

HIỆN TƯỢNG BẨM CẶN TRÊN BỀ MẶT THÉP KẾT CẤU AH36 KHI PHÂN CỰC CA-TỐT BẰNG DÒNG NGOÀI

NÔNG QUỐC QUẢNG⁽¹⁾, ĐÔNG VĂN KIÊN⁽¹⁾, NGUYỄN VĂN CHI⁽¹⁾, LÊ HỒNG QUÂN⁽¹⁾,
CAO NHẬT LINH⁽¹⁾, NGUYỄN VĂN TRIỀU⁽¹⁾, MIKUROV D. S.⁽¹⁾, PHILICHEV N. L.⁽¹⁾

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Bảo vệ ca-tốt bằng dòng ngoài là phương pháp bảo vệ điện hóa được áp dụng rộng rãi cho các kết cấu thép trên biển [1-5]. Ưu điểm của phương pháp này là bảo vệ chống ăn mòn có hiệu quả cho các đối tượng có cấu trúc phức tạp, đa dạng. Bẩm cặn trên bề mặt vật liệu được bảo vệ điện hóa bằng dòng ngoài là kết quả của hiện tượng kết tủa bề mặt của các chất khoáng có trong môi trường điện ly khi độ pH của môi trường tăng cao cục bộ tại lớp tiếp xúc bề mặt vật liệu kết cấu và chất điện ly [6]. Thành phần của bám cặn được nghiên cứu trong phòng thí nghiệm và điều kiện tự nhiên, với kết quả phân tích bao gồm chủ yếu là kết tủa của canxi và magie [7]. Các kết tủa này được chứng minh có tạo thành từ môi trường nước biển nhân tạo (ASTM D1141) trong điều kiện phòng thí nghiệm trên bề mặt thép được phân cực bằng dòng ngoài [8]. Tuy nhiên, trong nước biển tự nhiên, ngoài một số lượng nhất định các chất khoáng được mô phỏng trong điều kiện nhân tạo, còn chứa một lượng dồi dào và cân bằng của các chất khoáng khác, chất hữu cơ và sự có mặt của vi sinh vật [9]. So sánh tính chất bề mặt của thép kết cấu AH36 bị bám cặn sau khi được phân cực, với bề mặt của vật liệu tương tự được đặt trong điều kiện tự nhiên có thể cho phép đánh giá vai trò của các hợp chất bám cặn này đối với vật liệu đã được bảo vệ ca-tốt, khi không còn duy trì dòng ngoài.

2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Vật liệu và thiết bị sử dụng

Điện cực ca-tốt kích thước 100x150x3 mm là thép tấm AH-36 với thành phần nguyên tử trong tự trong [9]. Nguồn điện QJE QJ3003XE (30V, 3A) duy trì giữa các điện cực thể phân cực ổn định.

Giá trị thế phân cực và giá trị dòng điện giữa các điện cực được ghi lại bởi các datalogger SD910 và SD 900 (EXTECH) 3 kênh theo thời gian thực. Các thông số môi trường như độ pH và nhiệt độ (°C), độ mặn (‰), hàm lượng oxy hòa tan (mg/l) trong nước biển được xác định bằng các thiết bị Hanna HI 8314-1; Hanna HI 98319; MW600, Milwaukee tương ứng.

Nồng độ các ion Mg^{2+} và Ca^{2+} trong nước biển được xác định bởi thiết bị Quang phổ kế cầm tay Hanna HI-758 và Hanna HI - 783; Các mẫu thử nghiệm sau khi được phân cực trong nước biển tự nhiên được rửa dưới dòng nước sạch nhằm loại bỏ bùn và các chất hữu cơ, sau đó sấy khô sử dụng tủ sấy UN260 (Memmert GmbH, Germany) ở nhiệt độ 80°C trong 4 giờ [10, 11]. Khối lượng của mẫu thử nghiệm được xác định bằng cân kỹ thuật PA 4102, OHAUS (độ chính xác 10^{-2} g); khối lượng cặn bám được xác định bằng thiết bị tương tự, được tính theo độ tăng khối lượng trước và sau khi phân cực.

Các phép đo điện hóa được thực hiện bằng máy điện hóa Autolab PGSTAT 204 với điện cực so sánh là Ag/AgCl và điện cực đối platin 8x8 mm. Điện cực làm việc là phần bề mặt mẫu thép hình tròn đường kính 34 mm, chiều cao 70 mm được giới hạn bởi cốc đo làm từ nhựa PVC. Dung dịch điện ly sử dụng là nước biển tự nhiên, với kích thước đã nêu thì dung dịch điện ly được sử dụng đảm bảo có thể tích tối thiểu 60 ml, ở nhiệt độ phòng.

2.2. Phương pháp phân cực ca-tốt

Điện thế bảo vệ ca-tốt duy trì giữa các điện cực duy trì phù hợp với TCVN 10264:2014[10], trong đó điện thế bảo vệ nằm trong khoảng -1,1 đến -0,8 V khi sử dụng điện cực tham chiếu Ag/AgCl; Trong điều kiện phòng thí nghiệm, thép AH36 được phân cực liên tục và nước biển tự nhiên được thay mới sau mỗi 4 giờ [12]. Trong điều kiện nước biển tự nhiên, thép AH36 được phân cực vào theo dõi để duy trì thế phân cực và dòng phân cực ổn định. Trong nghiên cứu này, việc đánh giá độ tăng khối lượng, lấy mẫu phân tích thành phần hóa học và thành phần các pha, các đánh giá bề mặt bằng kỹ thuật điện hóa được nhóm nghiên cứu thực hiện trên các mẫu phá hủy, do đó quá trình phân cực là liên tục đến thời điểm khảo sát.

2.3. Hình thái và thành phần bám cặn

Hình thái và thành phần bám cặn bề mặt được chụp, phân tích dưới kính hiển vi điện tử quét (SEM, Hitachi, S-4800) có đầu dò EDS. Ngoài ra, nhóm nghiên cứu sử dụng phương pháp Brunauere Emmette Teller (BET) và Barrette Joynere Halenda (BJH) (thiết bị Tristar II Plus 3030) sử dụng dòng khí nitơ ở nhiệt độ 77° K để xác định diện tích bề mặt riêng và kích thước lỗ xốp tương ứng.

2.4. Phương pháp đánh giá tính chất bề mặt

Tốc độ hình thành bám cặn trên bề mặt ca-tốt được đánh giá thông qua sự gia tăng khối lượng của ca-tốt so với mẫu ban đầu. Sự thay đổi các tính chất điện hóa của bề mặt đến thời điểm khảo sát cũng được theo dõi và đánh giá thông qua thiết bị điện hóa. Việc khảo sát tính chất điện hóa bề mặt của ca-tốt được thực hiện nhằm đánh giá hiện tượng ăn mòn dưới tác động của lớp bám cặn trên ca-tốt được hình thành và tích lũy trong những giai đoạn khác nhau.

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

Các thông số môi trường nước biển tại trạm Nghiên cứu Thử nghiệm biển Đầm Báy, Nha Trang, Khánh Hòa (tọa độ 12°11'49.8"N; 109°17'26.2"E) được thu thập hàng tháng, kết quả trung bình trình bày trong Bảng 1.

Bảng 1. Giá trị một số thông số đặc trưng của nước biển tại Trạm Nghiên cứu Thử nghiệm biển Đầm Báy

Thông số môi trường	Nhiệt độ, °C	Độ mặn, ‰	Độ pH	Nồng độ oxy hòa tan, mg/l	Nồng độ canxi, ppm	Nồng độ magie, ppm	Khối lượng riêng, g/L
Giá trị trung bình	28,9±1,2	33,1±1,4	8,29±0,07	6,4±0,5	389±23	1381±62	1023± 2

Các giá trị thông số môi trường thu được đặc trưng cho vùng biển nhiệt đới khi so sánh với các giá trị được công bố tại các vùng biển khác nhau trên thế giới [13-17]. Các yếu tố trên đều ảnh hưởng đến quá trình phân cực trong nước biển, trong đó thay đổi nhiệt độ môi trường tác động đến điện trở suất của nước biển, độ mặn ảnh hưởng đến độ dẫn điện của môi trường, nồng độ các chất hòa tan như oxy, canxi và magie ảnh hưởng đến tỷ lệ thành phần và tốc độ hình thành các chất kết tủa như CaCO_3 và $\text{Mg}(\text{OH})_2$ trên bề mặt ca-tốt.

Kết quả phân cực trong nước biển tự nhiên cho thấy, quá trình hình thành kết tủa bề mặt là quá trình xảy ra trên toàn bộ bề mặt nhưng có tính cục bộ (với kết quả khác nhau tại các vùng bề mặt khác nhau) do tính chất không đồng nhất của bề mặt tạo ra sự phân bố điện tích không đều. Kết quả hình thành ban đầu của bám cặn trong nước biển tự nhiên với mật độ dòng 4 A/m² ở điều kiện phòng thí nghiệm và điều kiện tự nhiên được thể hiện trong Hình 1. Với thời gian phân cực càng dài, lượng kết tủa các hợp chất của canxi và magie càng nhiều khi nguồn cung cấp các ion Ca^{2+} và Mg^{2+} không hạn chế, với nồng độ như đã được chỉ ra trong Bảng 1.



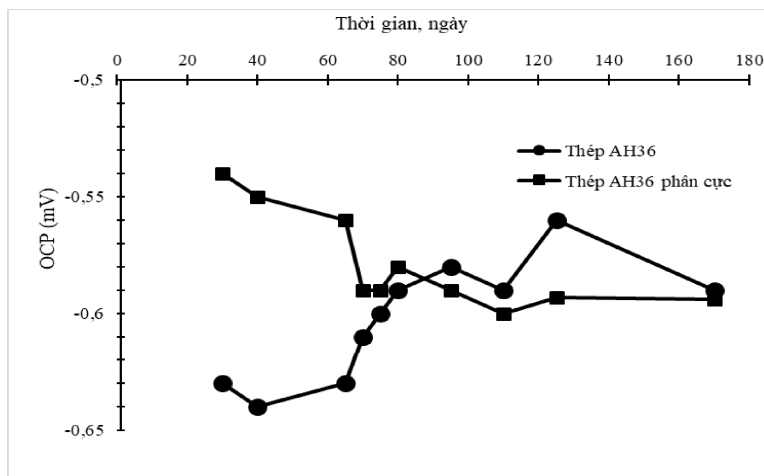
Hình 1. Bề mặt thép AH36 được phân cực ca-tốt trong nước biển tự nhiên

Tốc độ hình thành bám cặn thay đổi theo mật độ dòng trao đổi và theo thời gian, thể hiện bằng sự phụ thuộc của khối lượng bám cặn theo thời gian và mật độ dòng. Với ca-tốt 150 x 100 x 3 mm, vật liệu thép AH36, kết quả xác định khối lượng bám cặn (gram) trên ca-tốt ở điều kiện nước biển tự nhiên thể hiện trong Bảng 2.

Bảng 2. Khối lượng bám cặn tích lũy trên bề mặt ca-tốt theo mật độ dòng ban đầu trong nước biển tự nhiên

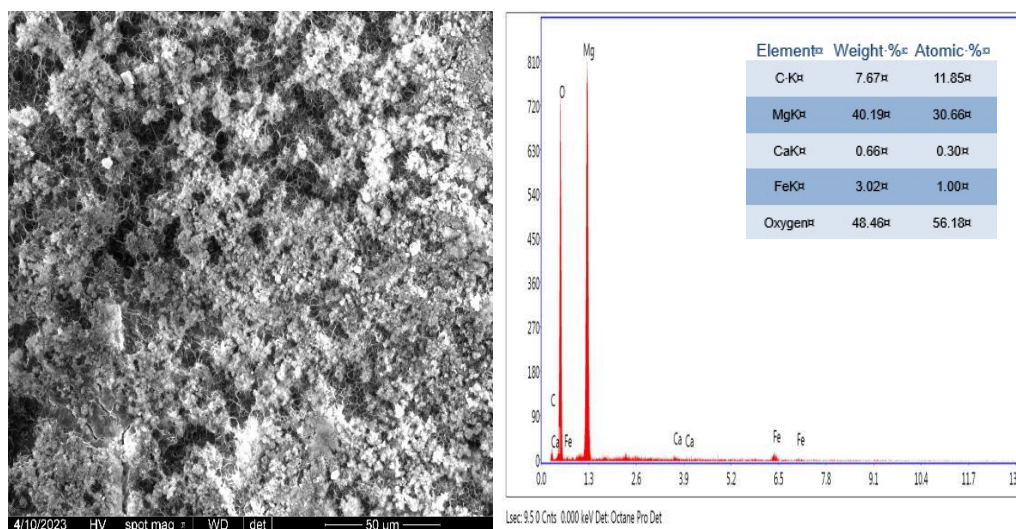
Khối lượng cặn bám (gam) sau khi phân cực trong nước biển tự nhiên				
Mật độ dòng ban đầu (A/m ²)	1 tháng	3 tháng	6 tháng	9 tháng
1	35±5	42±7	48±5	53±2
2	39±3	52±2	55±2	59±2
3	45±4	60±4	62±6	69±2
4	49±2	81±5	87±2	98±3

Ở mật độ dòng càng cao, khối lượng tích lũy trong cùng một khoảng thời gian càng nhiều, chứng tỏ trong cùng điều kiện phân cực, tốc độ kết tủa và bám cặn phụ thuộc vào mật độ dòng ban đầu. Mặt khác, tốc độ này có xu hướng chậm dần theo thời gian vì sự tích lũy kết tủa trên bề mặt hạn chế khả năng tiếp cận của oxy hòa tan lên bề mặt ca-tốt và làm chậm quá trình kết tủa các hợp chất từ canxi và magie cũng như thành phần cacbonat trong nước biển. Các thông số điện hóa được khảo sát trên các mẫu thép AH 36 được sử dụng làm ca-tốt trong phòng thí nghiệm, trong đó xác định được và so sánh Thế mạch hở (OCP) của các mẫu ca-tốt sau các khoảng thời gian phân cực khác nhau (Hình 2).



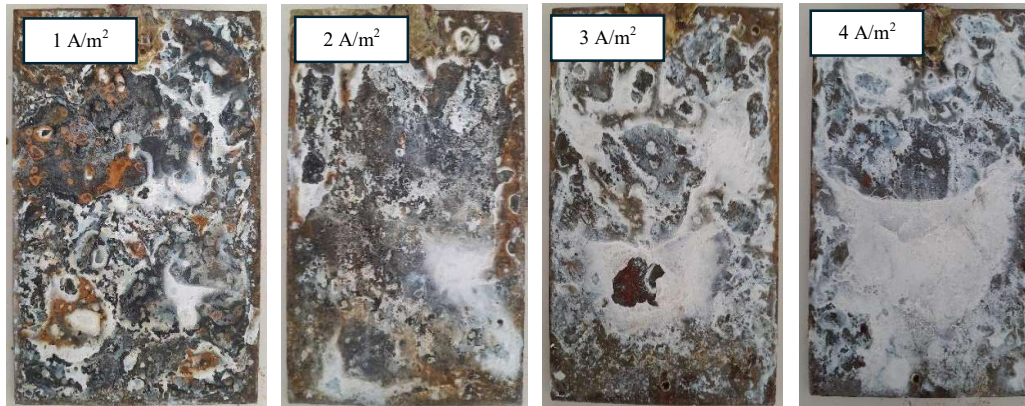
Hình 2. Xu hướng thay đổi thế mạch hở của các mẫu ca-tốt trong nước biển tự nhiên

Sự thay đổi thể mạch hở của các mẫu ca-tốt cho thấy khả năng trao đổi điện tích giảm dần sau 2-3 tháng và đạt giá trị tương đối ổn định sau 70 ngày (2,3 tháng) đối với mẫu phân cực và 80 ngày (2,7 tháng) đối với mẫu không phân cực, mặt khác ở các mẫu đối chứng sự hình thành màng bám bản do sản phẩm ăn mòn kết hợp sự bám bản sinh học cũng hạn chế sự trao đổi điện tích bề mặt. Kết quả sau khoảng 6 tháng thì sự thụ động bề mặt ở cả hai loại mẫu là tương đương nhau khi đánh giá thông qua giá trị đo được của thể mạch hở trong cùng môi trường nước biển tự nhiên. Hình 3 trình bày kết quả phân tích dưới kính hiển vi điện tử quét (SEM) kết hợp đầu dò EDS đối với mẫu bám cặn hình thành với mật độ dòng 4 A/m² sau 4 giờ phân cực, cho thấy đây là lớp xốp, không đều, với sự có mặt của nguyên tố magie là chủ yếu, và các nguyên tố khác như oxy, canxi, cacbon và sắt. Điều này chứng tỏ bề mặt thép AH36 chưa được bao phủ hoàn toàn bởi bám cặn với thời gian phân cực nêu trên. Kết quả phân tích bằng phương pháp Barrette Joynere Halenda (BJH) cho thấy với độ phủ bề mặt là 48,856 m²/g (45,556 m²/g) thì kích thước lỗ rỗng trung bình là 0,123 cc/g (0,122 cc/g) và đường kính lỗ rỗng trung bình là 10,205 angstrom (10,716 angstrom) cho sự hấp thụ và giải hấp tương ứng.



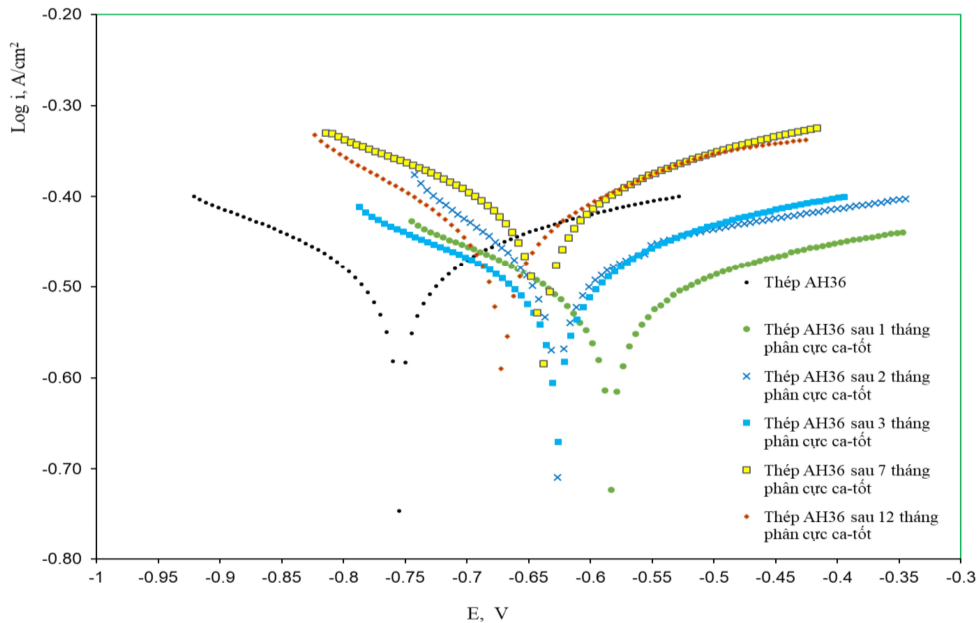
Hình 3. Hình ảnh SEM bề mặt và Phổ nhiễu xạ năng lượng tia X từ bề mặt chứa bám cặn hình thành sau 4 giờ phân cực ở mật độ dòng 4 A/m²

Ngoài tính chất rỗng xốp quan sát được dưới kính hiển vi điện tử quét, mật độ bám cặn trên bề mặt diện tích 150 × 100 mm của ca-tốt cũng không đều mà hình thành từng mảng cục bộ. Hình 4 thể hiện bề mặt ca-tốt 150×100 mm sau 01 tháng phân cực, được sấy ở 80°C, đã tách lớp màng chứa bám cặn và lớp rêu tảo. Có thể quan sát thấy được bề mặt thép ở những mẫu phân cực với mật độ dòng thấp, tuy nhiên với mật độ dòng cao bề mặt ca-tốt được phủ kín bởi hợp chất kết tủa của canxi và magie.



Hình 4. Bề mặt ca-tốt sau khi được sấy và tách lớp cặn bám ở các mật độ dòng khác nhau

Bề mặt chứa bám cặn có các đặc tính điện hóa được thể hiện thông qua đường cong phân cực thu được tại các thời điểm tích lũy bám cặn khác nhau với mật độ dòng ban đầu là 4 A/m^2 , là giá trị mật độ dòng tạo sự tích lũy lớn nhất trong vùng phân cực được nghiên cứu (Bảng 2). Sự thay đổi vị trí của các đường cong phân cực thể hiện trên Hình 5.



Hình 5. Sự dịch chuyển đường cong phân cực của các mẫu ca-tốt theo thời gian phân cực

Kết quả xác định đường cong phân cực trên Hình 5 cho thấy, các đường cong thu được sau thời gian phân cực mẫu lâu hơn có xu hướng dịch chuyển sang trái về gần với phía vị trí của thép AH36. Các giá trị trên đường cong phân cực được ngoại

suy cho ra một số thông số điện hóa như trong Bảng 3. Với các kết quả ngoại suy theo mật độ dòng ăn mòn thì hiệu quả bảo vệ chống ăn mòn của lớp bám cặn theo nguyên lý rào cản cao nhất trong những tháng đầu tiên, giảm dần cho đến các tháng thứ 7 và tại tháng thứ 12, các thông số ngoại suy gần với các thông số tính được từ đường cong phân cực trên thép AH36 nhất so với các thời điểm trước đó. Theo các quan sát bề mặt liên quan đến thời gian phân cực, lớp màng bám cặn từ kết tủa trở nên kín khít nhất để bao trùm toàn bộ bề mặt ca-tốt trong những tháng đầu tiên, sau đó lớp rỗng xốp vẫn duy trì và không được kín khít thêm do kết tủa tích lũy thêm vào các lỗ rỗng mà sự trao đổi dòng bắt buộc phải duy trì các lỗ rỗng này, do đó bề mặt thép có thể có nguy cơ bị ăn mòn cao theo thời gian, các kết quả đánh giá bằng ngoại suy từ dữ liệu thu được thông qua khảo sát bằng thiết bị điện hóa được trình bày trong Bảng 3.

Bảng 3. Thông số điện hóa ngoại suy từ đường cong phân cực của các mẫu ca-tốt

Loại mẫu	Thế ăn mòn (mV)	Mật độ dòng ăn mòn ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Điện trở phân cực (Ω)	Độ dốc a-nốt β_a (mV/dec)	Độ dốc ca-tốt β_c (mV/dec)
Thép AH36	-754	9,2	1017	354	445
AH36-1	-584	5,4	1992	347	638
AH36-2	-626	8,7	777	182	626
AH36-3	-625	6,0	1251	348	283
AH36-7	-637	36,2	238	347	375
AH36-12	-668	12,5	374	180	213

Ghi chú: AH36-1 là mẫu thép AH36 được phân cực 1 tháng, tương tự cho các mẫu AH36-2, AH36-3, AH36-7, AH36-12.

4. KẾT LUẬN

- Hiện tượng bám cặn bề mặt ca-tốt trong quá trình phân cực bằng dòng ngoài tạo ra bởi sự tích lũy kết tủa các hợp chất chứa canxi và magie có trong nước biển ở mật độ dòng ban đầu nhất định, trong khoảng $1 \div 4 \text{ A}/\text{m}^2$, trong đó ưu tiên sự hình thành kết tủa của magie trên nền thép và được tích lũy thêm bởi kết tủa của canxi theo thời gian.

- Lớp bám cặn có tính chất rỗng xốp và ổn định khi điện cực được bao phủ toàn bộ bề mặt bởi bám cặn. Tính chất rỗng xốp luôn tồn tại nhằm duy trì trao đổi dòng giữa các điện cực. Do đó, hiệu quả bảo vệ chống ăn mòn theo cơ chế rào cản không duy trì được trong nước biển khi dừng phân cực; hiệu quả này giảm theo thời gian, sự tồn tại của lớp này cũng ngăn cản sự hình thành lớp thụ động chứa sản phẩm ăn mòn trên bề mặt thép AH36 trong nước biển tự nhiên.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- 1 Chris Googan, *The cathodic protection potential criteria: Evaluation of the evidence*, Materials and Corrosion, 2020, p.1-19. DOI:10.1002/maco.202011978

- 2 W. H. Hartt, *Frank Newman Speller Award: Cathodic protection of offshore structures-History and current status*, Corrosion ,2012, **68**(12):1063-1075. DOI:10.5006/0010-9312-68.12.1063
- 3 Ph. Refait, M. Jeannin, R. Sabot, H. Antony, S. Pineau, *Electrochemical formation and transformation of corrosion products on carbon steel under cathodic protection in seawater*, Corrosion Science, 2013, **71**:32-36. DOI:10.1016/j.corsci.2013.01.042
- 4 Wayne R. Smith and Shiladitya Paul, *Natural deposit coatings on steel during cathodic protection and hydrogen ingress*, Coatings, 2015, **5**:816-829. DOI:10.3390/coatings5040816
- 5 Ph. Refait, M. Jeannin, R. Sabot, H. Antony, S. Pineau, *Corrosion and cathodic protection of carbon steel in the tidal zone: Products, mechanisms and kinetics*, Corrosion Science, 2015, **90**:375-382. DOI:10.1016/j.corsci.2014.10.035
- 6 C. Carré, A. Zanibellato, M. Jeannin, R. Sabot, P. Gunkel-Grillon, A. Serres, *Electrochemical calcareous deposition in seawater. A review*, Environmental Chemistry Letters, 2020, **18**:1193-1208. DOI:10.1007/s10311-020-01002-z
- 7 Yuping Zhang, Richard A. Dawe, *Influence of Mg^{2+} on the kinetics of calcite precipitation and calcite crystal morphology*, Chemical Geology, 2000, **163**:129-138. DOI:10.1016/S0009-2541(99)00097-2
- 8 Nguyen D. Dang, S. Gascoin, A. Zanibellato et al, *Role of brucite dissolution in calcium carbonate precipitation from artificial and natural seawaters*, Cryst. Growth Des., 2017, **17**:1502-1513. DOI:10.1021/acs.cgd.6b01305
- 9 Nguyen Van Chi, Dong Van Kien, Le Hong Quan, Cao Nhat Linh, Nong Quoc Quang, Nguyen Duc Anh, Pham Thi Hai Yen, Le Quoc Hung, *Biological macrofouling and electrochemical corrosion properties of structural steel AH36 in natural seawater at Hon Tre island, Nha Trang, Vietnam* J. Sci. Technol., 2022, **60**(6):1044-1055. DOI:10.15625/2525-2518/16473
- 10 Béatrice Colin, Julia Vincent, Lilla Koziorowszki, Aurore Frein, Isabelle Lanneluc, René Sabot, Philippe Refait, Sophie Sablé, Marc Jeannin, *Calcareous deposit formation under cathodic polarization and marine biocalcifying bacterial activity*, Bioelectrochemistry, 2022, **148**:108271. <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2022.108271>
- 11 Yong Xu, Yanliang Huang, Dan Yang, Hans Joerg Kunte, Roland De Marco, Xiutong Wang, *Investigation of the calcareous deposits formation controlled by interfacial pH and its effect on the hydrogen entry into AISI 4135 steel in seawater*, International Journal of Hydrogen Energy, 27 January 2021, **46**(7):5824-5841. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.040>
- 12 R. Jaouhari, A. Benbachir, A. Guenbour, C. Gabrielli, J. Garcia-Jareno and G. Maurin, *Influence of water composition and substrate on electrochemical scaling*, Journal of The Electrochemical Society, 2000, **147**(6):2151. DOI 10.1149/1.1393501

- 13 TCVN 10264:2014. *Bảo vệ Ca-tốt cho các kết cấu thép của cảng biển và công trình biển, Yêu cầu thiết kế.*
- 14 K. Zakowski, M. Szocinski, M. Narozny, *Study of the formation of calcareous deposits on cathodically protected steel in Baltic sea water*, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 2013, **60**(2):95-99. DOI: 10.1108/00035591311308065
- 15 M. Eashwar, G. Subramanian, S. Palanichamy et al, *Cathodic behaviour of stainless steel in coastal Indian seawater: calcareous deposits overwhelm biofilms*, *Biofouling*, 2009, **25**:191-201. DOI:10.1080/08927010802670267
- 16 A. Benedetti, L. Magagnin, F. Passaretti, E. Chelossi, M. Faimali and G. Montesperelli, *Cathodic protection of carbon steel in natural seawater: Effect of sunlight radiation*, *Electrochim. Acta*, 2009, **54**:6472-6478. DOI:10.1016/j.electacta.2009.06.022
- 17 M. R. Belmonte, J. T. P. Quiroz, B. V. Salas, M. M. Madrid, A. T. Acosta, J. P. Calderon and M.S. Wiener, *Characterization of steel surface under cathodic protection in seawater*, *Anti-Corros. Methods Mater.*, 2013, **60**:160-167. DOI:10.1108/00035591311315418

SUMMARY

THE FORMATION OF CALCAREOUS DEPOSITS ON THE SURFACES OF AH36 STRUCTURAL STEEL UNDER CATHODIC POLARIZATION USING IMPRESSED CURRENT

Cathodic polarization of AH36 structural steel is carried out according to TCVN 10264:2014. The process of deposit precipitation on the cathode surface is monitored and described. This article compares some electrochemical properties of surfaces containing calcareous deposit and analyzes the morphological characteristics and calcareous deposit components, thereby evaluating the effects of surface calcareous deposit on AH36 structural steel surface to corrosion in natural seawater. This influence depends on the polarization parameters and therefore on the morphological characteristics of the calcareous deposit films.

Keywords: *Cathodic polarization, AH36 structural steel, calcareous deposit, surface precipitation, natural seawater.*

Nhận bài ngày 12 tháng 4 năm 2024

Phản biện xong ngày 25 tháng 5 năm 2024

Hoàn thiện ngày 12 tháng 6 năm 2024

⁽¹⁾ *Chi nhánh Ven Biển, Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga*

Liên hệ: Nông Quốc Quảng

Chi nhánh Ven Biển, Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga

Số 30 Nguyễn Thiện Thuật, Nha Trang, Khánh Hòa

Điện thoại: 0338636943; Email: nquocquang5@gmail.com