

KHẢO SÁT MỘT SỐ TÍNH CHẤT ĐIỆN HOÁ CỦA ANỐT MAGNETIT ĐƯỢC CHẾ TẠO THEO PHƯƠNG PHÁP LUYỆN KIM BỘT

NGUYỄN HỒNG DUY⁽¹⁾, LƯU PHƯƠNG MINH⁽²⁾, NGUYỄN TRỌNG HIỆP⁽¹⁾

I. ĐẶT VẤN ĐỀ

Ăn mòn điện hóa các kết cấu kim loại và hợp kim trong môi trường biển là một vấn đề luôn có tính thời sự do những thiệt hại to lớn về kinh tế, môi trường, cảnh quan... mà nó có thể gây ra. Có nhiều phương pháp chống ăn mòn, trong đó chống ăn mòn bằng bảo vệ catốt dòng điện ngoài (ICCP) là phương pháp có hiệu quả cao. Anốt sử dụng trong hệ thống bảo vệ catốt là một phần quan trọng của hệ thống ICCP và quyết định hiệu quả, giá thành và tuổi thọ của hệ thống. Các loại anốt dùng trong hệ thống ICCP có thể là anốt tan (kim loại, hợp kim phế thải), anốt bán trơ (Fe-Si, Fe-Si-Cr, Fe-Si-Mo, Graphite, thường sử dụng cho các hệ thống bảo vệ các công trình trong đất và cố định,...), anốt trơ (platin, titan hay niobi phủ Pt, MMO, hợp kim chì, gốm). Với những ưu điểm vượt trội về đặc tính điện hóa, tính thân thiện môi trường, các anốt magnetit hoàn toàn có thể thay thế hiệu quả các anốt trơ cùng loại. Có nhiều phương pháp chế tạo anốt magnetit (Fe_3O_4) như ôxi hóa sắt [1], thiêu kết bột magnetit [2,5], đúc [3] và phương pháp sol-gel [4]... Báo cáo trình bày một số kết quả nghiên cứu tính chất điện hóa của loại anốt magnetit (Fe_3O_4) được chế tạo bằng công nghệ luyện kim bột.

II. THỰC NGHIỆM

Anốt được chế tạo bằng công nghệ luyện kim bột, sử dụng bột magnetit (Fe_3O_4) có màu đen, độ tinh khiết $\geq 95\%$, kích thước hạt $\leq 44\mu\text{m}$ (US mesh size: 325), hình dạng hạt không xác định.

Bột magnetit được trộn với chất kết dính PVA (khoảng 3%). Phôi anốt được chế tạo bằng phương pháp ép thủy tĩnh, một chiều, áp lực ép: 4 tấn/cm^2 , sau đó được thiêu kết 4 giờ trong môi trường bảo vệ, nhiệt độ thiêu kết $900 \pm 1.050^\circ\text{C}$.

Anốt thu được có dạng hình trụ, chiều cao và đường kính đáy sau thiêu kết là 8 mm và 19 mm. Mỗi hàn với dây dẫn được bảo vệ bằng keo epoxy.

Tỷ trọng (d) được xác định thông qua khối lượng m và thể tích mẫu V theo công thức:

$$d = \frac{m}{V}, \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right)$$

Phổ XRD được chụp trên thiết bị ADVANCE D8 - Bruker - Germany.

Ảnh SEM, EDS được chụp trên thiết bị Jeol JSM-7410 F.

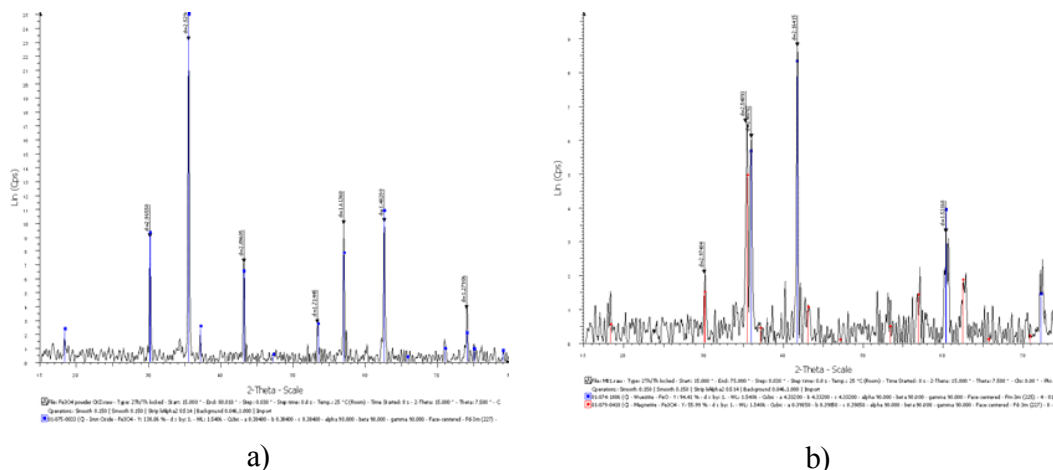
Việc đo đường cong phân cực, xác định tốc độ ăn mòn (mm/năm) được thực hiện trên thiết bị Solartron SI 1280B, trong môi trường điện ly là dung dịch NaCl 3,5%, với điện cực làm việc là mẫu anốt magnetit, điện cực đối làm bằng Pt, điện cực so sánh loại calomel bão hòa, tốc độ quét thế là 0,5 mV/giây.

Sự phân cực của anot magnetit được nghiên cứu theo phương pháp ổn dòng (galvanostatic method), sử dụng bộ nguồn B5-50 (USSR) $0 \div 299$ V; $0 \div 299$ mA, dung dịch NaCl 3.5%, điện cực đối là Fe-Si-Cr, điện cực so sánh Ag/AgCl; $U_{\text{set}} = U_{\text{lim}} = 10$ V; $i_{\text{anot}} = 50$ A/m² đến 1.000 A/m². Điện thế được đo bằng Vôn kế Fluke 79 Series II Multimeter sau khi đóng mạch 30 phút. Khối lượng của mẫu được xác định trên cân phân tích Precisa XB 220A, độ chính xác 0,0001g.

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Tỷ trọng của các mẫu sau khi thiêu kết xác định được trong khoảng $4,35 \div 4,67$ g/cm³

Kết quả phân tích XRD bột nguyên liệu và mẫu anot sau khi thiêu kết (hình 1) cho thấy trong phổ của anot ngoài ôxit sắt Fe₃O₄ còn xuất hiện pic đặc trưng có cường độ mạnh của Wustite (FeO). Nguyên nhân là do trong quá trình thiêu kết ở nhiệt độ cao, các chất khử có trong thành phần hỗn hợp chế tạo anot đã khử một phần Fe₃O₄ thành FeO. Nguyên nhân và ảnh hưởng của tác nhân khử oxi cũng sẽ được xem xét kỹ thêm khi nghiên cứu phổ EDS.

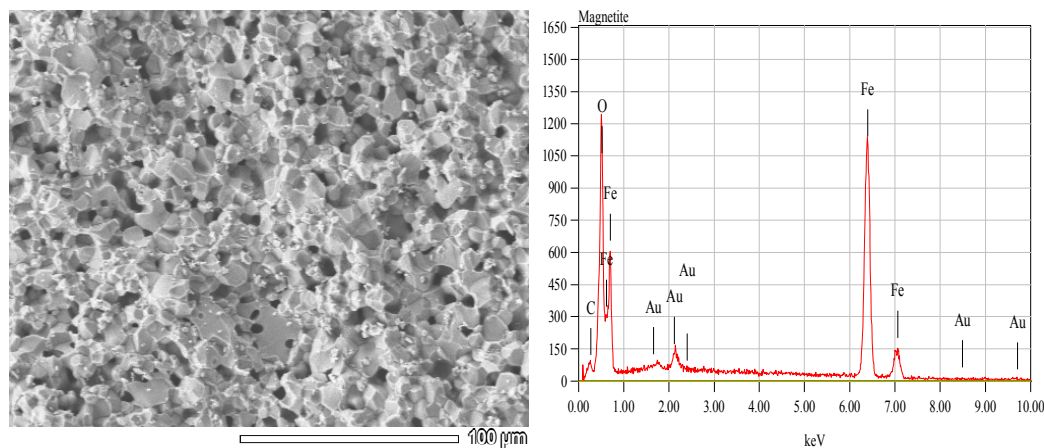


Hình 1. Phổ nhiễu xạ tia X, a) Nguyên liệu bột ban đầu; b) Mẫu sau thiêu kết
Thành phần nguyên tố xác định theo phổ EDS được đưa ra ở bảng 1.

Bảng 1. Thành phần nguyên tố theo phổ EDS

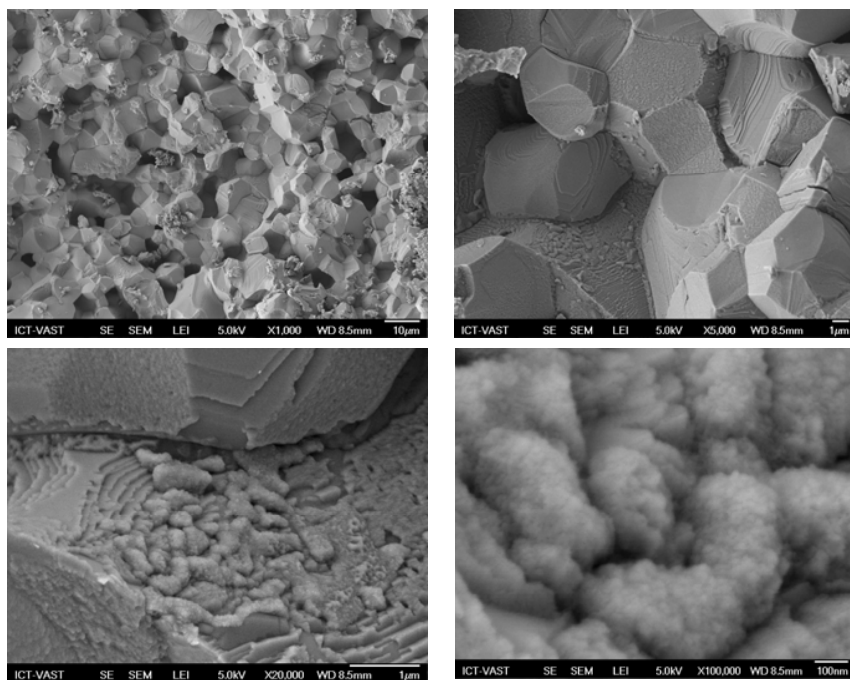
STT	Nguyên tố	Thành phần khối lượng (%)
1	Cacbon	1,63
2	Oxy	10,52
3	Sắt	83,78
4	Vàng	4,07

Như vậy, ngoài Fe và O, trong mẫu anốt còn có nguyên tố cacbon với hàm lượng nhỏ, có thể hình thành trong quá trình phân hủy nhiệt của chất kết dính PVA. Sự có mặt của một lượng nhỏ nguyên tố vàng có thể do quá trình chuẩn bị mẫu để chụp phổ, vàng có trong thành phần của chất kết dính dẫn điện dùng để cố định mẫu lên để giữ mẫu của thiết bị đã rây lên bề mặt mẫu (hình 2).



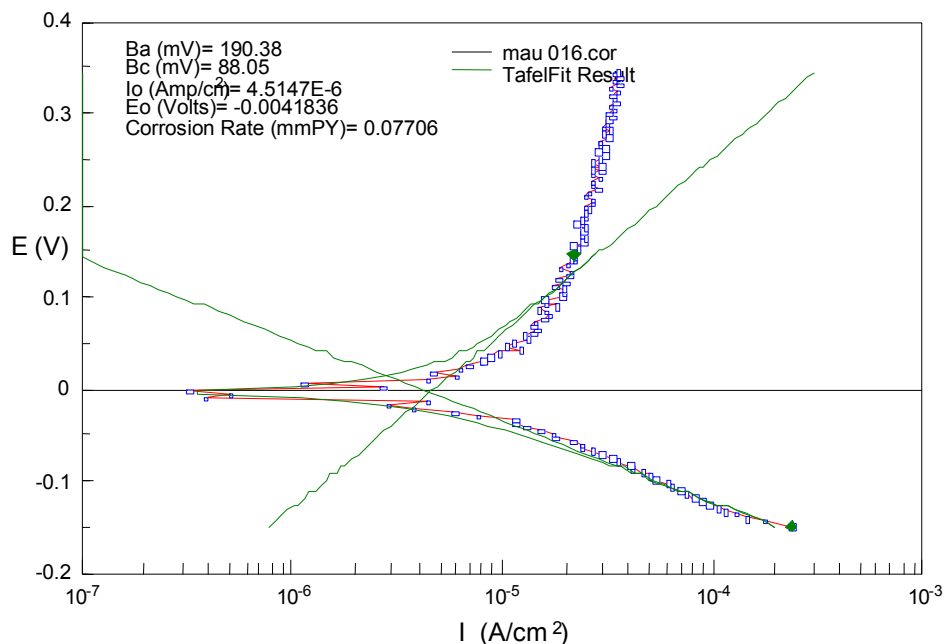
Hình 2. Phổ EDS mẫu anốt magnetit

Hình ảnh SEM bề mặt (hình 3) của mẫu cho thấy các hạt gắn kết khá chặt chẽ, bề mặt có cấu trúc đồng nhất, xong cũng còn có các lỗ xốp.



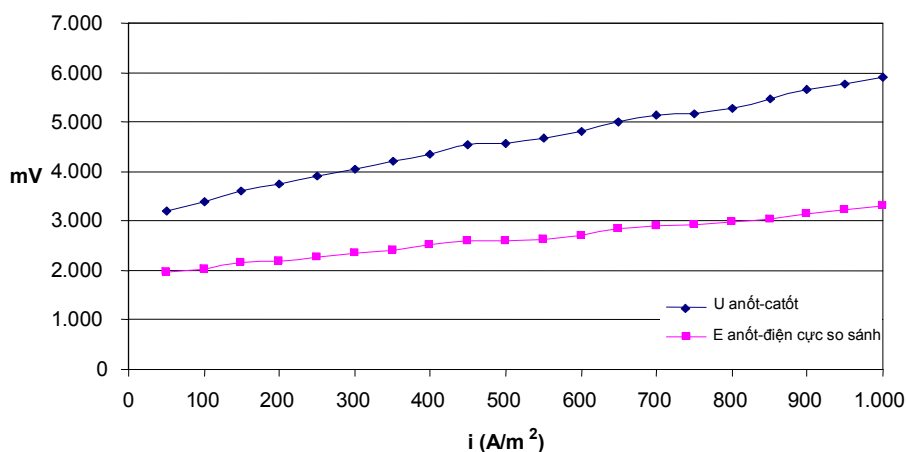
Hình 3. Hình ảnh SEM bề mặt gãy của mẫu anốt magnetit

Kết quả đo đường cong phân cực Tafel (hình 4) và tính toán dựa trên phần mềm CorrWare-Electrochemistry cho thấy tốc độ ăn mòn (hòa tan) của các mẫu thử lần lượt là 0,07706; 0,14459 và 0,019326 mm/năm; nhánh phân cực anốt có các nhiễu hình răng cưa do bề mặt mẫu luôn có các lỗ xốp đặc trưng của vật liệu bột. Tốc độ ăn mòn ở các mẫu thử khác nhau do kích thước lỗ xốp không đồng đều.



Hình 4. Đường cong phân cực mẫu anốt magnetit

Các kết quả thu được về sự phụ thuộc của hiệu điện thế anốt - catốt và anốt - điện cực so sánh được giới thiệu ở hình 5.



Hình 5. Quan hệ giữa mật độ dòng anốt với hiệu điện thế anốt - catốt và điện thế anốt - điện cực so sánh (Ag/AgCl)

Sau 10 giờ phân cực, quan sát bề mặt mẫu không thay đổi, không đo được sự thay đổi trọng lượng mẫu sau phân cực. So với một số loại anot trơ phổ biến như Pt, Ti/MMO... cho thấy anot magnetit có mật độ dòng làm việc cao, tuy thời gian phân cực chưa đủ lớn nhưng với mật độ dòng 1.000 A/m^2 hiệu điện thế của anot - catốt $\sim 6 \text{ V}$ và xu hướng tuyến tính của đồ thị cho thấy anot còn có khả năng làm việc ở mật độ dòng cao hơn.

IV. KẾT LUẬN

Đã khảo sát và thử nghiệm loại vật liệu sử dụng làm anot trong hệ thống bảo vệ catốt dòng điện ngoài chống ăn mòn kết cấu thép trong môi trường nước biển trên cơ sở magnetit (Fe_3O_4). Kết quả phân tích XRD, EDS, SEM cho thấy vật liệu có cấu trúc đồng nhất, thành phần vật liệu chủ yếu là ô xít sắt, không chứa nguyên tố độc hại gây tác động xấu tới môi trường trong quá trình sử dụng. Thử nghiệm phân cực trong dung dịch NaCl 3,5% bước đầu cho thấy anot có mật độ dòng cao (1.000 A/m^2), tốc độ tiêu hao thấp, đáp ứng yêu cầu vật liệu anot trơ cho hệ thống bảo vệ catốt dòng điện ngoài trong môi trường nước biển.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. M. Hayes, A. T. Kuhn, "Preparation and behaviour of magnetite anodes", *Journal of applied electrochemistry*, **8**, 1978, p. 327-332.
2. V. Kh. Kadyrov et al, "Plasma coating made from magnetite and their use in electrolysis installations", *Powder metallurgy and metal ceramics*, **35**, No. 5-6, 1996, p. 264-267.
3. Zhe Ding, Changchun Yang, Qiang Wu, "The electrochemical generation of ferrate at porous magnetite electrode", *Electrochimica Acta*, **49**, 2004, p. 3155-3159.
4. Shou-Kua Fu et al, "Investigation of formation of silica-coated magnetite nanoparticles via sol-gel approach", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **262**, 2005, p. 87-93.
5. Ki-Sok Jung, Laurent de Pierrefeu, "Electrochemical characterization of sintered magnetite electrode in LiOH solution", *Corrosion Science*, **52**, 2010, p. 817-825.

SUMMARY

SURVEY THE ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF THE MAGNETITE ANODE PREPARED BY POWDER METALLURGHY METHODS

The magnetite anodes prepared by powder metallurgy methods were tested in 3.5% NaCl solution; its characteristics such as current densities and anode dissolution rates were determined. The XRD, SEM and EDS data for analyzing of compositions and structure of materials were also presented. The recorded results of testing showed that, the inner magnetite anodes have high current densities and low dissolution rates, which satisfy the requirements of the using in the ICCPs systems.

Từ khóa: Inert anode, magnetite anode, ICCPs, powder metallurgy, metallic corrosion

Nhận bài ngày 28 tháng 09 năm 2012

Hoàn thiện ngày 08 tháng 11 năm 2012

⁽¹⁾ Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga

⁽²⁾ Đại học Bách khoa TP. Hồ Chí Minh