

Nghiên cứu điện cực anốt trơ hỗn hợp oxit kim loại cho bảo vệ catốt chống ăn mòn vỏ tàu biển

Nguyễn Ngọc Phong^{1*}, Đỗ Chí Linh¹, Phạm Hồng Hạnh¹, Phạm Xuân Ngọc²

¹Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

²Viện Kỹ thuật Hải quân, Quân chủng Hải quân

Đến Tòa soạn 9-9-2016; Chấp nhận đăng 26-6-2017

Abstract

The corrosion of metals ship hull occurs when it contacts with an marine environment and causes risk and great losses from the economic point of view. The research of using mixed metal anodes (MMO) for ship hull cathodic protection by impressed current has been carried out. The influence of various factors such as: anode current density, salt concentration and flow rate of solution on anode stability has been examined. It was found that the anode MMO Ti/IrO₂/RuO₂/IrO₂/TiO₂ could be used at high current density up to 600 A/m² in 3.5 % NaCl solution and the anode stability decreased in solution of low concentration 0.2 % NaCl. The flow rate of solution has not almost influence on anode stability.

Keywords. Mixed metal anode MMO, cathodic protection by impressed current, corrosion of ship hull, current density.

1. MỞ ĐẦU

Bảo vệ catốt lần đầu tiên được áp dụng vào năm 1824 khi Humphry Davy đã sử dụng kẽm để bảo vệ những tấm đồng của vỏ tàu thủy trong nước biển [1]. Cho đến nay bảo vệ catốt bằng anốt hy sinh đã được sử dụng rộng rãi trong bảo vệ chống ăn mòn vỏ tàu biển có kết hợp với sơn phủ. Phương pháp bảo vệ catốt chống ăn mòn vỏ tàu biển sử dụng dòng điện ngoài mới được áp dụng trong những năm gần đây do có những tiến bộ về thiết bị cũng như vật liệu anốt trơ [2-4]. Ưu điểm của phương pháp này là nhờ tự động điều chỉnh điện áp/dòng điện tại các điện cực tùy thuộc vào tốc độ ăn mòn/xâm thực của các vùng biển khác nhau, tạo ra hiệu quả bảo vệ chống ăn mòn thân vỏ tàu là tối ưu nhất, gần như triệt để khi kết hợp với sơn phủ. Vật liệu anốt là một trong những thành phần quan trọng nhất trong hệ thống thiết bị bảo vệ catốt bằng dòng điện ngoài. Tuổi thọ và thời gian làm việc của các điện cực trong hệ thống chống ăn mòn vỏ tàu được tính đến 20 năm (tùy điều kiện cụ thể của vùng biển tàu hoạt động và tùy thuộc vào loại vật liệu anốt). Những loại anốt đã được nghiên cứu và thường dùng hiện nay là platin và titan phủ hỗn hợp oxit kim loại MMO (mixed metal oxides) [5, 6]. Trong những năm gần đây ở trong nước đã triển khai nghiên cứu điện cực anốt trơ MMO cho công nghiệp điện phân [7], còn đối với bảo vệ catốt chống ăn mòn cho vỏ tàu biển chưa

được quan tâm nghiên cứu áp dụng.

2. THỰC NGHIỆM

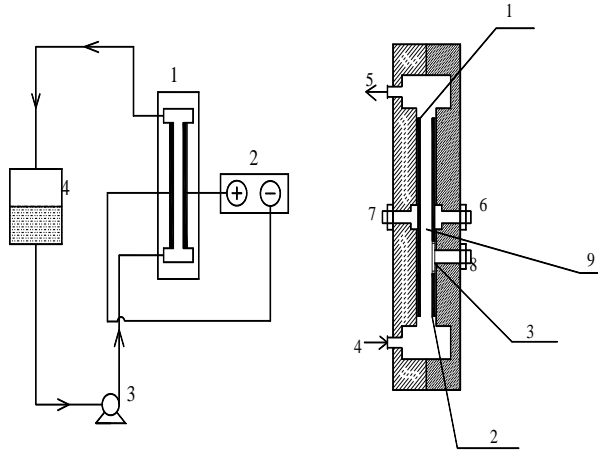
Anốt trơ hỗn hợp oxit MMO được chế tạo bằng phương pháp phân hủy nhiệt. Vật liệu Ti sử dụng để chế tạo điện cực anốt và catốt là TA2 sản xuất từ Trung Quốc và có kích thước 40x10x1 mm.

Trước khi phủ hỗn hợp oxit kim loại hiếm lên nền Ti, mẫu được làm sạch dầu mỡ và tẩy hóa học trong dung dịch axit oxalic 10 % ở 100 °C.

Dung dịch phủ lên bề mặt titan để tạo lớp phủ oxit được chuẩn bị từ các muối kim loại: clorua rutheni RuCl₃.xH₂O, clorua iridi IrCl₄.xH₂O, clorua titan TiCl₃, clorua thiếc SnCl₄ và clorua antimon SbCl₃. Đây là những hoá chất tinh khiết phân tích của Hãng Merck. Ngoài ra còn dùng một số hoá chất khác trong quá trình chế tạo anốt như butanol, HCl....

Thành phần dung dịch phủ và quy trình tạo lớp phủ oxit theo tài liệu [8].

Điện cực anốt được phân cực bằng chế độ dòng tĩnh từ thiết bị Model 2273 potentiostat/galvanostat ở các mật độ dòng anốt khác nhau từ 200 đến 800 A/m² trong dung dịch NaCl có nồng độ từ 0,2 đến 3,5 %. Hệ thống thiết bị thử nghiệm ảnh hưởng của chế độ dòng chảy đến độ bền điện hóa của anốt như hình 1.



Hình 1: Sơ đồ hệ thống nghiên cứu thử nghiệm ảnh hưởng của tốc độ dòng chảy đến điện cực anốt và bình điện phân

1- điện cực catốt; 2- điện cực anốt; 3- điện cực so sánh 4; 5- đầu vào ra của dung dịch; 6, 7, 8- đầu nối điện và 9- buồng dung dịch.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của mật độ dòng đến độ bền của anốt MMO

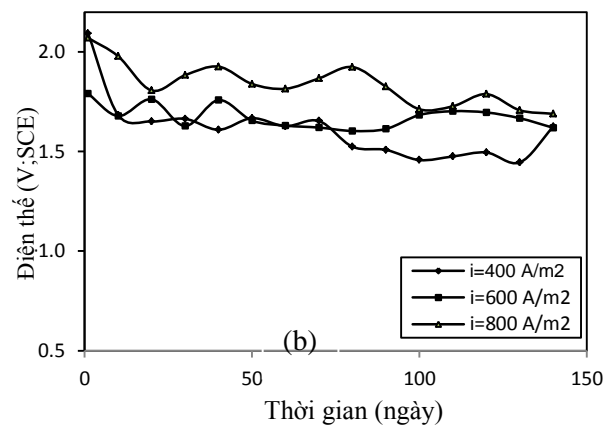
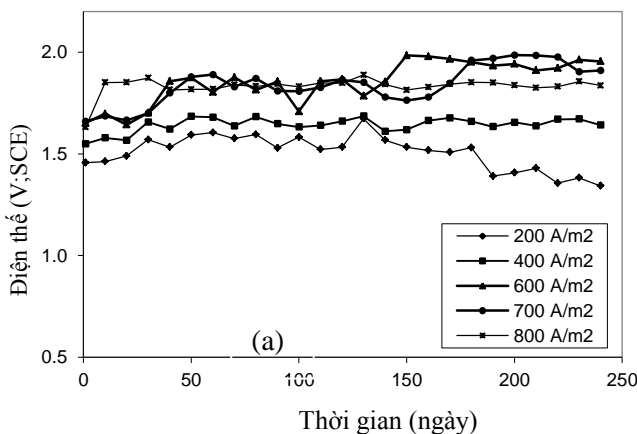
Hình 2 cho biết ảnh hưởng của mật độ dòng phân cực đến điện thế của anốt $Ti/IrO_2/RuO_2IrO_2TiO_2$ và $Ti/IrO_2/IrO_2Sb_2O_5SnO_2$ trong dung dịch 3,5 % NaCl.

Điện thế phân cực của anốt tăng khi mật độ dòng phân cực tăng. Đối với cả hai loại điện cực anốt điện thế phân cực vẫn ổn định sau khoảng 8 tháng thử nghiệm kể cả với mật độ dòng cao 800 A/m². Điều

đó chứng tỏ các anốt đều có độ bền điện hóa cao, có thể ứng dụng trong bảo vệ catốt bằng dòng điện ngoài trong nước biển. Sau thời gian thử nghiệm các anốt được đánh giá bằng tổn hao trọng lượng, tuy nhiên trọng lượng của nhiều anốt sau thử nghiệm lại cao hơn trước khi thử nghiệm (bảng 1). Điều này chứng tỏ sau khi ngâm tẩy rửa sản phẩm điện phân vẫn bám chắc trên bề mặt anốt, do đó khó đánh giá được chính xác độ tổn hao của anốt. Tuy nhiên, cũng có thể thấy rằng tốc độ tổn hao là không đáng kể sau 8 tháng thử nghiệm. Đối với anốt $Ti/IrO_2/RuO_2-TiO_2$ khi phân cực ở mật độ dòng cao, tốc độ hòa tan lớn nên không thể sử dụng cho bảo vệ catốt trong môi trường nước biển.

Bảng 1: Tổn hao trọng lượng của anốt sau 231 ngày phân cực ở các mật độ dòng khác nhau trong dung dịch 3,5 % NaCl

Anốt	Mật độ dòng (A/m ²)	ΔM (mg)	v(μg/ngày)
Ti/RuO_2-TiO_2	400	-1,2	-5,2
	600	7,9	34,2
	700	8,2	35,5
$Ti/RuO_2-IrO_2-TiO_2$	400	-7,8	-33,8
	600	-7,3	-31,6
	800	-8,1	-35,1
$Ti/IrO_2-Sb_2O_5-SnO_2$	400	-7,5	-32,5
	600	-5,6	-24,2
	800	-5,9	-25,5



Hình 2: Điện thế của anốt $Ti/IrO_2/RuO_2IrO_2TiO_2$ (a) và $Ti/IrO_2/IrO_2Sb_2O_5SnO_2$ (b) trong dung dịch 3,5 % NaCl ở các mật độ dòng khác nhau

3.2. Ảnh hưởng của nồng độ muối đến độ bền của anốt MMO

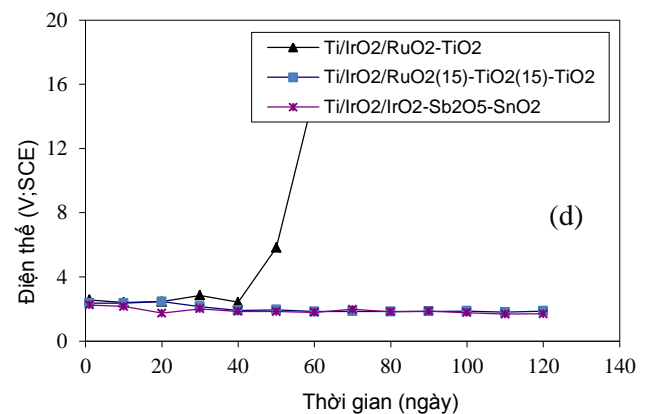
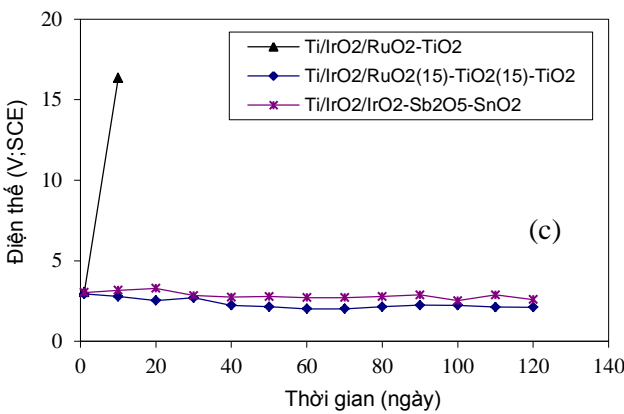
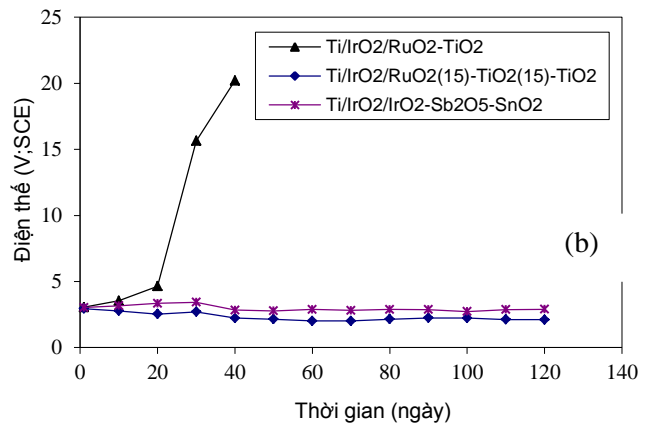
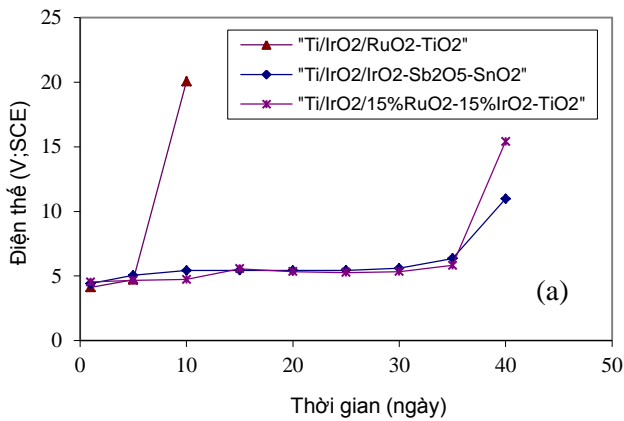
Kết quả trên hình 3 là ảnh hưởng của nồng độ

NaCl đến điện thế của các anốt khi phân cực ở mật độ dòng 600 A/m². Nồng độ NaCl càng thấp thì độ phân cực của anốt càng cao. Anốt $Ti/IrO_2/RuO_2-$

TiO₂ không bền điện hóa kể cả trong dung dịch có nồng độ NaCl cao đến 2 %, sau một thời gian ngắn thử nghiệm điện thế anot đã tăng cao, thời gian sống của anot giảm theo nồng độ NaCl. Trong khi đó, điện thế của anot Ti/IrO₂/RuO₂IrO₂TiO₂ và Ti/IrO₂/IrO₂Sb₂O₅SnO₂ vẫn ổn định sau 120 ngày thử nghiệm ở các dung dịch trên 0,5 % NaCl. Tuy nhiên, điện thế của anot Ti/IrO₂/IrO₂Sb₂O₅SnO₂ thường cao hơn điện thế của anot

Ti/IrO₂/RuO₂IrO₂TiO₂.

Đối với điện cực anot trơ MMO, quá trình điện hóa xảy ra trên bề mặt điện cực ảnh hưởng đến độ bền của chúng. Điện cực thường bền đối với quá trình thoát clo và kém bền đối với quá trình thoát oxi. Chính vì thế anot kém bền khi nồng độ muối trong dung dịch giảm. Để làm tăng độ bền của anot đối với quá trình thoát oxi, thành phần của lớp phủ hoạt hóa cần cho thêm IrO₂.

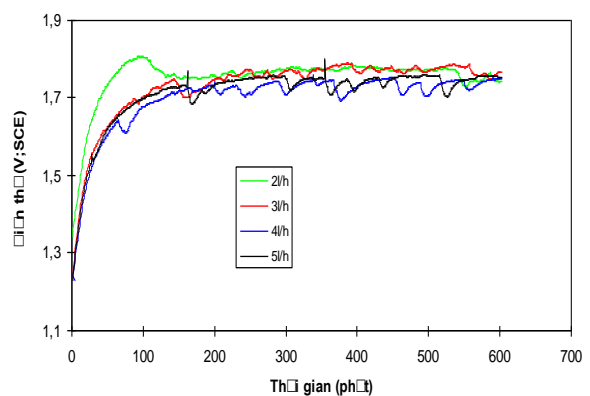


Hình 3: Điện thế theo thời gian của các anot trong dung dịch (a) 0,2 % NaCl; (b) 0,5 % NaCl; (c) 0,8 % NaCl và (d) 2 % NaCl ở mật độ dòng phân cực $i = 600 \text{ A/m}^2$

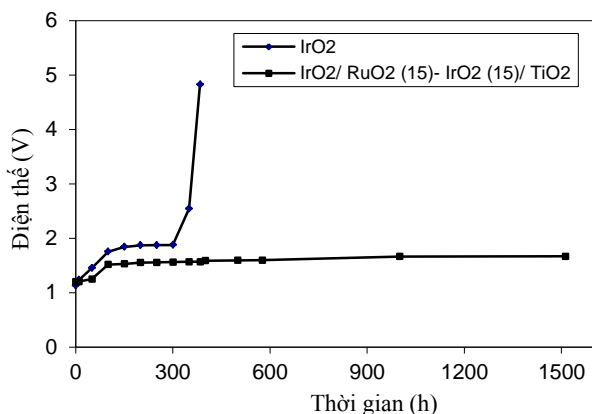
3.3. Ảnh hưởng của tốc độ dòng chảy đến độ bền của anot MMO

Hình 4 biểu diễn sự phụ thuộc của điện thế anot Ti/RuO₂IrO₂TiO₂ vào tốc độ dòng chảy ở mật độ dòng phân cực 600 A/m^2 . Kết quả cho thấy tốc độ dòng chảy hầu như không ảnh hưởng đến độ phân cực hay điện thế của anot.

Để khẳng định độ bền ổn định điện hóa của anot, thử nghiệm đã được tiến hành trong thời gian dài ở tốc độ dòng chảy cao 5 l/h. Kết quả được thể hiện trên hình 5 cho thấy điện thế của anot Ti/RuO₂IrO₂TiO₂ sau hơn 2 tháng điện phân liên tục vẫn ổn định, điện thế hầu như không đổi.



Hình 4: Điện thế anot theo thời gian ở các tốc độ dòng chảy khác nhau. Phân cực ở 600 A/m^2 trong dung dịch 3,5 % NaCl



Hình 5: Điện thế anốt theo thời gian ở tốc độ dòng chảy 5 l/h. Phân cực ở 600 A/m^2 trong 3,5 % NaCl

4. KẾT LUẬN

Đã nghiên cứu ảnh hưởng của một số yếu tố đến độ bền, ổn định của anốt trợ hỗn hợp ôxit kim loại quý hiếm MMO.

- Điện cực anốt trợ $\text{Ti}/\text{IrO}_2/\text{RuO}_2/\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$ phù hợp nhất cho bảo vệ catốt bằng dòng điện ngoài ở mật độ dòng cao đến 600 A/m^2 trong môi trường nước biển (3,5 % NaCl).

- Nồng độ NaCl trong dung dịch ảnh hưởng đến thời gian sống, ổn định của điện cực anốt và nó giảm khi nồng độ NaCl giảm.

- Tốc độ dòng chảy hầu như không ảnh hưởng

nhiều đến độ ổn định của anốt.

Lời cảm ơn. Bài báo này được hoàn thành với sự hỗ trợ kinh phí của đề tài VAST.NĐP.02/14-15.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Lazzari L., Pedferri P. *Cathodic Protection*, 1st Edision (2006).
2. *Corrosion protection of floating production and storage units*, Recommended practice DNV-RP-B101.
3. *Automatic systems for ships hulls*, MG Duff International Ltd.
4. Kroon D. H, Ernes L. M. *MMO coated titanium anodes for cathodic protection - Part 1*, Materials Performance, **45(5)**, 26-29 (2007).
5. L. Xu. *Impressed current anode for ship hull protection*, Materials Performance, **5(6)**, 40-42 (2011).
6. V. V. Panic, B. Z. Nikolic. *Sol-gel prepared active ternary oxide coating on titanium in cathodic protection*, J. Serb. Chem. Soc., **72**, 1393-1402 (2007).
7. Nguyễn Ngọc Phong, Đỗ Chí Linh, Phạm Hồng Hạnh, Ngô Ánh Tuyết. *Oxi hoá điện hoá của phenol trên điện cực trợ $\text{Ti}/\text{RuO}_2/\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$ trong môi trường kiềm*, Tạp chí Hóa học, **47**, 226-229 (2009).
8. Nguyễn Ngọc Phong. *Nghiên cứu chế tạo điện cực anốt trợ titan phủ hỗn hợp ôxit kim loại*, Tạp chí Khoa học và Công nghệ, **41**, 30-35 (2003).

Liên hệ: **Nguyễn Ngọc Phong**

Viện Khoa học Vật liệu

Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

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

E-mail: phongnn@ims.vast.ac.vn; Điện thoại: 0904113425.