

KHẢO SÁT BIẾN THIÊN THỂ ĐIỆN HÓA MẠCH HỞ OCP THEO THỜI GIAN CỦA THÉP CACBON C45 VÀ THÉP KHÔNG RỈ SS304 TRONG MÔI TRƯỜNG CHỨA ION CLORUA

HOÀNG XUÂN THI, HOÀNG NHUẬN, TRẦN XUÂN VINH

Trung tâm Công nghệ Vật liệu, Viện Công nghệ xạ hiêm, Viện năng lượng nguyên tử Việt Nam

hoangthi.hus@gmail.com, hoangnhuan2010@gmail.com, vjnhmse@gmail.com

Tóm tắt: Trong môi trường nước vòng sơ cấp lò phản ứng nước áp lực, nồng độ ion Clorua luôn được kiểm soát dưới ngưỡng 0,05ppm (50 ppb), do đó các nghiên cứu ảnh hưởng của ion Clorua trong môi trường nước sơ cấp lò phản ứng nước áp lực PWR (Pressured Water Reactor) đến ăn mòn của vật liệu là rất cần thiết. Trong nghiên cứu này, phép đo điện hóa được sử dụng là theo dõi thể điện hóa mạch hở OCP (Open Circuit Potential) theo thời gian; hai vật liệu được sử dụng là C45 và thép không gỉ SS304; các mẫu dung dịch điện li nghiên cứu có nồng độ ion Clorua biến thiên trong khoảng 0,1-1M; điều kiện thử nghiệm nhiệt độ phòng. Kết quả nghiên cứu cho thấy, ở điều kiện nhiệt độ phòng, ion Clorua tăng tốc quá trình ăn mòn trong trường hợp thép C45; với thép không gỉ SS304, tác động của ion Clorua là không rõ rệt.

Từ khóa: *thế điện hóa mạch hở OCP, thép Cacbon C45, thép không gỉ SS304, ion Clorua.*

I. MỞ ĐẦU

Vấn đề về ăn mòn điện hóa của vật liệu kim loại trong môi trường chứa ion Clorua đã được nhiều tác giả trong nước và thế giới quan tâm nghiên cứu. Tại nước ngoài, tác giả Bore Jegdić và các cộng sự đã thực hiện nghiên cứu về biến thiên thể mạch hở OCP (Open Curcuit Potentials) của thép không gỉ SS304 trong môi trường Axit Sunfuric có mặt ion Clorua [1]. Tại Việt Nam, tác giả Phan Lương Cẩm-Hoàng Thị Bích Thủy đã thực hiện các nghiên cứu về các phương pháp điện hóa bảo vệ Anốt chống ăn mòn cho cốt thép trong bê tông trong môi trường nước biển [2]; tác giả Lê Thị Hồng Liên và các cộng sự nghiên cứu phương pháp điện hóa quét thế vòng xác định thể ăn mòn lỗ và điện thế tái thụ động của vật liệu SS304 và SS316 [3]... Để tiếp nối các nghiên cứu trên và bước đầu nghiên cứu hư hỏng vật liệu trong lĩnh vực hạt nhân tại Việt Nam, nhóm nghiên cứu đã lựa chọn phương pháp khảo sát biến thiên thể mạch hở OCP theo thời gian của hai vật liệu được sử dụng nhiều trong lò phản ứng nước áp lực PWR là thép C45 và SS304 trong môi trường ăn mòn chứa ion Clorua. Kết quả thu được từ nghiên cứu sẽ cho những đánh giá sơ bộ ban đầu và quan trọng về khả năng ăn mòn của hai loại vật liệu trong môi trường, từ đó là bước tiền đề cho các nghiên cứu tiếp theo về ăn mòn và ăn mòn ứng lực SCC (Stress Corrosion Cracking) trong các đề tài tiếp theo.

II. NỘI DUNG

II.1. Đối tượng và phương pháp

II.1.1. Đối tượng

Trong lò phản ứng nước áp lực PWR, thép Cacbon và thép không gỉ SS304 chiếm tỉ trọng lớn và được sử dụng làm những chi tiết quan trọng trong vòng sơ cấp lần thứ cấp. Đối với thép Cacbon C45, vật liệu này cùng một số loại thép Cacbon thấp khác chủ yếu được sử dụng trong vòng thứ cấp làm các chi tiết như đường ống dẫn nước ngưng, vỏ bình ngưng, đường ống dẫn nước áp lực thấp... Trong khi đó, thép không gỉ SS304 chủ yếu được sử dụng trong vòng sơ cấp làm các chi tiết trong lõi lò (vách chắn, vách ngăn, bulông, đinh tán...), họng dẫn nước ra-vào thùng lò phản ứng, đường ống dẫn nước chính và ổ trục bơm tuần hoàn sơ cấp cũng được làm bằng dạng thép đúc không gỉ SUSF304 (theo tiêu chuẩn Nhật Bản) hay CF-8 (theo tiêu chuẩn Hoa Kỳ). Ngoài ra, nhận thấy sự sẵn có của hai vật liệu

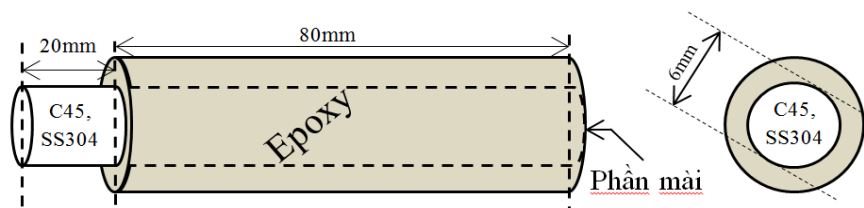
này tại thị trường thép trong nước, do đó thép không gỉ SS304 và thép Cacbon C45 được lựa chọn làm đối tượng nghiên cứu trong nghiên cứu này. Thành phần của hai vật liệu này được đưa ra ở bảng dưới theo tiêu chuẩn TCVN 1766 – 75 đối với thép C45 và tiêu chuẩn AISI đối với thép không gỉ SS304.

Bảng 1. Thành phần thép Cacbon C45 theo tiêu chuẩn TCVN 1766 - 75 và thép không gỉ SS304 theo tiêu chuẩn AISI.

Vật liệu	Thành phần (%)							
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni
C45	0,42-0,50	0,17-0,37	0,50-0,8	0,040	0,040	0,25	-	0,25
SS304	≤0,08	≤1,00	≤2,00	≤0,045	≤0,03	18,0-20,0	-	8,0-10,5

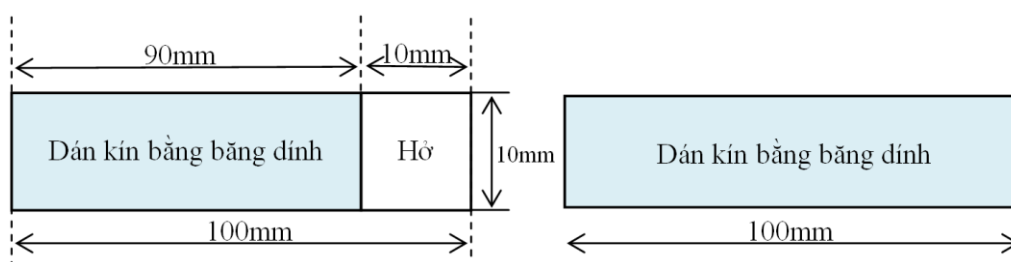
Từ nguồn vật liệu thép Cacbon C45 và thép không gỉ SS304, các mẫu dùng trong thử nghiệm điện hóa được thiết kế và gia công cắt tạo hình. Có 2 dạng mẫu được lựa chọn đó là dạng mẫu trụ tròn và dạng mẫu tấm phẳng được trình bày dưới đây:

1) Mẫu trụ tròn: Hai mẫu vật liệu thép Cacbon và thép không gỉ SS304 được cắt từ cây thép C45 và SS304 dài 6m, chiều dài mẫu là 100mm, đường kính 6mm. Mẫu trụ tròn được đúc keo epoxy hai thành phần kín một đầu như hình 1, đầu còn lại để hở để kẹp điện cực từ thiết bị điện hóa. Mẫu sau khi được đúc được mài phẳng một đầu (như hình 1), các giấy ráp được sử dụng lần lượt là 400, 600 và 1000.



Hình 1. Mẫu điện cực dạng trụ tròn.

2) Mẫu tấm phẳng: được cắt từ miếng thép tấm, được sử dụng tại bộ môn điện hóa trường Đại học Bách Khoa Hà Nội. Kích thước 100mm × 10mm × 1mm (dài 100mm, rộng 10mm, dày 1mm). Sau cắt, mẫu được rửa bằng xà phòng để loại dầu mỡ và bụi bám dính trên bề mặt. Sau đó đánh bóng bề mặt lần lượt bằng giấy ráp cỡ 400, 600 và 1000 để loại bỏ lớp oxit bên ngoài. Sau mài đem mẫu đi rửa một lần nữa bằng xà phòng và tráng bằng cồn Etanol 98⁰, thấm khô bằng giấy lọc, để khô tự nhiên. Cuối cùng bọc kín một mặt của mẫu bằng băng dính, mặt còn lại dán kín một phần như hình 2.



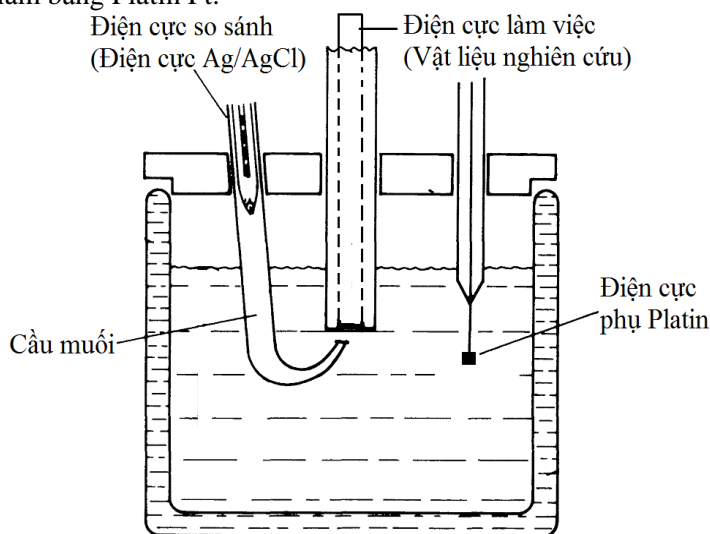
Hình 2. Hai mặt của mẫu điện cực dạng tấm phẳng.

Trong bài báo này, dạng mẫu trụ tròn được lựa chọn do các ưu điểm về phương pháp chế tạo đơn giản, các mẫu thu được đồng đều, tái sử dụng được nhiều lần.

II.1.2. Phương pháp

Phương pháp được lựa chọn trong nghiên cứu ban đầu về ăn mòn điện hóa của thép Cacbon C45 và thép không gỉ SS304 trong môi trường ion Clorua là phương pháp điện hóa đo biến thiên thế điện hóa mạch hở OCP (Open Circuit Potential) theo thời gian. Phép đo điện hóa này được tiến hành trên thiết bị điện hóa Autolab-PGSTAT 302N. Bình đo điện hóa được thiết kế đặt trong lồng Faraday (có

nổi đất) để giảm nhiễu cho hệ đo. Hệ điện hóa (hình 3) với các điện cực được sử dụng như sau: 1) Điện cực nghiên cứu WE (Working Electrode) làm bằng mẫu thép Cacbon C45 và thép không gỉ SS304 dạng trụ tròn. 2) Điện cực so sánh RE (Reference Electrode) là điện cực bạc Clorua bão hòa (Ag/AgCl) có điện thế bằng 0,195V so với điện cực Hidrô tiêu chuẩn (SHE) và 3) Điện cực phụ CE (Counter Electrode) làm bằng Platin Pt.



Hình 3. Bố trí các điện cực trong thực nghiệm điện hóa.

Trong phép đo thế mạch hở OCP, không cần dòng áp từ ngoài vào điện cực nghiên cứu, cũng không cần thiết bị ổn định thế (potentiostat) để duy trì thế điện cực làm việc. Chỉ đơn giản sử dụng 1 vôn kế để đo biến thiên điện thế của điện cực làm việc WE và điện cực so sánh RE (Ag/AgCl) theo thời gian. Sau đó vẽ đường biến thiên điện thế theo thời gian $E_{am}-t$.

Dung dịch điện li được sử dụng trong các phép đo là dung dịch NaCl có nồng độ biến thiên: 0,1; 0,3, 0,6 và 1M. Trong khoảng biến thiên nồng độ này, dung dịch NaCl 0,6M tương đương với nước biển có nồng độ muối ăn trung bình khoảng 3,5%.

II.2. Kết quả

Các mẫu điện cực bằng thép Cacbon C45 và thép không gỉ SS304 được sử dụng làm điện cực làm việc WE. Bố trí thực nghiệm như hình 1. Phần mềm sử dụng trong phép đo OCP là phần mềm NOVA 2.0. Phép đo OCP được thực hiện trong 2 giờ đầu tiên sau khi ngâm mẫu, sau đó là phép đo thế điện hóa mạch hở OCP trung bình tại thời điểm 24 giờ (1 ngày ngâm mẫu). Kết quả thế điện hóa mạch hở OCP của C45 và SS304 trong 24 giờ với dung dịch điện li NaCl 0,1M; 0,3M; 0,6M; 1M được đưa ra trong bảng 2 và 3. Đồ thị biến thiên thế điện hóa mạch hở OCP được xây dựng ở hình 4, 5, 6, 7.

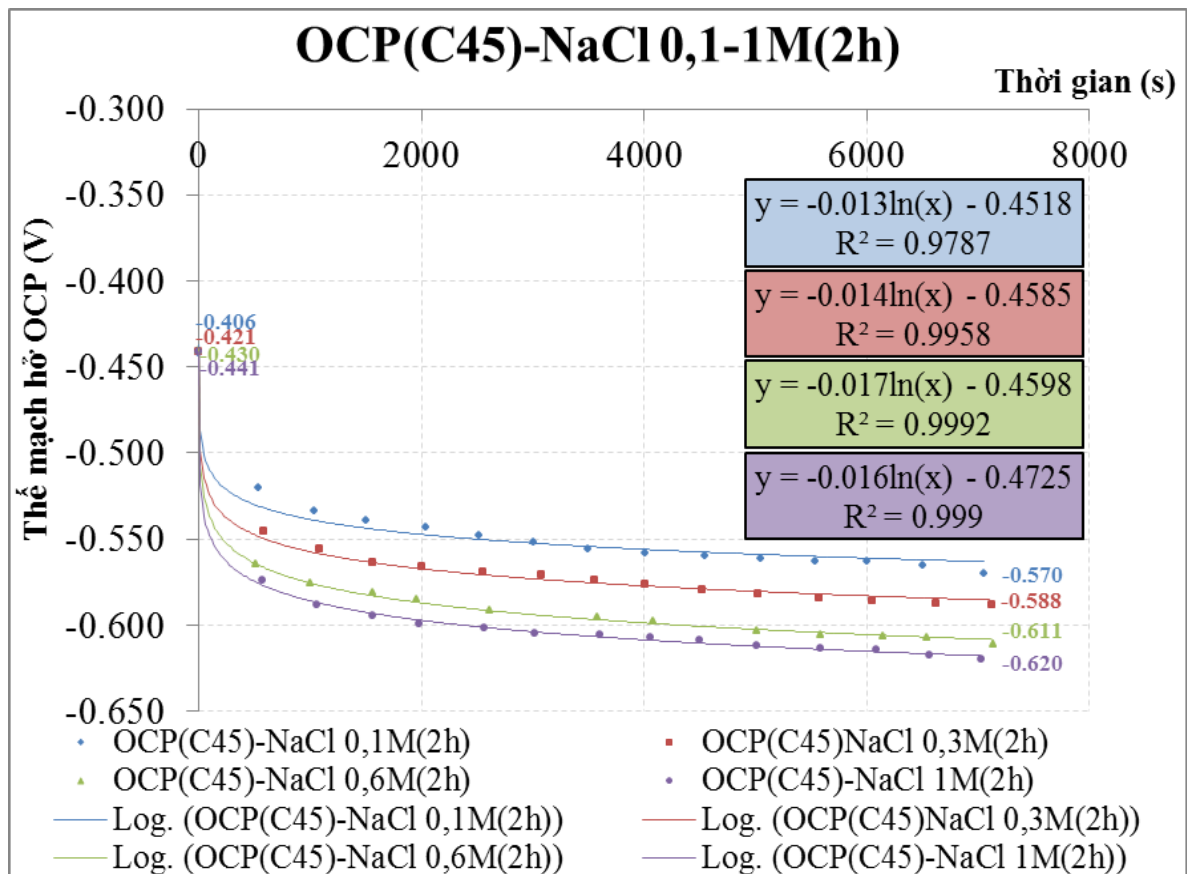
Bảng 2. Thế điện hóa mạch hở OCP của thép C45 trong NaCl 0,1M; 0,3M; 0,6M; 1M.

C45-NaCl 0,1M		C45-NaCl 0,3M		C45-NaCl 0,6M		C45-NaCl 1M	
Thời gian	Thế mạch hở OCP	Thời gian	Thế mạch hở OCP	Thời gian	Thế mạch hở OCP	Thời gian	Thế mạch hở OCP
0	-0.442	0	-0.441	0	-0.440	0	-0.441
535	-0.520	582	-0.545	517	-0.565	574	-0.574
1035	-0.534	1082	-0.556	1002	-0.575	1065	-0.588
1507	-0.539	1563	-0.564	1563	-0.581	1560	-0.595
2046	-0.543	2007	-0.566	1961	-0.585	1984	-0.599
2521	-0.548	2557	-0.569	2616	-0.591	2568	-0.601

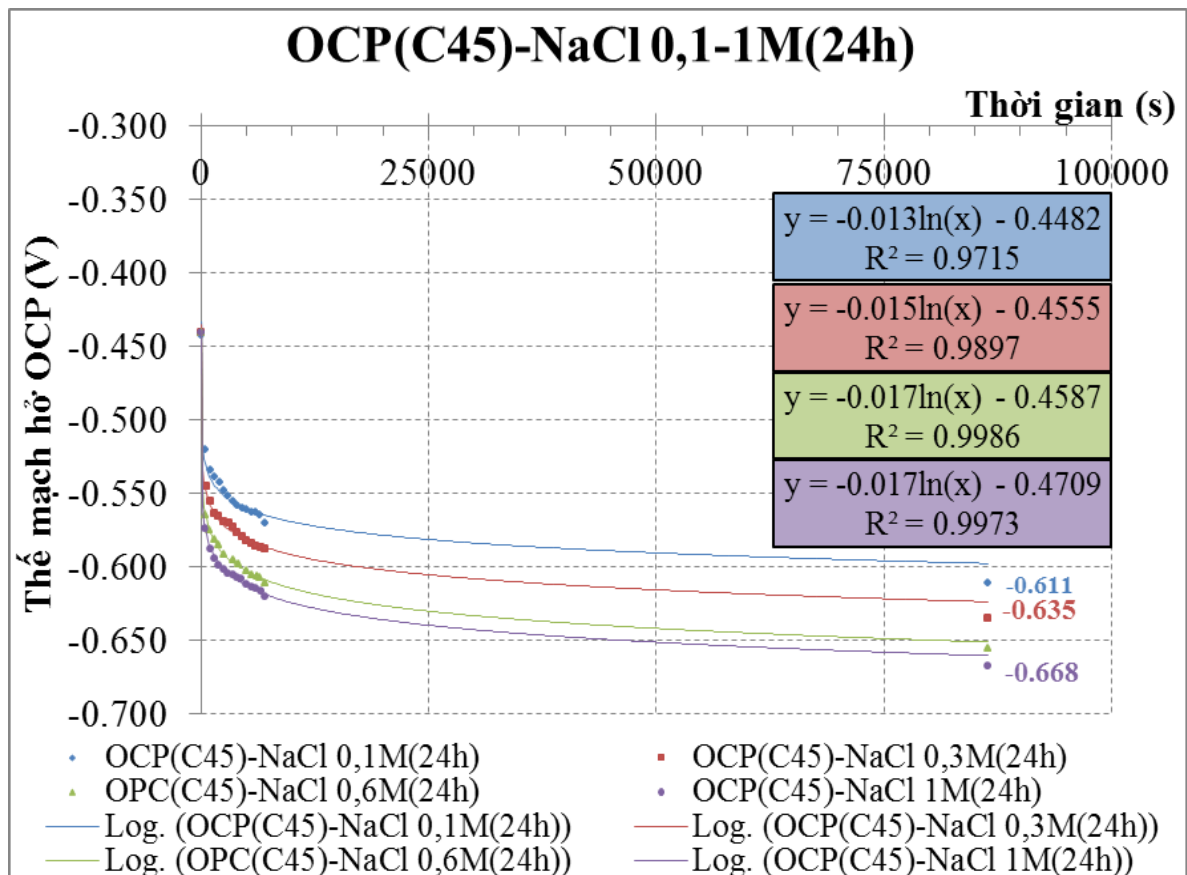
3003	-0.552	3080	-0.571	3086	-0.593	3025	-0.605
3501	-0.556	3555	-0.574	3585	-0.596	3601	-0.606
4005	-0.558	4008	-0.577	4087	-0.598	4055	-0.607
4549	-0.560	4518	-0.579	4467	-0.600	4504	-0.609
5042	-0.561	5029	-0.582	5015	-0.603	5010	-0.612
5541	-0.563	5569	-0.585	5582	-0.605	5589	-0.614
6007	-0.563	6053	-0.586	6146	-0.606	6083	-0.615
6501	-0.565	6623	-0.587	6535	-0.607	6564	-0.617
7055	-0.570	7129	-0.588	7130	-0.611	7034	-0.620
86400	-0.611	86400	-0.635	86400	-0.6555	86400	-0.668

Bảng 3. Thế điện hóa mạch hở OCP của thép không gỉ SS304 trong NaCl 0,1M; 0,3M; 0,6M; 1M.

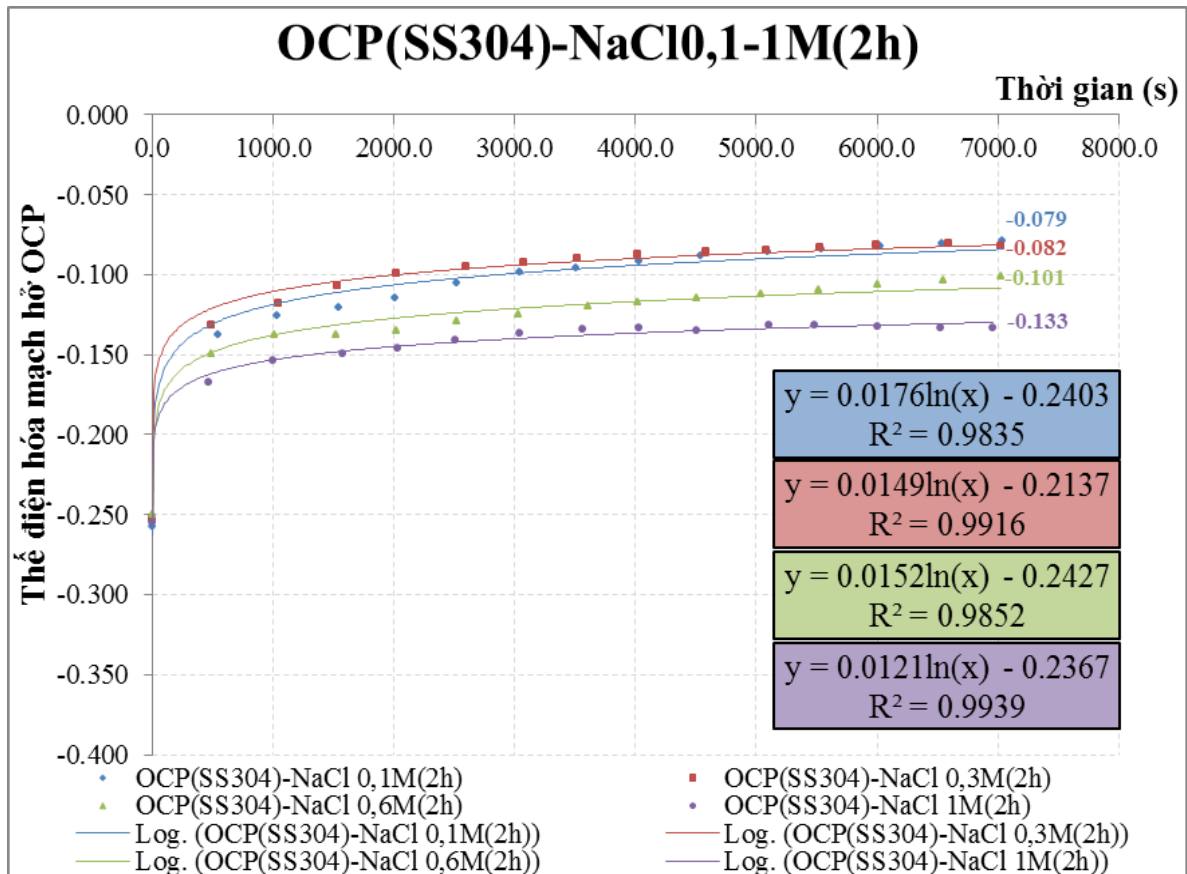
SS304-NaCl 0,1M		SS304-NaCl 0,3M		SS304-NaCl 0,6M		SS304-NaCl 1M	
Thời gian	Thế mạch hở OCP	Thời gian	Thế mạch hở OCP	Thời gian	Thế mạch hở OCP	Thời gian	Thế mạch hở OCP
0.3	-0.257	0.1	-0.252	0.5	-0.250	0.2	-0.255
547.8	-0.137	493.2	-0.132	494.4	-0.149	467.9	-0.167
1034.5	-0.126	1047.9	-0.118	1008.7	-0.138	999.9	-0.154
1550.2	-0.120	1529.2	-0.107	1524.9	-0.138	1578.4	-0.149
2013.4	-0.115	2024.7	-0.099	2022.7	-0.135	2029.8	-0.146
2524.9	-0.105	2598.7	-0.095	2518.2	-0.129	2513.0	-0.141
3041.6	-0.098	3073.1	-0.092	3035.0	-0.124	3043.0	-0.137
3504.0	-0.096	3517.3	-0.090	3609.6	-0.119	3564.6	-0.134
4026.2	-0.092	4014.1	-0.087	4021.9	-0.117	4033.1	-0.133
4539.3	-0.088	4583.4	-0.086	4505.3	-0.115	4509.7	-0.135
5098.7	-0.086	5088.4	-0.084	5045.4	-0.112	4978.0	-0.134
5536.8	-0.084	5529.7	-0.083	5520.9	-0.110	5486.9	-0.132
6032.3	-0.083	5990.4	-0.082	6005.2	-0.106	6005.3	-0.132
6539.9	-0.080	6590.4	-0.081	6545.1	-0.103	6528.9	-0.133
7039.7	-0.079	7023.5	-0.082	7027.2	-0.101	6958.4	-0.133
86285.0	0.003	86400.0	-0.028	86400.0	0.001	86400.0	-0.113



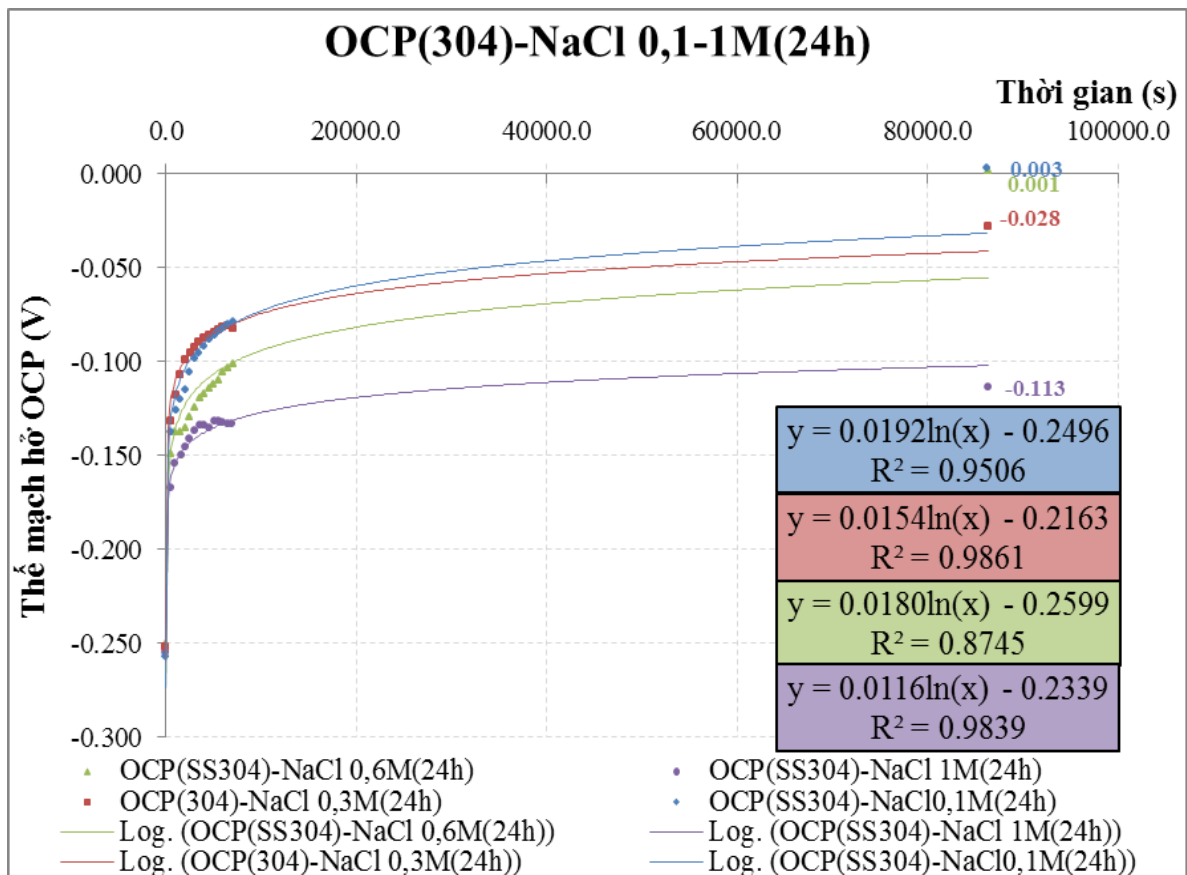
Hình 4. Biến thiên thế điện hóa mạch hở (2 giờ) của thép Carbon C45 trong môi trường NaCl 0,1M; 0,3M; 0,6M; 1M.



Hình 5. Biến thiên thế điện hóa mạch hở (24 giờ) của thép Carbon C45 trong môi trường NaCl 0,1M; 0,3M; 0,6M; 1M.



Hình 6. Biến thiên thế điện hóa mạch hở (2 giờ) của thép không gỉ SS304 trong môi trường NaCl 0,1M; 0,3M; 0,6M; 1M.



Hình 7. Biến thiên thế điện hóa mạch hở (24 giờ) của thép không gỉ SS304 trong môi trường NaCl 0,1M; 0,3M; 0,6M; 1M.

II.3. Bàn luận

Từ kết quả đo biến thiên thế điện hóa mạch hở OCP của thép Cacbon C45 và thép không gỉ SS304 trong môi trường điện li chứa ion Clorua, cho thấy:

- Đối với trường hợp của thép C45, thế điện hóa mạch hở OCP giảm dần theo thời gian ngâm mẫu. Giá trị thế ban đầu vào khoảng -0,44V. Sau thời gian 24 giờ (1 ngày), giá trị thế này giảm xuống khoảng -0,6V. Hiện tượng giảm giá trị thế OCP này chứng tỏ quá trình ăn mòn của thép C45 trong môi trường chứa ion Clorua được tăng tốc theo thời gian ngâm mẫu. Khi nồng độ dung dịch NaCl tăng dần từ 0,1M đến 1M, tốc độ quá trình ăn mòn do ion Clorua tăng dần.

- Đối với trường hợp của thép SS304, thế điện hóa mạch hở OCP tăng dần theo thời gian ngâm mẫu. Giá trị thế ban đầu vào khoảng -0,25V. Sau thời gian 24 giờ (1 ngày), giá trị thế này tăng lên khoảng 0V → -0,1V. Hiện tượng tăng giá trị thế OCP này chứng tỏ quá trình ăn mòn của thép không gỉ SS304 trong môi trường ion Clorua không xảy ra, thay vào đó là quá trình hình thành nên màng oxit Crôm thụ động rất bền với môi trường điện li chứa ion Clorua. Tuy nhiên khi nồng độ dung dịch NaCl tăng dần từ 0,1M đến 1M, nồng độ ion Clorua tăng làm giảm quá trình hình thành lớp màng oxit Crôm thụ động.

Do điều kiện thực nghiệm của dung dịch chứa ion Clorua ở nhiệt độ phòng (~30°C) và mẫu vật liệu SS304 sử dụng làm điện cực làm việc WE không chịu tác dụng của ứng suất, nên hiện tượng ăn mòn do ion Clorua lên thép không gỉ SS304 là không rõ ràng. Trong các nghiên cứu tiếp theo, chúng tôi đã dự kiến sử dụng các mẫu điện cực chịu tác dụng ứng suất như mẫu chữ U (U-bend), khoảng nhiệt độ thử nghiệm trong khoảng nhiệt độ phòng đến 80°C. Một số kỹ thuật đo điện hóa khác như phép đo tổng trở EIS và phân cực tuyến tính (Linear Propation) cũng sẽ được sử dụng để nghiên cứu rõ hơn quá trình ăn mòn và ăn mòn ứng lực SCC của thép không gỉ SS304 và SS316 trong môi trường chứa ion Clorua.

III. KẾT LUẬN

Từ kết quả đo thế điện hóa mạch hở OCP theo thời gian của thép C45 và thép không gỉ SS304 trong môi trường chứa ion Clorua cho những đánh giá bước đầu về hiện tượng ăn mòn của hai vật liệu này. Quá trình ăn mòn bề mặt của C45 ảnh hưởng mạnh và bị tăng tốc khi tăng nồng độ ion Clorua. Với trường hợp của thép không gỉ SS304, ion Clorua không ảnh hưởng đáng kể tới quá trình ăn mòn điện cực mà chỉ làm chậm quá trình hình thành lớp oxit Crôm bền trên bề mặt SS304.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Bore Jegdić, Dragutin M. Dražić, Jovan P. Popić. Open circuit potentials of metallic chromium and austenitic 304 stainless steel in aqueous sulphuric acid solution and the influence of chloride ions on them. *Corrosion Science*, 50, 1235-1244, (2008).
2. Phan Lương Cầm, Hoàng Thị Bích Thủy, Phan Công Thành. “Chống ăn mòn cho cốt thép trong bê tông bằng phương pháp điện hoá”. *Tuyển tập công trình khoa học, Phân ban Công nghệ hoá học, quyển 1: Hoá vô cơ, Hội nghị khoa học lần thứ XIX, Đại học Bách khoa Hà nội*. tr. 28-34, (10/2001).
3. Lê Thị Hồng Liên và Nguyễn Thị Thanh Nga. “Nghiên cứu ăn mòn ứng lực của thép không gỉ 304 trong dung dịch chứa ion clorua”. *Tạp chí Khoa học Công nghệ*. Tập 51, số 3, tr. 261, (2013).

THE STUDY OF OPEN CIRCUIT-POTENTIAL VARIATIONS BY THE TIME OF CARBON STEEL C45 AND STAINLESS STEEL SS304 IN CHLORIDE ION CONTAINED ENVIRONMENTAL

HOANG XUAN THI, HOANG NHUAN, TRAN XUAN VINH

The Center for Material Technology, Institute for Technology of Radioactive and Rare Elements, Viet Nam Atomic Energy Institute.

hoangthi.hus@gmail.com, hoangnhuan2010@gmail.com, vjnhmse@gmail.com

Abstract: In the primary water pressurized water reactor PWR, the concentration of chlorine ions always be controlled below 0,05ppm (50 ppb), therefore the study of the influence of chloride ions in PWR primary water environment to corrosion of materials is essential. In this study, the electrochemical measurements are used, that is Open Circuit Potential OCP; two materials used are Carbon Steel C45 and Stainless Steel SS304; research samples of the solution of Chlorine ion concentration in the range 0,1-1M; test conditions at room temperature. Research results show that, at room temperature, chlorine ions accelerated the uniform corrosion and pitting corrosion (pitting) in C45 steel case; with 304 stainless steel case, the impact of chlorine ions is not clear.

Key words: *Open Circuit Potential OCP, Carbon Steel C45, Stainless Steel SS304, ion Chlorine.*