

## BIỂU HIỆN NHIỀU ĐIỆN HÓA CỦA THÉP KHÔNG GỈ SS 304 ĂN MÒN LỖ TRONG DUNG DỊCH CHỨA $\text{FeCl}_3$

Nguyễn Văn Chiến<sup>1\*</sup>, Lê Văn Cường<sup>1</sup>, Nguyễn Trọng Tĩnh<sup>2</sup>, Phạm Đức Long<sup>3</sup>

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

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

<sup>3</sup>Công ty Cổ phần Thiết bị công nghệ hóa chất Tam Sơn

Đền Tòa soạn 27-8-2014; Chấp nhận đăng 13-2-2015

### Abstract

The use of electrochemical noise (EN) technique for the investigation and monitoring of corrosion has allowed many interesting advances in the corrosion science in recent years. The correlation analysis of spectral current electrochemical noise and potential electrical noise data recording over time obtained from the electrodeplate 304 stainless steel corrosion pitting in  $\text{FeCl}_3$  solution in a state of stable natural ventilation were studied. The experimental investigation by conventional electrochemical methods and surface morphology was used to compare the coordination type of corrosion holes for 304 stainless steel in the corrosive environment conditions. The obtained transients in potential and current time correlate with the surface morphology analysis. The analysis results show that the transition observed in real time series corresponding to the activity of developing germ pits on the surface of the electrodes.

**Keywords.** Electrochemical Noise (EN), Current Electrochemical Noise (CN), Potential Electrochemical Noise (PN), Corrosion pitting, Zero Resistance Ammeter (ZRA).

### 1. MỞ ĐẦU

Các quá trình ăn mòn, đặc biệt là ăn mòn cục bộ như khe, lỗ và ăn mòn ứng lực... chủ yếu là do màng thụ động hình hay bị phá vỡ bởi phản ứng hóa học hay điện hóa của kim loại khi làm việc trong môi trường xâm thực. Trên quan điểm điện hóa ăn mòn bề mặt kim loại, các quá trình trên gây ra biến động tự phát của tín hiệu điện hóa theo thời gian. Những tín hiệu dạng này được biết đến như là nhiễu điện hóa (EN) trên bề mặt điện cực kim loại bị ăn mòn. Thông tin về những biến động bề mặt kim loại do quá trình ăn mòn khác nhau thể hiện qua các tín hiệu điện thế và tín hiệu dòng nhiễu [1-4]. Các quá trình ngẫu nhiên (phá vỡ và tái thụ động của màng thụ động) và các quá trình mặc định (hình thành màng và phát tán lỗ) xảy ra tương ứng với các phản ứng anốt và catốt [5, 6]. Những nghiên cứu về các hiện tượng ăn mòn bao gồm việc phân tích ngẫu nhiên biến động dòng và/hoặc điện thế [7, 8]. Một trong những phương pháp tiếp cận đối với một tín hiệu ngẫu nhiên đặc trưng là ước tính phổ mật độ năng lượng của nó (PSD), đó là phân bố năng lượng của tín hiệu trong miền tần số [4]. Thực hiện phân tích phổ của các biến động thế điện cực hay dòng

điện hóa xuất hiện trong một hệ điện hóa là một kỹ thuật thú vị đang được quan tâm phát triển để theo dõi sự khởi đầu và kết thúc của sự kiện ăn mòn cục bộ [6]. Một công cụ là thuật toán biến đổi Fourier nhanh (FFT) thực hiện phân tích phổ của các tín hiệu EN. Tuy nhiên, biến đổi Fourier khó áp dụng được đối với tín hiệu có tần số thay đổi như kiểu tín hiệu nhiễu và bị giới hạn bởi nguyên tắc Nyquist của phổ tần số [9].

Chỉ số lỗ ( $PI$ ) hay chỉ số cục bộ hoá ( $LI$ ), theo Kelly và cộng sự [7, 10] được tính từ công thức;

$$PI = \frac{\sigma_I}{I_{r.m.s}}. \text{ Trong đó: } \sigma_I = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^N (I_k - \bar{I})^2}{N}}$$

chuẩn của dòng nhiễu với dòng trung bình  $\bar{I} = \frac{\sum_{k=1}^N I_k}{N}$ ;

$$I_{rms} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{k=1}^N (I_k)^2}$$

là căn bậc hai bình phương trung bình của dòng nhiễu.  $I_k$  là một giá trị dòng tại vị trí thứ  $k$ ;  $N$  tổng số các điểm giá trị đã biết.  $PI$  có thể có giá trị giữa 0 và 1 và cho thấy các loại ăn mòn. Giá trị tương đối lớn của  $0,1 < PI < 1$  tương ứng với các dạng ăn mòn lỗ.

Bảng 1: Phân loại loại ăn mòn theo chỉ số lỗ  $PI$  [10]

Khoảng chỉ số $PI$	Loại ăn mòn
$0,001 < PI < 0,01$	Ăn mòn đều
$0,01 < PI < 0,1$	Ăn mòn hỗn hợp
$0,1 < PI < 1$	Ăn mòn lỗ

Trong bài báo này, chúng tôi sẽ trình bày nghiên cứu về ăn mòn lỗ trên điện cực thép không gỉ 304 trong dung dịch  $FeCl_3$  ở điều kiện môi trường không khí và nhiệt độ phòng thí nghiệm. Biểu hiện của sự biến động ăn mòn lỗ đặc trưng trên điện cực sẽ được khảo sát thông qua phổ nhiễu dòng điện hóa giữa 2 điện cực giống nhau của thép 304 theo phương pháp ZRA. Điện thế của điện cực thép SS 304 so sánh với mức thế chuẩn của điện cực Kalomen bão hòa. Các thông số điện hóa thông thường được khảo sát bằng phương pháp 3 điện cực trên thiết bị Autolab GP 30. Hình thái bề mặt bị ăn mòn được khảo sát bằng kính hiển vi quang học. Mỗi quan hệ giữa đặc tính của dòng và thế nhiễu điện hóa ăn mòn lỗ trên điện cực thép 304 và biểu hiện hình thái học bề mặt được xác định. Kết quả thực nghiệm sẽ được thảo luận và so sánh với những nghiên cứu của các nhóm nước ngoài.

## 2. THỰC NGHIỆM

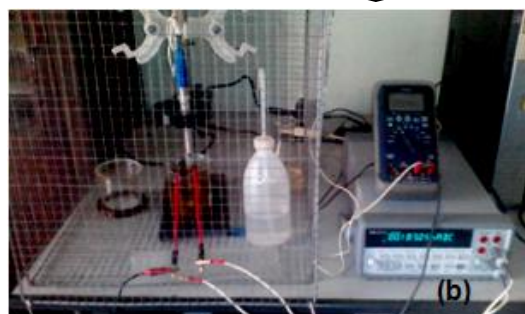
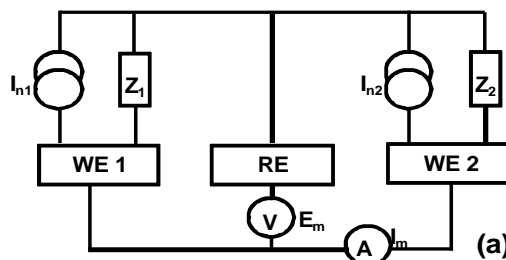
### 2.1. Mẫu nghiên cứu và môi trường thử nghiệm

Mẫu nghiên cứu: mẫu tấm thép không gỉ 304 có thành phần hóa học (% khối lượng): C  $\cong$  0,055 %, Cr  $\cong$  18,00 %, Ni  $\cong$  11,86 %, Mo  $\cong$  2,30 %, Mn  $\cong$  1,7 %, Si  $\cong$  0,45 %, P  $\cong$  0,067 %, S  $\cong$  0,027 %, Fe (phần còn lại). Các nghiên cứu đã được thực hiện trên các mẫu bằng cách sử dụng hai điện cực tấm cùng loại hình tròn có đường kính 20 mm. Diện tích bề mặt làm việc của điện cực trong dung dịch  $\cong$  12,56 cm<sup>2</sup> duy trì cùng một vùng điện cực làm việc và điện cực đối như nhau. Bề mặt điện cực sau khi đánh bóng đến 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.

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 đã được sử dụng trong nghiên cứu này. Các nghiên cứu dòng và thế điện hóa được tiến hành trong môi trường dung dịch ăn mòn chứa muối sắt (III) clorua (6%  $FeCl_3$  + 1% HCl) tại điện thế mạch mở (OCP). Điện cực Kalomen bão hòa (SCE) được sử dụng làm điện cực so sánh để đo nhiễu thế điện hóa và thế phân cực.

### 2.2. Thiết bị và phương pháp nghiên cứu

Dòng nhiễu điện hóa được đo giữa hai điện cực làm việc và đối giống hệt nhau bởi một thiết bị hp 34401A Multimeter. Thế nhiễu điện hóa được đo giữa cặp điện cực làm việc với điện cực so sánh trên thiết bị HIOKI 3801-50 Digital Hitester. Dữ liệu nhiễu điện hóa được thu thập ở tần số lấy mẫu 10 Hz đối với dòng và 1Hz đối với thế. Mạch đo được thiết lập đo dòng và thế theo mạch điện trở bằng không (ZRA) hình 1 cho phép đo nhiễu điện hóa.



Hình 1: Sơ đồ mạch tương đương (a); Hệ đo thực nghiệm nhiễu điện hóa (b)

Các dòng điện chạy giữa hai điện cực làm việc được đo theo phương pháp ZRA (hình 1). Điện thế được đo giữa các điện cực làm việc với điện cực so sánh (kể từ khi được ngắt mạch với nhau, cả hai điện cực “làm việc” có cùng điện thế).

Phương pháp phân cực điện hóa thông thường cũng được thực hiện với phép đo ba điện cực trên thiết bị Autolab G 30. Sau khi thử nghiệm, các khu vực bề mặt của mẫu được quan sát dưới kính hiển vi quang học cho sự hiện diện của các hố/lỗ ăn mòn

### 2.3. Xử lý tín hiệu nhiễu điện hóa

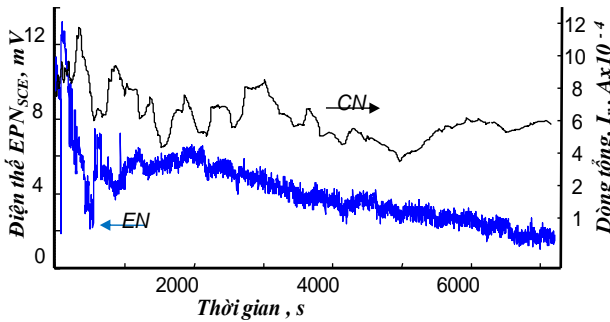
Dữ liệu nhiễu điện hóa bao gồm dòng và thế được ghi theo thời gian. Lọc tín hiệu trong khoảng dải tần từ 1 mHz đến 10 Hz bằng bộ lọc thông thấp và các bộ lọc số. Các thành phần xu hướng tuyến tính (đường trung bình) được tính toán bằng phương pháp bình phương tối thiểu và sau đó loại trừ. Sau khi bỏ 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) [11, 12].

### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

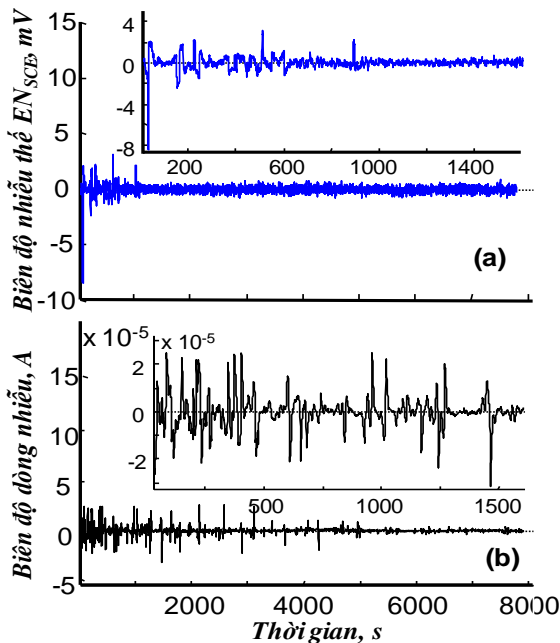
#### 3.1. Dữ liệu nhiễu điện hóa – phân cực điện hóa

Phổ ghi dữ liệu của dòng và thế nhiễu điện hóa theo thời gian liên tục trong 2 giờ được thể hiện trong hình 2.



Hình 2: Phổ ghi nhiễu dòng và thế của mẫu thép 304 trong dung dịch FeCl<sub>3</sub>

Kết quả thể hiện trong hình 2 và 3 đã ghi nhận được sự xuất hiện dòng anot thoáng qua vẫn ở mức dòng cao hơn trong khoảng 1500s đầu trước khi trở về giá trị thấp hơn, sau đó cả thế và dòng dao động trong khoảng thấp.

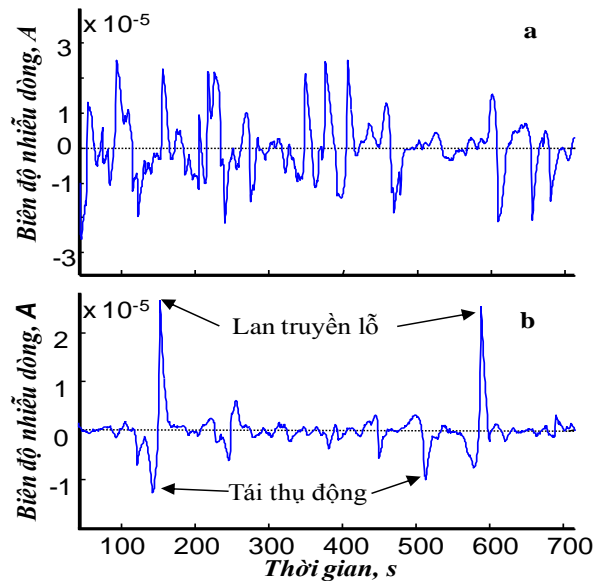


Hình 3: Phổ biên độ nhiễu thế (a) và nhiễu dòng (b) của mẫu thép 304 trong dung dịch FeCl<sub>3</sub>

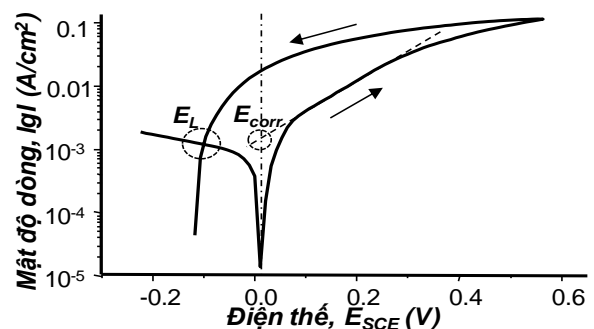
Trên phổ biên độ điện thế và dòng nhiễu hình 3 thể hiện những dao động mạnh liên tục với biên độ

lớn. Đây là đặc trưng của dòng và thế đã ghi lại trong đó cho thấy sự phát triển của một hồ ổn định cụ thể. Nhiễu gắn liền với quá trình ăn mòn lỗ là lớn hơn rất nhiều so với quá trình ăn mòn đồng đều. Mầm lỗ giả bền và lây lan thường là kết quả từ quá trình bắt đầu rõ. Theo Cottis [13], ở thời gian ngắn tạo ra rõ chưa ổn định tương đối ngắn ở thời gian ngắn anốt, trái lại với catốt ở thời gian ngắn trên các điện cực làm việc. Ở thời gian ngắn catốt, ban đầu sản phẩm hình thành do việc phóng điện lớp kép, và sau đó lặp lại bởi quá trình catốt bình thường. Các lỗ phát triển tốt được quan sát trên vùng điện tích bề mặt của mẫu (hình 6a).

Kết quả về dòng và thế nhiễu theo thời gian được thể hiện trong hình 2 cho thấy trạng thái giả bền lỗ trên bề mặt của thép không gỉ 304 giả tăng thế là chậm và dòng tăng nhanh chóng. Dòng ở thời gian ngắn là kết quả từ sự tạo mầm, phát triển và biến mất của hồ giả bền kéo dài một vài giây [8, 14]. Đến khi chuyển về trạng thái ổn định thì dòng giảm chậm, thế giảm nhanh thể hiện trong phổ hình 3. Hình 4 minh họa một số thời gian ngắn có thể tiếp tục làm gia tăng lỗ giả bền hoặc bền.



Hình 4: Pitting giả bền (a) và pitting bền (b)



Hình 5: Đường cong phân cực thể vòng của thép không gỉ 304 trong dung dịch FeCl<sub>3</sub>

Bảng 2: Các thông số điện hóa từ đường cong phân cực thể vòng của thép 304 trong dung dịch FeCl<sub>3</sub>

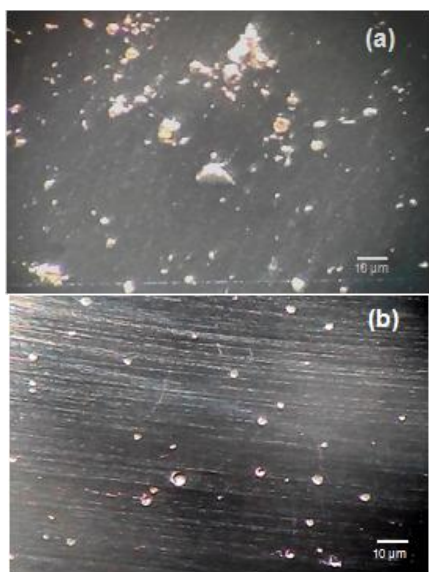
$E_L$ , mV	$E_{corr}$ , mV	$I_{corr}$	$R_p$ , $\Omega$	$ba$ , V/dec	$bc$ , V/dec
-5,2	4,6	$1,077 \times 10^{-3}$	40,33	0,1058	1,8308

Đường cong phân cực thể vòng trong nghiên cứu này (hình 5) cho thấy rõ ràng rằng thép 304 không thụ động trong môi trường khảo sát và các biểu hiện ăn mòn lỗ theo các tiêu chuẩn điện hóa thông thường cũng không thấy xuất hiện. Kết quả biểu hiện chiều quay về là dương và cắt nhánh anot là phù hợp biểu hiện của dòng anot thoáng qua của kết quả nhiễu điện hóa ở trên (tại giá trị điện thế  $E_L = -5,2$  mV). Nhưng kết quả từ hình ảnh bề mặt lại cho thấy chỉ xuất hiện các lỗ trên bề mặt thép bị ăn mòn (hình 6 b).

Khi sử dụng kỹ thuật phân cực điện hóa, đây là phép đo thường phá hủy bề mặt mẫu. Đối với các bề mặt kim loại có khả năng thụ động thì nó cho phép xác định được miền thụ động thế/dòng của bề mặt kim loại trong môi trường khảo sát. Hầu hết các thông tin về thế/dòng của phương pháp này đều chưa đủ thuyết phục để giải thích cơ chế hình thành và phát triển các điểm ăn mòn xuất hiện trên bề mặt kim loại bị ăn mòn.

### 3.2. Hình ảnh bề mặt sau thử nghiệm

Các biểu hiện bề mặt được quan sát sau các phép đo điện hóa và nhiễu điện hóa cho thép không gỉ 304. Kết quả kiểm tra bằng kính hiển vi của bề mặt của điện cực sau hai giờ thử nghiệm (hình 6 a) cho thấy bề mặt bị ăn mòn lỗ trong môi trường thử nghiệm.



Hình 6: Các lỗ phát triển quan sát được trên bề mặt của mẫu thép 304 sau 2 giờ thử nghiệm (a); và các lỗ phát triển sau khi đo phân cực điện thế (b)

Từ hình 6(b) cho thấy khi sử dụng phương pháp phân cực điện hóa đã tác động lên lớp sản phẩm ăn mòn bật ra khỏi miệng lỗ làm cho lỗ phát triển sâu, rộng và miệng lỗ có dạng hình tròn. Đường kính của các lỗ bị ăn mòn nói chung chỉ có một vài micromet, mặc dù một vài hố có đường kính tương đối lớn cũng xuất hiện, nhưng những vẫn rất thấp, < 10  $\mu\text{m}$ . Độ sâu hố rất thấp dưới mức độ nhạy của kính hiển vi quang học đo được. Dòng ăn mòn đo được trong quá trình này luôn cao hơn nhiều so với thực tế do vậy dễ dẫn đến tính toán tốc độ ăn mòn không chính xác.

Từ kết quả hình 6(a) cho thấy bằng phương pháp nhiễu điện hóa nghiên cứu cho quá trình ăn mòn lỗ không tác động bề mặt. Quá trình ăn mòn xảy ra là tự nhiên. Sản phẩm ăn mòn bị trên miệng các lỗ làm giảm tốc độ ăn mòn của bề mặt thép. Chính các lớp sản phẩm ăn mòn này đóng góp một phần vào dữ liệu nhiễu dòng hay thế mà ta đã thu được.

### 3.3. Chỉ số lỗ PI

Bảng 3: Bảng kết quả tính chỉ số lỗ PI từ dữ liệu dòng nhiễu điện hóa

$\bar{I}$	$\sigma_I$	$I_{rms}$	$N$	$PI$
6,22E-4	3,67E-6	3,715E-6	15894	<b>0,988</b>

Kết quả tính chỉ số lỗ từ dữ liệu nhiễu dòng thu được cho thấy  $0,1 < PI (=0,988) < 1$  rất đặc trưng cho dạng chỉ ăn mòn lỗ là chính của thép 304 trong nghiên cứu này (so sánh tiêu chuẩn bảng 1).

## 4. KẾT LUẬN

Với việc sử dụng kỹ thuật EN, dữ liệu EN có thể phân biệt giữa các hình thái ăn mòn khác nhau. Theo các công trình đã công bố về dòng nhiễu [15, 16], từ đặc điểm biến động dòng nhiễu (hình 4) đã được chứng minh rằng có thể được gán cho các dạng ăn mòn, đó là các quá trình ăn mòn cục bộ chính được tìm thấy trong các hệ có chứa clorua nhất là ở nhiệt độ cao.

Từ phổ biên độ nhiễu dòng cho thấy được biểu hiện trạng thái giả bền, ổn định và phát triển ăn mòn cục bộ nói chung và ăn mòn lỗ nói riêng trong nghiên cứu này.

Ảnh bề mặt cho thấy các lỗ/hố của bề mặt thép bị ăn mòn trong hai kỹ thuật đo của nhiễu điện hóa tại thế mạch hở và kỹ thuật đo phân cực điện hóa thông thường. Bằng kỹ thuật đo nhiễu điện hóa trong nghiên cứu ta giữ được hệ nghiên cứu ở trạng thái tự nhiên nhất theo bản chất của hệ mà không bị tác động và từ đó cho thông tin về hệ gần với điều kiện thực tế (thể hiện hình 6).

Các yêu cầu ít nhất ghi mười điểm/đơn vị thời gian để xác định một giá trị trung bình cho dòng hay thể đảm bảo an toàn về kết quả tham số độ nhon trong một thời gian phản ứng khoảng 120 phút. Các dữ liệu đo nhiễu dòng hay thể phải đảm bảo đã loại các ảnh hưởng do nhiễu trắng và nhiễu nhiệt.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Bertocci U. and F. Huet. *Noise Analysis Applied to Electrochemical Systems*, Corrosion, **51(2)**, 131-144 (1995).
- Bertocci U., et al. *Noise resistance applied to corrosion measurements. II. Experimental tests*, Electrochemical Society, **144(1)**, 37-43 (1997).
- Wang X., et al. *Determination of Corrosion Type by Wavelet-Based Fractal Dimension from Electrochemical Noise*, Journal of Electrochem Science, **8**, 7211-7222 (2013).
- Gusmano G., et al. *Electrochemical Noise Resistance as a Tool for Corrosion Rate Prediction*, Corrosion, **53(11)**, 860-868 (1997).
- Isaac J. W. and K. R. Hebert. *Electrochemical Current Noise on Aluminum Microelectrodes Articles*, J. Electrochem. Soc, **146(2)**, 502-509 (1999).
- López F. H. E., et al. *Transient Analysis of Electrochemical Noise for 316 and Duplex 2205 Stainless Steels Under Pitting Corrosion*, Int. J. Electrochem. Sci., **6**, 1785-1796 (2011).
- Gabrielli C., et al. *A review of the probabilistic aspects of localized corrosion*, Corrosion science. **46(4)**, 266-278 (1990).
- Dawson J. L. *Electrochemical Noise Measurement: The Definitive In-situ Technique for Corrosion Application?* ASTM STP 1277, Philadelphia, 3-35 (1996).
- Bertocci U., et al. *Analysis of Electrochemical Noise by Power Spectral Density Applied to Corrosion Studies: Maximum Entropy Method or Fast Fourier Transform?* J. Electrochem. Soc, **145(8)**, 2780-2786 (1998).
- Kelly R. G., M. E. Inman, and J. L. Hudson. *Analysis of Electrochemical Noise for Type 410 Stainless Steel in Chloride Solutions*, ASTM STP 1277, Philadelphia, 101-113 (1996).
- Mansfeld F., et al. *Electrochemical noise measurements for corrosion applications*, ASTM STP 1277, Philadelphia (1996).
- Darowicki K. and A. Zieliński. *Joint time-frequency analysis of electrochemical noise*, Journal of Electroanalytical Chemistry, **504(2)**, 201-207 (2001).
- Cottis, R.A., *Sources of Electrochemical Noise in Corroding Systems*, Russian Journal of Electrochemistry, **42(5)**, 497-505 (2006).
- Guan L., et al. *The reliability of electrochemical noise and current transients characterizing metastable pitting of Al-Mg-Si microelectrodes*, Corrosion Science, **80(0)**, 1-6 (2014).
- Soltis J., et al. *Automated processing of electrochemical current noise in the time domain: I. Simulated signal*, Corrosion Science, **52(3)**, 838-847 (2010).
- Cappeln F., N. J. Bjerrum, and I. M. Petrushina, *Electrochemical Noise Measurements of Steel Corrosion in the Molten NaCl-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> System*, Electrochemical Society. **152(B7)**, 228-235 (2005).

#### 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  
Điện thoại: 0983809938.