

PHÂN TÍCH PHỔ MẬT ĐỘ CỦA TÍN HIỆU NHIỄU ĐIỆN HÓA TRONG ĂN MÒN ĐỀU THÉP CÁC BÓN THẤP

Nguyễn Văn Chiên^{1,*}, Lê Văn Cường¹, Nguyễn Trọng Tĩnh²

¹Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

²Viện Vật lý ứng dụng và thiết bị khoa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Đến Tòa soạn 20-3-2015; Chấp nhận đăng 26-8-2015

Abstract

One of modern approaches to analyze a random signal characteristics of electrochemical noise is estimated spectral power density and energy density of it, which is the energy distribution of the signal in the frequency domain. The analysis of the fluctuation spectrum electrode potential or electrochemical current appear in an electrochemical is an interesting development technique is concerned to monitor the beginnings and endings of a general corrosion. One of useful tools are the algorithm fast Fourier transform (*FFT*) and wavelet analysis (*Wt*)... have been applied spectral analysis of the electrochemical noise in the study of corrosion. This report presents the results of analysis of the electrochemical noise signal of the corrosive process through energy spectral density (*ESD*) and power spectral density (*PSD*) of current electrochemical noise. Corrosion process was studied by mild carbon steel electrodes in the 1 N H₂SO₄ and 0.1 M citric acid (C₆H₈O₇) solutions in ambient conditions.

Keywords. Electrochemical Noise (*EN*), Current Electrochemical Noise (*CN*), Potential Electrochemical Noise (*PN*), Fast Fourier transformation(*FFT*), Wavelet analysis (*Wt*).

1. MỞ ĐẦU

Trong xử lý tín hiệu thống kê và vật lý, phổ mật độ công suất (*PSD*) hoặc mật độ năng lượng (*ESD*) là một hàm thực và dương theo biến tần số gắn với các quá trình ngẫu nhiên trạng thái dừng, hoặc hàm xác định theo thời gian, có thứ nguyên là công suất trên Hz, hoặc năng lượng trên Hz, và thường được gọi đơn giản là phổ mật độ của tín hiệu. Qua trực giác, phổ mật độ giữ lại phổ tần suất của quá trình ngẫu nhiên và giúp nhận dạng tính tuần hoàn.

Phổ mật độ năng lượng (*ESD*) là bình phương của tín hiệu $X_n(t)$, hoặc cũng là kết quả biến đổi Fourier của hàm tự tương quan *ESD* khi tín hiệu tuần hoàn và cho ta biết năng lượng của một tín hiệu được phân bố ở vùng tần số. Các phổ năng lượng được minh họa bằng các đường phổ mật độ công suất (*PSD*) như năng lượng trên một đơn vị tần số. Trong kỹ thuật này, các dữ liệu *EN* trong miền thời gian được chuyển vào miền tần số sử dụng thuật toán khai triển nhanh Fourier (*FFT*) và được xác định là đường *PSD*. Đường này cho nhiều thông tin về loại hình, cơ chế và tốc độ ăn mòn [1]. Các mối quan hệ sau đây cho thấy mối liên hệ giữa mật độ phổ công suất của điện áp hay dòng (*PSD*) và tần số:

$$\log PSD = A + S \times \log f$$

Trong đó *S* là độ dốc cuộn lại thể hiện dưới dạng $\log(V^2Hz^{-1}$ hoặc $I^2Hz^{-1}) / \log(Hz)$ và *A* là cường độ nhiễu điện thế hoặc dòng của đường *PSD* thể hiện dưới dạng $\log(V^2Hz^{-1}$ hoặc $I^2Hz^{-1})$. Độ lớn của đoạn bằng phẳng phía trên (*A*) có thể được coi là dấu hiệu cho thấy tốc độ và mức độ nghiêm trọng của sự ăn mòn. Trong khi đó, độ dốc (*S*) có thể liên quan đến loại ăn mòn sinh ra nhiều [2].

Hầu hết công trình công bố về tín hiệu nhiễu điện hóa quan tâm đến phổ mật độ (*PSD* và *ESD*) ít phân tích tín hiệu của dữ liệu nhiễu dòng, chỉ tập trung phân tích nhiễu điện thế trong ăn mòn cục bộ [1-3]. Việc phân tích các phổ mật độ của tín hiệu dòng nhiễu thực sự cần thiết vì nó có mối liên hệ với dòng ăn mòn (hay tốc độ ăn mòn) cũng như định tính để xác định biểu hiện của quá trình thụ động hay hòa tan điện cực của hệ điện hóa.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Mẫu nghiên cứu và môi trường thử nghiệm

Các nghiên cứu đã được thực hiện trên các mẫu bằng cách sử dụng hai điện cực tấm thép cacbon thấp cùng loại hình tròn có đường kính 30 mm. Diện tích bề mặt làm việc của điện cực trong dung dịch $\cong 7,065 \text{ cm}^2$ duy trì cùng một vùng điện cực làm việc

và điện cực đối như nhau. Bề mặt điện cực sau khi đánh bóng đến cỡ hạt mài 600 được làm sạch bằng dung dịch xà phòng sau đó rửa trong axeton. Mẫu điện cực để khô tự nhiên một giờ trước khi thực hiện các phép thử nghiệm. Điện cực tấm thép cacbon thấp có thành phần hóa học phân tích bằng thiết bị ARL 3460 OES trình bày trong bảng 1.

Bảng 1: Thành phần nguyên tố (% khối lượng) của vật liệu

Fe	C	Si	S	P	Mn
99,6818	0,0078	0,0112	0,0061	0,0167	0,1233
Mo	V	Cu	W	Ti	Sn
0,0035	0,0013	0,0128	0,0010	0,0477	0,0055
Ni	Cr	Co	Al		
0,0156	0,0425	0,0028	0,0468		

Điều kiện thực nghiệm: Các mẫu điện cực được nhúng ngập trong dung dịch ăn mòn thông khí tự nhiên môi trường phòng thí nghiệm. Các nghiên cứu dòng và thế điện hóa được tiến hành trong môi trường dung dịch ăn mòn trong bảng 2 tại điện thế mạch mở (OCP). Điện cực Calomen bão hòa (SCE) được sử dụng làm điện cực so sánh để đo nhiều thế điện hóa và thế phân cực.

Bảng 2: Môi trường thử nghiệm ăn mòn

Mẫu	Dung dịch	Chế độ ở 30 °C
Thép cacbon thấp	Axit xitric 0,1 M	ASTM G199-09
	H ₂ SO ₄ 1 N	ASTM G5-99

2.2. Thiết bị nghiên cứu

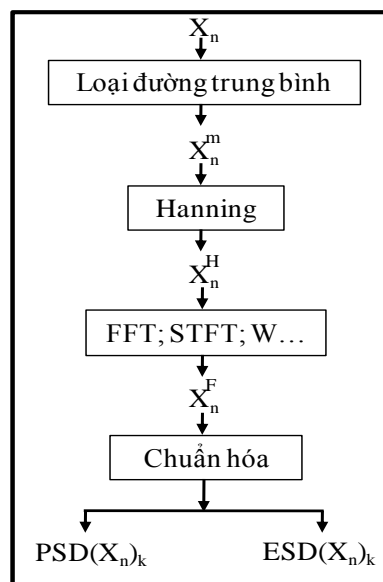
Đo nhiễu dòng (CN) và nhiễu điện thế (PN) được thực hiện trên thiết bị hp 34401A. Nhiễu điện hóa được thiết lập với hai điện cực giống hệt nhau làm điện cực đối và điện cực làm việc. Thế được đo giữa cặp điện cực làm việc với điện cực Calomel bão hòa (kể từ khi được ngắn mạch với nhau, cả hai điện cực “làm việc” có cùng điện thế). Mạch đo được thiết lập đo dòng theo mạch điện trở bằng không [4, 5] cho phép đo đồng thời nhiễu điện thế và dòng. Hệ đo điện hóa được đặt trong một lồng Faraday lưới thép nối đất để cách điện từ các nguồn gây nhiễu bên ngoài. Những nguồn nhiễu tạo ra bởi các thiết bị đo không thể loại bỏ. Các thiết bị đo này được đánh giá bằng một tế bào điện tử giả.

Các thông số điện hóa thông thường của quá trình ăn mòn được khảo sát bằng phương pháp ba điện cực trên thiết bị Autolab GP 30. Hình thái bề

mặt mẫu bị ăn mòn được khảo sát bằng kính hiển vi quang học ZEISS Stemi 2000 - C cho sự hiện diện của ăn mòn.

2.3. Phương pháp nghiên cứu

Dữ liệu nhiễu điện hóa bao gồm dòng và thế được ghi theo thời gian. Lọc tín hiệu trong khoảng dải tần từ 1 mHz đến 10 Hz bằng bộ lọc thông thấp và các bộ lọc số. Các thành phần xu hướng tuyến tính (đường trung bình) được tính toán bằng phương pháp bình phương tối thiểu và sau đó loại trừ. Sau khi bỏ xu hướng tuyến tính, toàn bộ dữ liệu được thu thập và xử lý bằng phương pháp phân tích kết hợp thời gian – tần số và sóng nhỏ để lấy phần tần số xuất hiện pic liên quan đến ăn mòn (trong vùng tần số < 10 Hz) [6-7]. Phân tích sóng nhỏ được thực hiện bởi phần mềm Matlab và Origin 8.1 theo trình tự sơ đồ hình 1.



Hình 1: Sơ đồ chung của thuật toán sử dụng để có được những đường phổ mật độ của tín hiệu nhiễu điện hóa

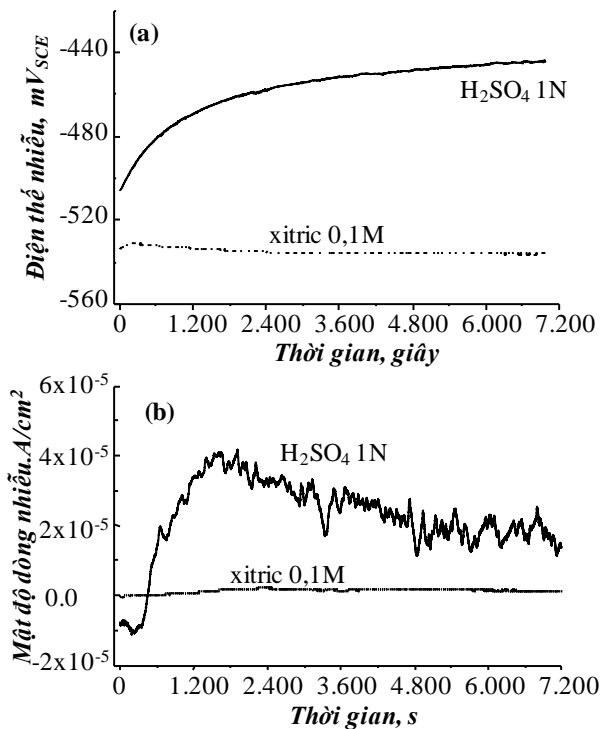
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Biểu hiện nhiễu điện hóa ăn mòn đều của thép cacbon thấp

Trong hầu hết các công trình công bố về ăn mòn của thép cacbon thấp trong môi trường dung dịch axit xitric (C₆H₈O₇) và H₂SO₄, các tác giả đều thống nhất là dạng ăn mòn đều và đã có tiêu chuẩn để đánh giá ăn mòn cho chúng [8-11]. Trong các tiêu chuẩn đánh giá này thì kỹ thuật nhiễu điện hóa [4, 12] chỉ ra rằng có mối tương quan điện trở nhiễu và điện trở

phân cực, đồng thời dòng nhiễu tỉ lệ với dòng ăn mòn ($R_p \approx R_n; i_n \approx i_{corr}$) để tính toán tốc độ ăn mòn kim loại. Trong nghiên cứu này tập trung phân tích chi tiết hơn về nhiễu điện hóa cho dòng theo thời gian để bổ sung làm rõ đặc tính ăn mòn đều khi sử dụng kỹ thuật nhiễu điện hóa.

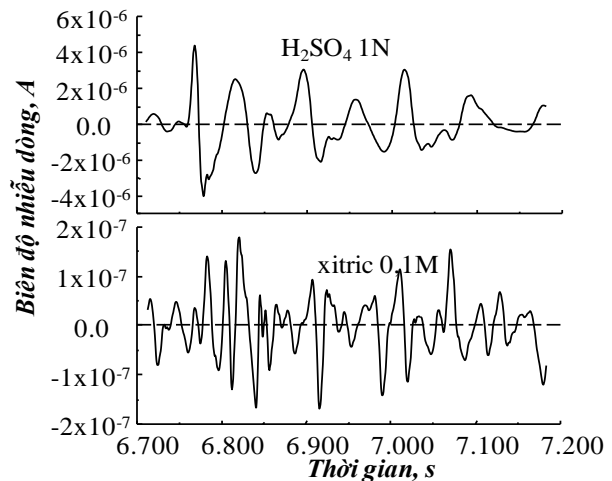
Dữ liệu nhiễu điện hóa của thép cacbon thấp được ghi và biểu diễn trên hình 2. Dữ liệu điện thế cho thấy sau khoảng một giờ ngâm thì điện thế của thép ổn định đối với hai môi trường 1N H₂SO₄ và 0,1M axit xitric, tương ứng với biểu hiện này là ổn định của dòng ghi theo phương pháp nhiễu. Như vậy, khi sử dụng kỹ thuật nhiễu điện hóa ta không những chỉ theo dõi được biểu hiện của thế mạch hở theo thời gian mà còn thu được cả tín hiệu dòng ăn mòn tự do của chúng. Đây là một trong những điểm mạnh của kỹ thuật này mà không làm ảnh hưởng đến hệ nghiên cứu.



Hình 2: Biểu hiện thế và mật độ dòng nhiễu điện hóa của thép cacbon thấp theo thời gian trong hai môi trường ăn mòn

Khi phân tích biểu hiện biên độ nhiễu dòng trong thời gian ngắn của thép cacbon thấp trong các môi trường ăn mòn trên được biểu diễn trên hình 3 (trong 1024 điểm). Biên độ nhiễu dòng của mẫu thép cacbon thấp trong dung dịch 1N H₂SO₄ có biên độ nhiễu dòng cao nhất ($\pm 5 \times 10^{-6}$ A/cm²). Trong môi trường axit xitric (hình 4C và C') do kim loại bị hòa

tan và tạo phức xitrat kim loại tan vào dung dịch nên bề mặt luôn hoạt động ổn định và do đó điện thế luôn ổn định (khoảng -530 mV_{SCE} - hình 2a) và biên độ nhiễu cũng ổn định trong khoảng $\pm 2 \times 10^{-7}$ A/cm² (hình 3). Đối với môi trường 1 N H₂SO₄, bề mặt thép theo thời gian thử nghiệm bị lớp hỗn hợp sản phẩm ăn mòn đọng trên bề mặt (hình 4D và D') cản trở các thành phần xâm thực đến bề mặt thép cũng như H₂ thoát ra nên biên độ dao động của điện thế cũng bị tác động theo. Biên độ nhiễu dòng có tần suất xuất hiện và biên độ dao động càng lớn thì tỉ lệ với tốc độ ăn mòn càng mạnh. Qua đây chúng ta nhận thấy rằng ăn mòn đều ứng với biên độ dao động của dòng tương đối ổn định liên tục theo thời gian.

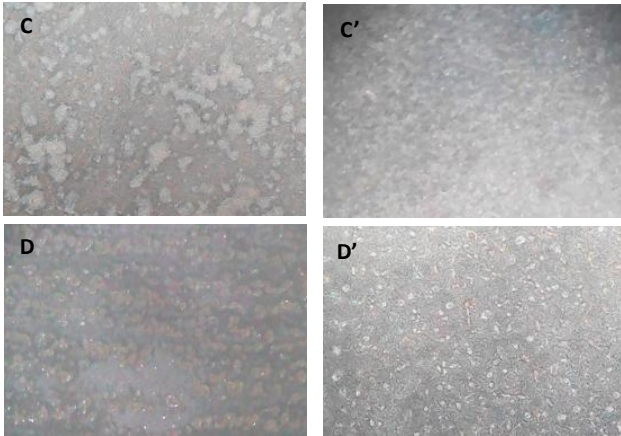


Hình 3: Phổ biên độ nhiễu dòng ăn mòn thép cacbon thấp trong thời gian ngắn

Bảng 3: Điện trở nhiễu từ dữ liệu nhiễu điện hóa

Thông số	C ₆ H ₈ O ₇ 0,1 M	H ₂ SO ₄ 1 N
R_n, Ω	36,9	4,71

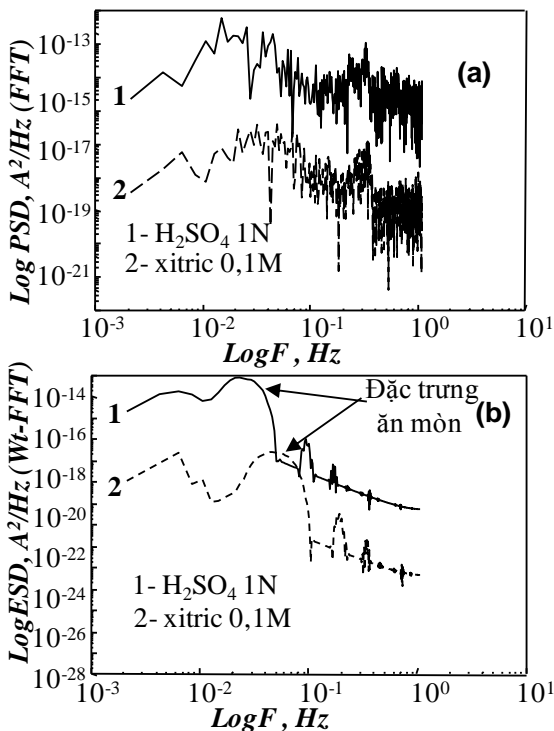
Hình 4 trình bày các biểu hiện bề mặt được quan sát sau thử nghiệm các phép đo nhiễu điện hóa cho thép cacbon thấp. Kết quả được kiểm tra bằng kính hiển vi cho bề mặt của điện cực sau 16 giờ thử nghiệm. Ảnh bề mặt được tiến hành quan sát trước và sau tẩy sản phẩm ăn mòn. Kết quả hình ảnh bề mặt ăn mòn sau thử nghiệm cho thấy hình thái bề mặt thép bị ăn mòn rất khác nhau mặc dù đều được cho là bề mặt thép bị ăn mòn đều. Điều này là một trong những cơ sở tin cậy để giải thích và phân biệt độ mau – thưa và hình dạng của biên độ dao động nhiễu dòng (ở trên hình 3) tương ứng với từng đặc thù của yếu tố xâm thực cũng như mức độ xâm thực khác nhau.



Hình 4: Hình ảnh bề mặt thép carbon thấp sau 16 giờ khảo sát ăn mòn bằng kỹ thuật nhiễu điện hóa.
 C - D - bề mặt chưa tẩy sản phẩm ăn mòn
 C' - D' bề mặt sau tẩy sản phẩm ăn mòn

3.2. Phổ mật độ của tín hiệu nhiễu dòng ăn mòn đều của thép carbon thấp

Các dữ liệu nhiễu điện hóa trong miền thời gian được chuyển vào miền tần số bằng cách sử dụng thuật toán khai triển FFT và được xác định là đường mật độ công suất của tín hiệu dòng các mức năng lượng của các tín hiệu tuần hoàn ở trạng thái dừng. Kết quả được phân tích từ dữ liệu phổ biên độ nhiễu dòng (hình 3) trình bày trên hình 5(a) dạng $\text{Log}(PSD_1)/\text{log}(f)$ và bảng 4.



Hình 5: Phổ mật độ dòng nhiễu của thép carbon thấp ăn mòn trong ba môi trường thử nghiệm (a - mật độ công suất và b - phổ mật độ năng lượng)

Bảng 4: Giá trị xác định từ đường phổ mật độ công suất và năng lượng của dòng nhiễu

Môi trường	Thông số	PSD ₁	ESD ₁
		A ² /Hz	
Xitric 0,1 M	A _I	-17,0966	-17,0973
H ₂ SO ₄ 1 N	A _I	-14,9819	-13,006

Các dữ liệu nhiễu điện hóa trong miền thời gian được phân tích bằng hàm sóng nhỏ vào miền tần số (Wt-FFT) và biểu diễn như phổ mật độ năng lượng cho kết quả là đường phổ liên tục (hình 5 b). Phân tích phổ mật độ năng lượng theo [13] với D = 1, 2, 3, 4 theo xử lý trình tự phân tích bởi biến đổi sóng nhỏ sử dụng sóng nhỏ Daubechies 4 bậc [14], tổng năng lượng của tín hiệu được xác định từ $E = \sum_{n=1}^N X_n^2$. Năng lượng tương đối của tín hiệu tổng, trong đó ước tính đóng góp hay phần năng lượng của mỗi tín hiệu con vào các tín hiệu tổng thể cho các tín hiệu được làm mịn (E_j^s) và tín hiệu cụ thể (E_j^D), đã được tính toán như sau:

$$E_j^s = \frac{1}{E} \sum_{n=1}^{N/2^j} E_{j,n}^2 \text{ và } E_j^D = \frac{1}{E} \sum_{n=1}^{N/2^j} D_{j,n}^2$$

Các dải tần số của tín hiệu có thể được xấp xỉ bằng số tín hiệu j và tỷ lệ lấy mẫu r:

$$\Delta f(j) = (2^{-j} \sim 2^{-j+1}) * r$$

Khi các sóng nhỏ đã chọn là trực giao, các phương trình sau đây được thỏa mãn:

$$E = E_j^s + \sum_{j=1}^j E_j^D = \sum_{n=1}^N X_n^2$$

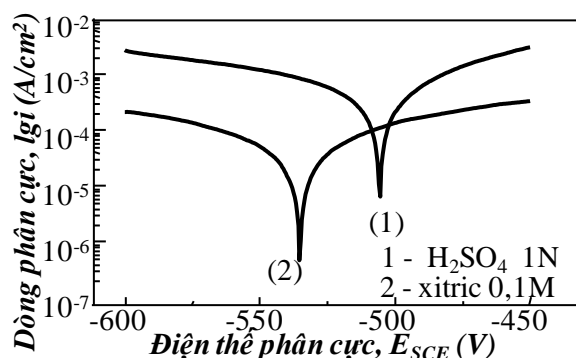
và cũng được biểu diễn dạng $\text{Log}(ESD_1)/\text{log}(f)$.

Trong biểu thức mô tả phổ mật độ nói chung, giá trị độ lớn A_I của thép carbon thấp trong dung dịch H₂SO₄ 1 N là lớn phù hợp với dấu hiệu về tốc độ ăn mòn của nó trong dung dịch này là lớn nhất. Kết quả các thông số tính toán từ hai kiểu phổ mật độ cho thấy có quy luật tương tự nhau. Phổ mật độ theo Wt-FFT cho thấy dấu hiệu rõ ràng hơn khi phân biệt và nhận dạng ăn mòn (hình 5b). Đối với ăn mòn đều đường phổ mật độ xuất hiện đỉnh cao nhất cuộn lại trong khoảng tần số 0,01 đến 0,1 Hz.

Đường phổ mật độ Wt – FFT có thể được sử dụng như là “dấu vân tay” của các tín hiệu. Do đó, nó có thể dùng để thảo luận về khả năng sử dụng thuật toán biến đổi Fourier và sóng nhỏ bằng cách so sánh PSD và ESD tương ứng với cùng dữ liệu nhiễu điện hóa. Quan sát thấy ở vùng tần số thấp cho các dữ liệu được lấy cuối khoảng 2 giờ của thử nghiệm (1024 điểm - hình 5b). Điều này khẳng định ưu thế của sự ăn mòn đều trong giai đoạn thử nghiệm.

3.3. Khảo sát phân cực điện hóa thép carbon thấp trong các dung dịch thử nghiệm

Các mẫu thí nghiệm được tiến hành khảo sát ăn mòn bằng kỹ thuật phân cực điện hóa thông thường trong cùng loại dung dịch khảo sát và xác định các thông số điện hóa ăn mòn (bảng 5). Hình 6 biểu diễn đường cong phân cực điện hóa của thép carbon thấp trong hai môi trường ăn mòn khác nhau (trong dung dịch H_2SO_4 1 N, $C_6H_8O_7$ 0,1 M).



Hình 6: Đường cong phân cực của thép carbon thấp trong hai môi trường dung dịch thử nghiệm

Bảng 5: Các thông số điện hóa từ đường cong phân cực của thép carbon thấp trong hai môi trường dung dịch thử nghiệm

Thông số	$C_6H_8O_7$ 0,1 M	H_2SO_4 1 N
I_{corr} , A/cm^2	$2,311 \times 10^{-4}$	1.361×10^{-3}
E_{corr} , V_{SCE}	-0,535	-0,505
R_p , Ω	41,52	4,16
v_{corr} , mm/năm	2,69	15,84

Kết quả điện trở phân cực (R_p) phân tích từ đường cong phân cực trong nghiên cứu này (bảng 5) được so sánh với điện trở nhiễu (R_n - bảng 3) tính toán từ dữ liệu nhiễu dòng và thể cho thấy có mối tương quan giữa điện trở nhiễu và điện trở phân cực ($R_p \approx R_n$) để tính toán tốc độ ăn mòn kim loại.

4. KẾT LUẬN

Biến đổi sóng nhỏ đã được sử dụng như một công cụ để phân tích tín hiệu nhiễu điện hóa trên đối tượng nghiên cứu là hiện tượng ăn mòn đều của thép carbon thấp. Kết quả thu được từ biến đổi nhanh Fourier và biến đổi sóng nhỏ được so sánh. Nhìn chung, phân tích sóng nhỏ linh hoạt hơn để trích xuất các thành phần khác nhau chứa trong hồ sơ dữ liệu nhiễu điện hóa tổng thể và khả năng đóng góp tương đối của mình. Ngoài ra, biến đổi sóng nhỏ cho

phép phân tích các tín hiệu cùng một lúc ở các quy mô khác nhau và theo thời gian.

Với việc sử dụng kỹ thuật phân tích phổ mật độ của dữ liệu nhiễu điện hóa có thể phân biệt tốc độ ăn mòn khác nhau. Từ đặc điểm biến động dòng nhiễu và được phân tích bằng phổ mật độ theo FFT cho thấy PSD của tín hiệu ngẫu nhiên, tuần hoàn thì gián đoạn đồng thời không phân tách được dạng ăn mòn. Phân tích bằng phổ mật độ theo Wt-FFT biểu hiện mức độ và hình dạng phổ mật độ cho phép tách và giải thích dạng ăn mòn xuất hiện. Ăn mòn đều có phổ mật độ cuộn lại trong dải tần 0,01 đến 1 Hz tùy theo mức độ ăn mòn mạnh hay yếu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Safizadeh, F. and Ghali, E. *Monitoring passivation of Cu-Sb and Cu-Pb anodes during electrorefining employing electrochemical noise analyses*, *Electrochimica Acta*, **56(1)**, 93-101 (2010).
- Smith M. T. and Macdonald D. D. *Wavelet Analysis of Electrochemical Noise Data*, *Corrosion*, **65(7)**, 438-448 (2009).
- Schauer T., Greisiger H., and Dulog L. *Details on MEM analysis of electrochemical noise data and correlation with impedance measurements for organic coatings on metals*, *Electrochimica Acta*, **43(16-17)**, 2423-2433 (1998).
- STP1506. *Corrosion Monitoring Measurement*, ASTM International (2009).
- Bank Elektronik – Intelligent Control GmbH, *Potentiostats an Introduction*. http://www.bank-ic.de/encms/knowhow/1_potentiostateneineinfuehrung.html.
- Mansfeld F., J. R. Kearns, J. R. Scully, Roberge, P. R., et al. *Electrochemical noise measurements for corrosion applications*, ASTM STP 1277, Philadelphia (1996).
- Darowicki K. and Zieliński A. *Joint time-frequency analysis of electrochemical noise*, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **504(2)**, 201-207 (2001).
- G5-94(R 99). *Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements*, ASTM International, (1999).
- G102-89 (R 99). *Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements*, ASTM International (1999).
- G 59-97 (R 2009). *Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements*, ASTM International (2009).
- ISO-8044-99. *Corrosion of metals and alloys*, Basic terms and definitions (1999).
- G199-2009. *Standard Guide for Electrochemical Noise Measurement*, ASTM International (2009).
- Aballe, A., Bethencourt, M., Botana, F. J., and Marcos, M. *Using wavelets transform in the analysis*

of electrochemical noise data, Electrochimical Acta, **44(26)**, 4805-4816 (1999).

Dimensional analysis applied to pitting corrosion measurements, Electrochimica Acta, **53(6)**, 2688-2698 (2008).

13. Shi, Y. Y., Zhang, Z., Cao, F. H., and Zhang, J. Q.

Liên hệ: **Nguyễn Văn Chiến**

Phòng nghiên cứu ăn mòn và bảo vệ kim loại, Viện Kỹ thuật nhiệt đới

Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Số 18, Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

E-mail: chien.phamvan@gmail.com; Điện thoại: 0983809938.