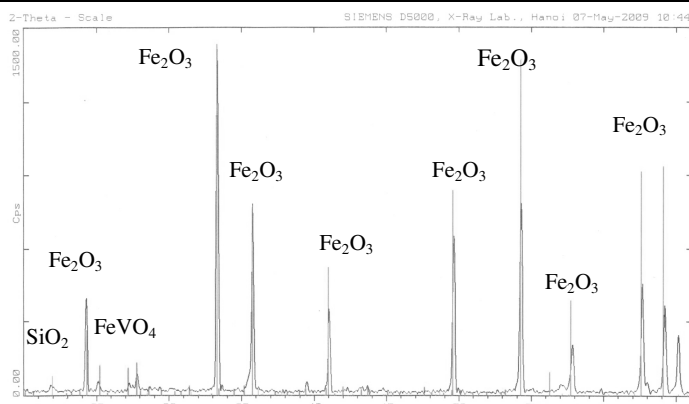
Để khẳng định lại kết quả thu được bằng SEM và tán xạ tia X, chúng tôi tiến hành phân tích cấu trúc pha của mẫu TTU-V bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (hình 3). Trên giản đồ phổ không chỉ ra pic tương ứng với pha của oxit  $V_2O_5$  mà chỉ có pic tương ứng với pha của oxit  $Fe_2O_3$  dạng hematit,  $FeVO_4$  và  $SiO_2$ . Kết quả này hoàn toàn phù hợp với phân tích bằng SEM và tán xạ tia X. Để đáp ứng được yêu cầu làm anốt trợ trong bảo vệ catốt bằng dòng ngoài, bốn mẫu CTT, TTCU, TTU và TTU-V được đặt vào môi trường đất để khảo sát các thông số điện hoá.



Hình 2. Ảnh SEM của mẫu chưa tẩm thực (CTT), tẩm thực chưa ủ (TTCU), mẫu tẩm thực ủ (TTU) và mẫu tẩm thực sau đó nhúng vào muối của vanadi rồi ủ (TTU-V)

Bảng 1. Phổ tán xạ tia X theo năng lượng và thành phần các nguyên tố trong mẫu CTT, TTCU và TTU-V

| Element | Mẫu CTT   |          |                                                                                     |
|---------|-----------|----------|-------------------------------------------------------------------------------------|
|         | Weight %  | Atomic % |                                                                                     |
| C       | 2,67      | 10,76    |   |
| Al      | 1,23      | 2,21     |                                                                                     |
| Si      | 4,49      | 7,73     |                                                                                     |
| Fe      | 91,6      | 79,30    |                                                                                     |
| Element | Mẫu TTCU  |          |   |
|         | Weight %  | Atomic % |                                                                                     |
| C       | 5,08      | 14,75    |                                                                                     |
| O       | 14,76     | 32,17    |                                                                                     |
| Al      | 1,05      | 1,36     |                                                                                     |
| Si      | 3,75      | 4,66     |                                                                                     |
| Fe      | 75,35     | 47,06    |                                                                                     |
| Element | Mẫu TTU-V |          |  |
|         | Weight %  | Atomic % |                                                                                     |
| C       | 5,89      | 12,42    |                                                                                     |
| O       | 38,44     | 60,86    |                                                                                     |
| Al      | 1,94      | 1,83     |                                                                                     |
| Si      | 0,93      | 0,84     |                                                                                     |
| V       | 2,45      | 1,22     |                                                                                     |
| Fe      | 50,34     | 22,83    |                                                                                     |



Hình 3. Giản đồ phổ nhiễu xạ tia X của mẫu TTU-V

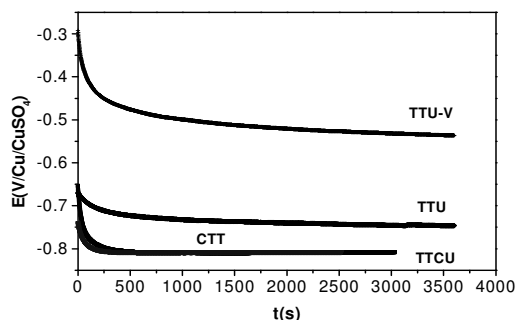
### 3.3. Các kết quả thử nghiệm ăn mòn

#### 3.3.1. Kết quả đo điện thế mạch hở

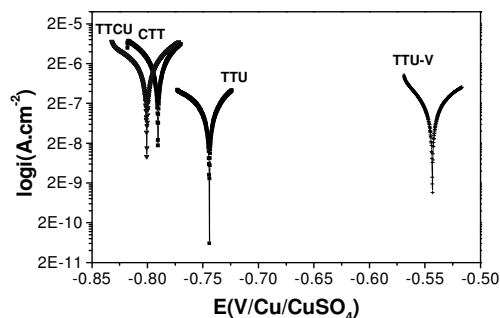
Hình 4 giới thiệu điện thế mạch hở của bốn loại anốt trong môi trường đất theo thời gian thử nghiệm. Ở khoảng 200 giây đầu tiên, điện thế của tất cả các mẫu đều giảm nhanh sau đó điện thế có xu hướng ổn định ở những giá trị khác nhau. Điện thế của mẫu chưa tẩm thực (CTT) và tẩm thực rồi nhưng chưa ủ (TTCU) có điện thế rất âm khoảng -0,8 V tương ứng với điện thế ăn mòn của sắt silic sau 500 giây thử nghiệm và ổn định ở giá trị này cho đến 3000 giây. Đối với mẫu tẩm thực và ủ 4 giờ ở 800°C (TTU) điện thế mạch hở dương hơn mẫu CTT và mẫu TTCU là do sự hình thành các oxit trên bề mặt. điện thế mạch hở của mẫu TTU-V dương rất nhiều so với mẫu CTT, TTCU và TTU, sau 2300 giây thử nghiệm điện thế đạt giá trị -0,53 V. Kết quả đo điện thế mạch hở theo thời gian cho phép đánh giá định tính khả năng suy giảm của vật liệu anốt trong môi trường thử nghiệm.

#### 3.3.2. Kết quả đo phân cực

Để xác định các thông số ăn mòn của anốt trong môi trường đất chúng tôi đã tiến hành đo phân cực điện thế trong khoảng  $\pm 30$  mV xung quanh điện thế mạch hở tại thời điểm khảo sát với tốc độ quét 1 mV/s. Đường cong phân cực dạng Tafel và các thông số ăn mòn thu được từ sự phân tích đường Tafel của 4 loại anốt được chỉ ra trên hình 5 và bảng 2. Giá trị mật độ dòng ăn mòn của mẫu chưa tẩm thực (CTT), tẩm thực chưa ủ (TTCU) khoảng  $10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup> đáp ứng yêu cầu làm anốt trợ trong bảo vệ catốt bằng dòng ngoài. Giá trị mật độ dòng ăn mòn tăng lên khoảng 10 lần đối với anốt TTU-V và TTU do sự hình thành FeVO<sub>4</sub> trên bề mặt anốt TTU-V và oxit Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trên anốt TTU.



Hình 4. Biến thiên điện thế mạch hở của bốn loại mẫu, theo thời gian trong môi trường đất

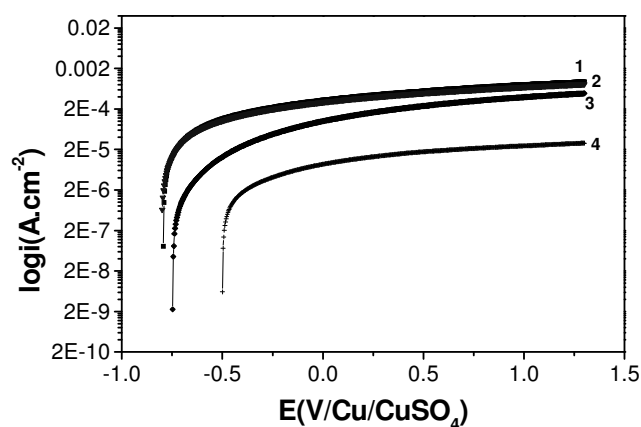


Hình 5. Đường cong phân cực dạng Tafel của các anốt trong môi trường đất

Bảng 2. Các thông số ăn mòn của 4 loại anốt trong môi trường đất

| Thông số, đơn vị                       | CTT                   | TTCU                  | TTU                   | TTU-V                 |
|----------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| $I_{\text{corr}}$ (A/cm <sup>2</sup> ) | $8,4 \times 10^{-6}$  | $6,6 \times 10^{-6}$  | $6,2 \times 10^{-7}$  | $6,8 \times 10^{-7}$  |
| $E_{\text{corr}}$ (V)                  | -0,79                 | -0,801                | - 0,744               | - 0,543               |
| $R_p$ (Ohm)                            | $7,01 \times 10^2$    | $1,02 \times 10^3$    | $1,12 \times 10^4$    | $3,22 \times 10^3$    |
| $V_{\text{corr}}$ (mm/năm)             | $1,98 \times 10^{-1}$ | $1.56 \times 10^{-1}$ | $1,32 \times 10^{-2}$ | $1,43 \times 10^{-2}$ |

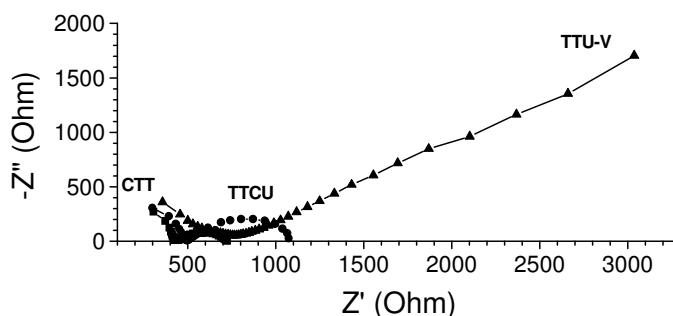
Để khảo sát khả năng hoạt động của anốt, chúng tôi đã tiến hành đo phân cực điện thế từ điện thế mạch hở đến 1300 mV/Cu/CuSO<sub>4</sub> của bốn loại điện cực anốt trong môi trường đất (hình 6). Khi điện thế tăng mật độ dòng anốt tăng đều, không có điện cực nào có xu hướng thụ động. Tuy nhiên giá trị mật độ dòng anốt của các điện cực được xếp theo giá trị giảm dần như sau: CTT > TTCU > TTU > TTU-V. Khoảng điện thế phân cực này tương ứng với khoảng điện thế phân cực anốt trong thực tế bảo vệ catốt bằng dòng ngoài. Do đó có thể sử dụng những điện cực này làm anốt trong bảo vệ catốt cho thép cacbon.



Hình 6. Đường cong phân cực điện thế nhánh anốt của 4 loại anốt trong môi trường đất:  
1-CTT, 2-TTCU, 3-TTU, 4-TTU- V

### 3.3.3. Kết quả đo tổng trở điện hoá

Nghiên cứu diễn biến ăn mòn của các điện cực anốt trong môi trường đất được thực hiện bằng phương pháp đo tổng trở điện hóa tại điện thế mạch hở. Hình 7 giới thiệu phổ tổng trở dạng Nyquist của các anốt trong môi trường đất sau 3600 giây đặt mẫu trong đất. Biểu đồ phổ tổng trở có dạng nửa bán cung ở tần số cao được đặc trưng bởi đặc tính phi tuyến của hệ điện hóa trong môi trường đất. Giai đoạn đầu thường là các quá trình khuếch tán hấp phụ lên bề mặt điện cực. Bán cung thứ hai ở tần số thấp hơn đặc trưng cho quá trình ăn mòn của điện cực anốt. Đối với hai mẫu CTT, TTCU bán cung thứ hai có hình dạng gần như một cung tròn khép kín còn đối với mẫu TTU-V nó có dạng gần như đường thẳng.



Hình 7. Phổ tổng trở điện hoá của các anốt trong môi trường đất

Các giá trị điện trở của đất ( $R_s$ ), điện trở chuyển dịch điện tích ( $R_{ct}$ ) và điện dung lớp kép ( $C_{dl}$ ) được phân tích từ giản đồ Nyquist chỉ ra trong bảng 3. Nhìn chung điện trở của đất khá lớn khoảng 400 - 700 Ohm. Để giảm điện trở đất trong quá trình áp dụng thực tế người ta thường sử dụng chất phụ trợ điện cực bao bọc quanh anốt. Giá trị điện trở chuyển dịch điện tích  $R_{ct}$  tương đối phù hợp với điện trở  $R_p$  thu được bằng phương pháp phân cực điện thế.

*Bảng 3. Các thông số điện hóa của anốt trong môi trường đất*

| Thông số, đơn vị | CTT                | TTCU               | TTU-V              |
|------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| $R_s$ (Ohm)      | 428                | 493                | 701                |
| $R_{ct}$ (Ohm)   | $2,98 \times 10^2$ | $6,12 \times 10^2$ | -                  |
| $R_p$ (Ohm)      | $7,01 \times 10^2$ | $1,02 \times 10^3$ | $3,22 \times 10^3$ |
| Cdl ( $\mu F$ )  | 31,4               | 172                | -                  |

#### 4. KẾT LUẬN

Bốn loại anốt nghiên cứu (CTT, TTCU, TTU, TTU-V) đều đáp ứng được yêu cầu làm anốt trợ trong bảo vệ catốt bằng dòng ngoài. Tuy nhiên dòng ăn mòn của anốt TTU-V trong môi trường đất là thấp nhất do sự có mặt của oxit phức  $FeVO_4$ . Với những kết quả ban đầu đạt được mở ra triển vọng sử dụng anốt trợ trên cơ sở hợp kim sắt silic trong bảo vệ catốt.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Vũ Thị Kim Lan - Khảo sát ảnh hưởng của một số hỗn hợp phụ trợ điện cực (backfill) đến hiệu quả bảo vệ catốt bằng dòng ngoài cho thép cacbon thấp trong môi trường đất châu thổ sông Hồng, Luận văn Thạc sĩ Hóa học, Đại học Sư phạm Hà Nội, năm 2008.
2. Nguyễn Thị Linh - Luận văn tốt nghiệp khoa Hoá học, Đại học Sư phạm Hà Nội, 05/2009.
3. Phan Lương Cẩm, Hoàng Thị Bích Thủy - Chống ăn mòn cho công trình thép và bê tông cốt thép bằng phương pháp bảo vệ catốt, tuyển tập báo cáo Hội thảo Môi trường nhiệt đới Việt Nam với vấn đề ăn mòn và bảo vệ kim loại, Hồ Chí Minh 03/1997.
4. Lê Văn Cường và cộng sự - Khảo sát tình trạng ăn mòn đường ống và bồn chứa xăng dầu Công ty xăng dầu B12, tuyển tập báo cáo Hội thảo Môi trường nhiệt đới Việt Nam với vấn đề ăn mòn và bảo vệ kim loại, Hồ Chí Minh 03/1997.
5. C. Compere - Giới thiệu về bảo vệ catốt, Tài liệu lớp chuyên đề Việt - Pháp, Bảo vệ chống ăn mòn, Đồ Sơn 8-16/11/1999.
6. M. Roche - Những áp dụng công nghiệp của bảo vệ catốt, Tài liệu lớp chuyên đề Việt - Pháp, Bảo vệ chống ăn mòn, Đồ Sơn 8-16/11/1999.
7. M. Aurignac, Bourget et al. - Manuel de protection cathodique, Edition technip, 1970, France.

## SUMMARY

### STUDY THE ABILITY OF USING ANODE BASED ON SILICON IRON ALLOY IN CATHODIC PROTECTION BY IMPRESSED CURRENT FOR CARBON STEEL IN SOIL

Four specimen on basis silicon iron CTT, TTCU, TTU, TTU-V was test corrosion in the soil by measure rest potential, polarisation potential and electrochemical impedance methods. The rest potential of specimen in the soil increase ( $CTT < TTCU < TTU < TTU-V$ ) when there are treatment by acid etching and anneal at  $800^{\circ}\text{C}$ , the potential attain  $-0,53 \text{ V/Cu, CuSO}_4$  after 2300 second testing for TTU-V specimen. The density current value of CTT and TTCU specimen is about  $10^{-6} \text{ A/cm}^2$  to meet requirements for using inert anode in cathodic protection by impressed current. The density current increase about ten times for TTU-V and TTU because of there are  $\text{FeVO}_4$  forming on the TTU-V anode and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  on TTU anode. The result of impedance measure shown that the  $R_{ct}$  resistance relatively accord with  $R_p$  resistance obtains by polarization potential method.

*Địa chỉ:*

*Nhận bài ngày 10 tháng 10 năm 2009*

Đinh Thị Mai Thanh, Nguyễn Văn Chiến,

Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Khoa học và công nghệ Việt Nam.

Nguyễn Thị Linh,

Khoa Hóa học, Đại học Sư phạm Hà Nội.