

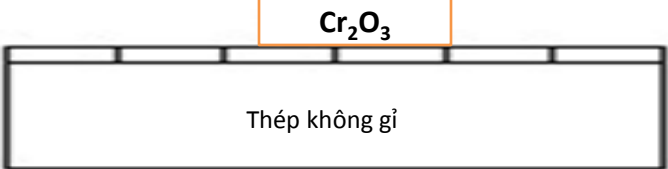
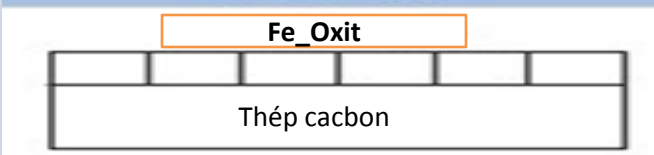
# Chương 1

## Giới thiệu thép không gỉ

1-1. Định nghĩa thép không gỉ

Thép không gỉ là thép hợp kim sắt chứa thành phần Cr (Crôm) khoảng 10.5% theo trọng lượng trở lên. Bề mặt sáng đẹp và có khả năng chống ăn mòn cao nên được sử dụng vào nhiều lĩnh vực mà không cần phải thực hiện các biện pháp xử lý bề mặt. Phổ biến nhất là nhóm thép 13Cr, Thép 18Cr và thép 18Cr – 8Ni. Thành phần chính Cr sinh một lớp oxit  $Cr_2O_3$  rất mỏng (có bề dày khoảng 2~3 nm) phủ trên bề mặt của thép như là một ma trận, gọi là lớp màng thụ động. Ngăn chặn oxy bên ngoài môi trường tiếp xúc với lớp kim loại bên trong, nhờ thế mà thép không gỉ không dễ bị gỉ sét.

Cấu tạo của lớp màng thụ động (Passivity Layer)

Thành phần	Thép không gỉ	Thép thường
Hình thành		
Đặc điểm	<ul style="list-style-type: none"><li>Lớp màng mỏng và phủ kín nên oxy bên ngoài rất khó thâm nhập</li><li>Trong môi trường khắc nghiệt như tia phóng xạ, vv lớp màng có thể bị phá hủy và bị gỉ sét.</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>Lớp màng dày và xốp nên oxy bên ngoài thâm nhập dễ dàng.</li><li>Dễ bị gỉ sét trong môi trường không khí bình thường và không thể ngăn ngừa phát sinh gỉ sét.</li></ul>

Nếu nhìn vào lịch sử ngành luyện thép cận đại thì thấy rằng kỹ thuật luyện thép phát triển mạnh mẽ nhất từ cuối thế kỷ 19 đến đầu thế kỷ 20, thành các hệ thống sản xuất với số lượng lớn, được sử dụng rộng rãi ở nhiều lĩnh vực nhờ giá thành rẻ. Tuy nhiên trong quá trình sử dụng phát sinh hiện tượng gỉ sét (ăn mòn) cho nên kỹ thuật luyện thép tiếp tục được nghiên cứu thêm. Với mong muốn tìm ra phương pháp chống gỉ cho thép, bằng cách cho thêm vào một số nguyên tố hợp kim khi luyện, hay ngăn gỉ sét bằng điện hóa, xử lý bề mặt (quét sơn, phủ màu bề mặt) vv...

Thép không gỉ ban đầu được một nhà nghiên cứu người Anh là Faraday cải thiện khả năng chống ăn mòn của thép bằng cách thêm vào nguyên tố Cr. Đến đầu thế kỷ 20 thép không gỉ tiếp tục được phát triển thành Fe-Cr-Ni hàm lượng 18-8 do 2 kỹ sư người Đức là Strass và Maurer. Ngoài ra còn có chuyên gia ngành thép người Anh là Ông Brearley đã nghiên cứu phát minh ra liên kết Fe-Cr và trong khoảng 10 năm sau đó kỹ thuật sản xuất thép không gỉ tạo thêm một bước tiến mới nhờ vào việc thêm vào các nguyên tố Mo, Cu, Nb, Ti hoàn thiện hơn các đặc tính cơ lý hóa của thép không gỉ. Nghiên cứu thành công một loại thép mới đó là thép không gỉ hóa cứng tiết pha 7-4PH (Precipitation). Mặt khác, vào năm 1940 với sự phát triển của kỹ thuật chế tạo bằng phương pháp oxy hóa khử nên có thể sản xuất hàng loạt thép không gỉ. Vào những năm 1960 phát minh ra kỹ thuật đúc liên tục (continuous casting) đã giúp nâng cao khả năng sản xuất như một đột phá mới. Về kỹ thuật cán, năm 1932 đã phát minh ra máy cán nguội 20 tầng T.Senzimir cán thép không gỉ. Gần đây, kỹ thuật cán cực mỏng được phát triển hơn, sản xuất thép không gỉ cán nguội với độ dày đạt đến 10 ~ 20 μm.

## 1-2. Xu hướng phát triển thép không gỉ

Trong hàng chục năm qua, loại thép 304 được sử dụng rộng rãi trên toàn thế giới. Với mong muốn là hạn chế sự phụ thuộc vào Ni, đồng thời đáp ứng các yêu cầu đa dạng mới của ngành công nghiệp, nên việc tìm kiếm các loại thép không gỉ mới đang được xúc tiến. Gần đây, xu hướng phát triển các loại thép không gỉ mới có thể thấy thành ba xu hướng sau:

Thứ nhất, đó là sự thay thế của dòng 400 cho dòng 300. Trong thời gian qua, loại thép không gỉ dòng 300 giữ vị trí thống lĩnh trên thị trường thép không gỉ, chứa khoảng 7~12% hàm lượng Ni - là nguyên tố có giá thành cao. Sự biến động giá cả nghiêm trọng của Ni làm cản trở nhu cầu ổn định của người tiêu thụ. Vậy nên gần đây, sự phát triển dòng thép 400 có khả năng chống gỉ tương tự dòng 300 dù không chứa thành phần Ni, đang được tăng tốc phát triển. Thép 400 yêu cầu kỹ thuật chế tạo khắt khe hơn dòng 300 nên rất khó sản xuất. Nhưng kỹ thuật sản xuất đang được cải tiến nên vị trí chiếm lĩnh trên thị trường ngày càng mở rộng.

Thứ hai, đó là sự phát triển loại thép DUPLEX. Giống như thép dòng 400, kỹ thuật chế tạo loại DUPLEX cũng gặp nhiều khó khăn nên chi phí sản xuất tăng cao. Nhưng nhờ vào sự phát triển kỹ thuật nên được sản xuất ổn định. Loại thép này có đặc điểm là độ bền và khả năng chống ăn mòn cao nên phạm vi ứng dụng được mở rộng. Thỏa mãn các yêu cầu cao như các thiết bị khử muối, các loại thiết bị hóa chất... Ngoài ra dòng này đang được phát triển thêm các loại thép mới ngày càng tối ưu hơn như loại Duplex tiết kiệm (Lean Duplex), loại có khả năng chống ăn mòn cao nhất như Super Duplex... đáp ứng các nhu cầu đa dạng của các doanh nghiệp.

Thứ ba, đó là sự phát triển của loại thép chuyên dụng đặc biệt như cho các ngành đóng tàu, điện tử, ô tô... Thị trường tiêu thụ đang dần mở rộng. Xu hướng này đã đáp ứng được nhu cầu sử dụng tối đa, nhưng cần phải quan tâm đến khả năng cạnh tranh về giá cả. Phát triển chủng loại thép mới đi liền với việc cần nhiều chi phí và nhân lực nên chỉ đang được áp dụng đối với sản phẩm có thị trường tiêu thụ lớn.

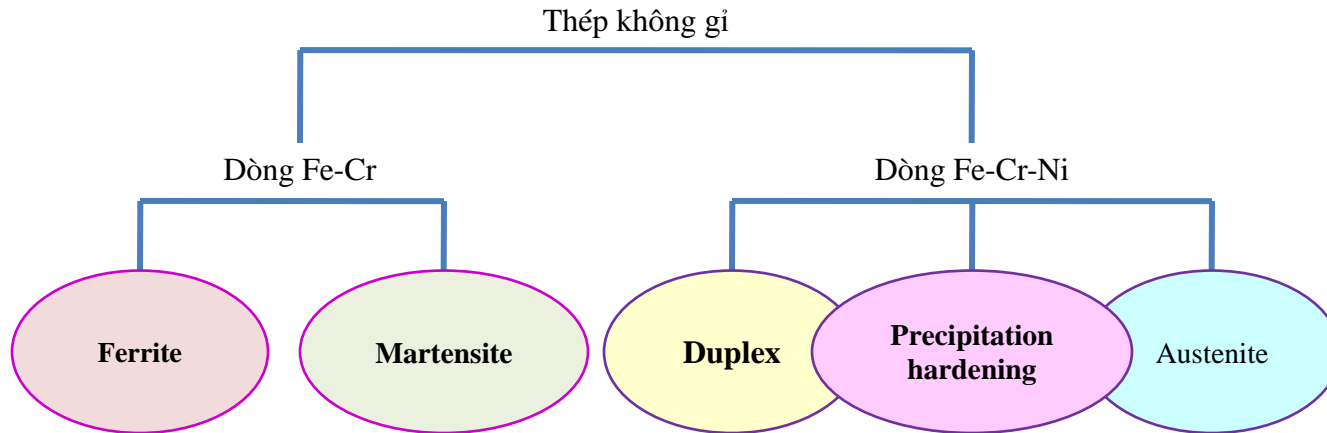
## 1-3. Phân loại thép không gỉ

Thép không gỉ được phân loại chủ yếu theo thành phần hóa học và cấu trúc kim loại như [biểu đồ 1-3-1].

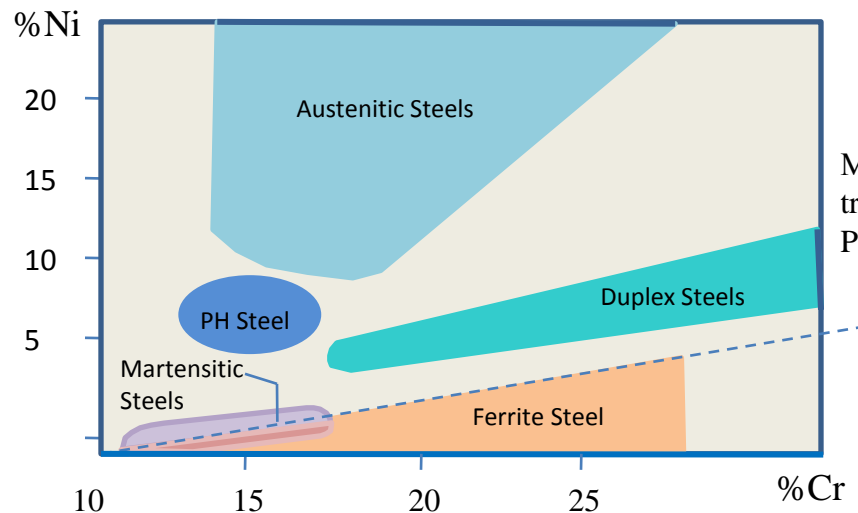
Theo thành phần hóa học thì được chia thành loại Fe-Cr, loại Fe – Cr – Ni.

Theo cấu trúc kim loại thì được chia thành loại Austenite, loại Ferrite, loại Martensite, loại duplex và loại [Precipitation Hardening](#).

## [Biểu đồ 1-3-1] Phân loại thép không gỉ



Thép không gỉ là kim loại chứa sắt (Fe) và có chứa thành phần chính là Cr, Ni. Ngoài ra còn thêm vào một số nguyên tố khác nữa nên nhiều loại thép không gỉ có đặc tính khác nhau.

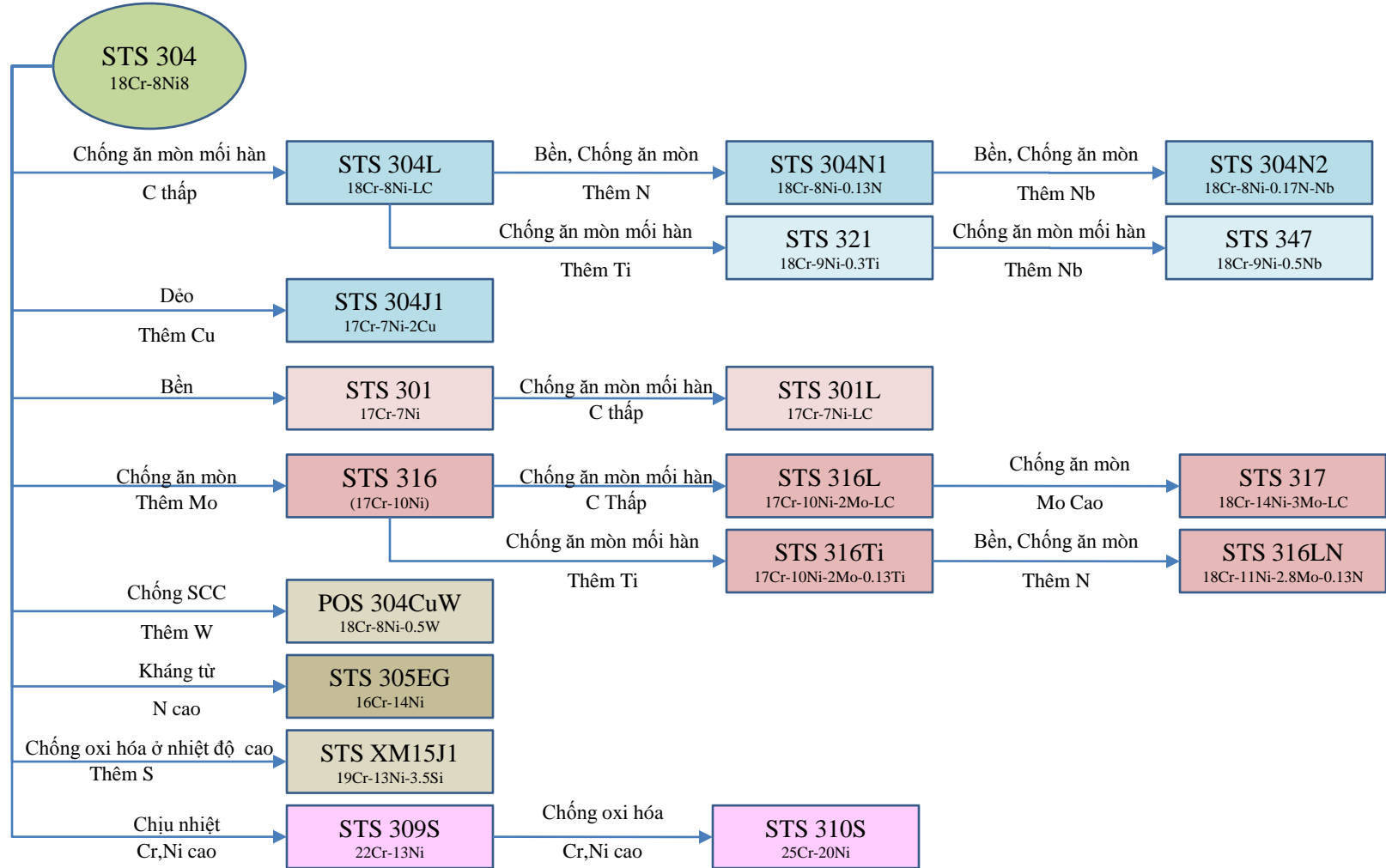


Mối tương quan giữa hàm lượng Cr và Ni trong thép không gỉ  
PH Steel: là loại Precipitation-hardening

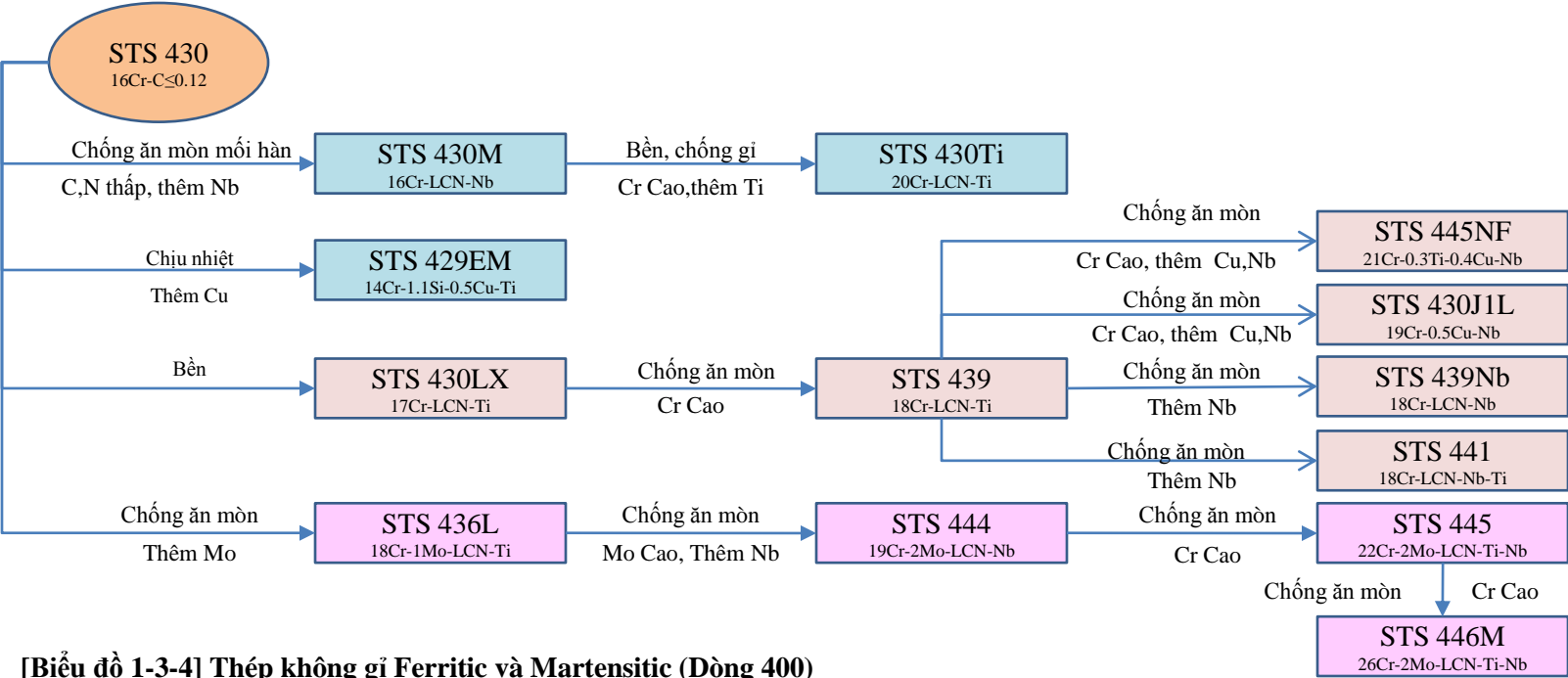
Hình 4: Phân loại thép không gỉ dựa theo hàm lượng Niken và Crôm

Hiện nay với nền khoa học kỹ thuật phát triển hơn, đã cho ra đời nhiều loại thép mới như thép Ferrite, thép thêm thành phần Ni... Và tính đến hiện tại, tổng cộng có hơn 63 loại được sản xuất (dòng Austenitic: 31 loại, dòng Ferritic: 13 loại, dòng Martensitic: 14 loại, 2 loại duplex, 3 loại Precipitation hardening). Chỉ riêng ở Nhật, đã nghiên cứu thành công nhiều loại thép đặc biệt, và đã có khoảng 2,000 mức thép được đăng ký. Thép không gỉ được phát triển thành từng chuỗi dựa trên hàm lượng ban đầu (biểu đồ 1-3-2,1-3-3), như đối với dòng Ferritic và Martensitic là sự phát triển theo hàm lượng Cr còn đối với dòng Austenitic là sự phát triển hàm lượng Cr-Ni

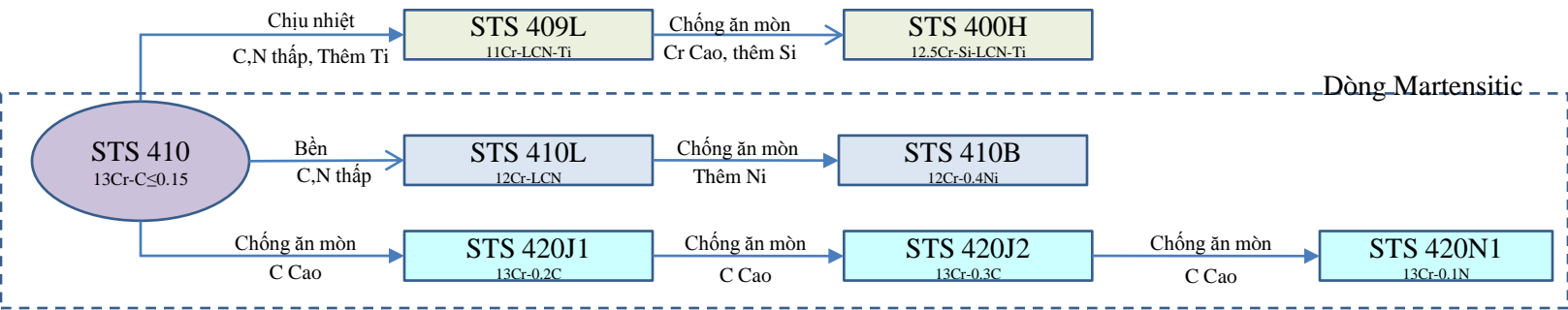
[Biểu đồ 1-3-2] Dòng 300 (Dòng Austenite)



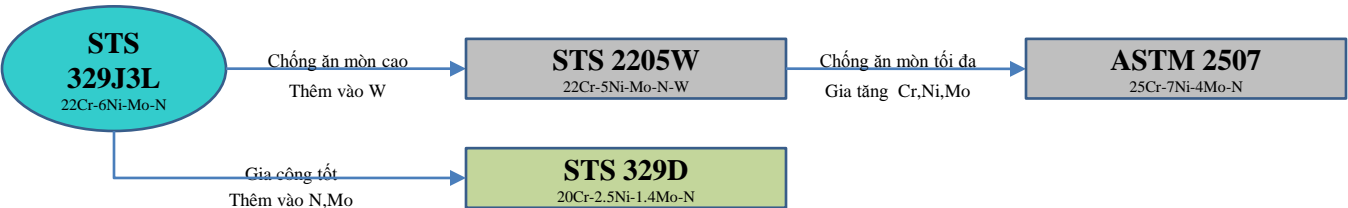
[Biểu đồ 1-3-3] Phân loại theo hàm lượng Cr: Cao-Trung bình (Dòng Ferritic)



[Biểu đồ 1-3-4] Thép không gỉ Ferritic và Martensitic (Dòng 400)



[Biểu đồ 1-3-5] Thép không gỉ Duplex



### **1-3-1 Thép không gỉ Austenite**

Cấu trúc tinh thể của chủng loại thép không gỉ Austenite là mạng lập phương tâm diện (face-centred cubic lattice) được mở rộng, nên không hóa bền được bằng nhiệt luyện (do không có chuyển biến pha) nhưng lại hóa bền được bằng biến dạng dẻo dạng nguội, loại thép đại diện cho dòng này là thép 304 có thành phần cơ bản chứa 18%Cr-8%Ni. Cấu trúc Austenite bền ở nhiệt độ thường và nhiệt độ cao nên trong lúc cán không phát sinh từ tính và không đi kèm hiện tượng chuyển pha.

Loại thép 304 khi kết tinh từ trạng thái nóng chảy thì pha  $\delta$  - Ferrite được kết tinh đầu tiên, vì pha  $\gamma$ -Austenite ổn định tồn tại phụ thuộc vào nhiệt độ nên ở nhiệt độ bình thường cấu trúc Austenite ổn định được là nhờ vào thành phần hóa học, Thép Austenite sau khi đúc vẫn còn sót lại một lượng nhỏ pha  $\delta$  – Ferrite và có thể gây ảnh hưởng trong quá trình gia công nhiệt, đồng thời sau khi gia công có thể phát sinh từ tính nhẹ tùy theo mức độ biến cứng bề mặt.

### **1-3-2. Thép không gỉ Ferrite**

Thép không gỉ loại Ferrite có cấu trúc mạng tinh thể lập phương tâm khối (body-centred cubic) nên khả năng chống ăn mòn thấp hơn thép không gỉ loại Austenite nhưng lại rất tốt đối với ăn mòn do ứng suất (Stress Corrosion Cracking -SCC). Đồng thời có tính sắt từ ở nhiệt độ cao, không bị biến cứng khi xử lý nhiệt và có khả năng gia công cán nguội rất tốt.

### **1-3-3. Thép không gỉ Martensite**

Thép không gỉ loại Martensite phát sinh từ tính ở nhiệt độ cao, khả năng chống ăn mòn thấp nhưng có độ cứng và giới hạn đàn hồi cao nên được sử dụng làm thép chuyên dụng cho cấu trúc cần độ bền cao. Nhiệt độ Austenite hóa khá cao nhưng quá trình chuyển đổi sang pha Martensite hoàn toàn rất dễ thực hiện, làm nguội trong môi trường dầu hoặc không khí. Thép này có cấu trúc hoàn toàn là Martensite ở nhiệt độ thường.

### **1-3-4. Thép không gỉ Duplex**

Ở nhiệt độ thường, có cấu trúc tinh thể hỗn hợp giữa loại Ferrite và Austenite, đặc điểm quan trọng của thép này là có cơ tính rất tốt, vì có hạt tinh thể rất nhỏ cho nên độ bền chống ăn mòn đảm bảo đặc biệt là trong điều kiện chịu áp lực (Ăn mòn ứng suất \_Stress Corrosion Crack)

### **1-3-5. Thép không gỉ hóa cứng tiết pha\_ Precipitation hardening**

Độ bền và cơ tính sẽ được nâng cao đến cực đại do trong quá trình nhiệt luyện có gia cố thêm một số nguyên tố Cu, Al, Ti, Nb cho nên sau khi được hóa già nhân tạo cấu trúc tinh thể tiết ra các phần tử nhỏ mịn NiAl và Ni3Al

# 1-4. Tính chất của thép không gỉ

## 1-4-1. Tính chất chung

Thép không gỉ có thể được đánh giá dựa theo tính chất vật lý hay theo chất lượng của nguyên liệu [Bảng1-4-1]. Chất lượng của nguyên liệu bao gồm các đặc điểm như: có khả năng chống ăn mòn, khả năng hàn, độ bền dẻo, khả năng gia công thẩm mỹ... Trong đó, khả năng chống ăn mòn nhờ có lớp màng thụ động trên bề mặt là đặc tính quan trọng nhất để so sánh với thép thường.

[Biểu đồ 1-4-2] thể hiện độ ăn mòn theo hàm lượng Cr trong không khí của loại Fe-Cr. Nếu như hàm lượng Cr chiếm trên 10% trở lên thì được đánh giá là có khả năng chống ăn mòn tốt. Khả năng chống ăn mòn khác nhau theo từng hình thái ăn mòn hay môi trường ăn mòn, nhưng thông thường thì khả năng chống ăn mòn của dòng Austenitic là tốt nhất, sau đó giảm dần từ dòng Ferritic đến Martensitic

Trường hợp được sử dụng cho thiết bị phát triển hóa chất, độ bền dẻo là hạng mục đặc tính chất lượng quan trọng. Vì thép không gỉ Austenite có cấu tạo tinh thể là lập phương tâm mặt (FCC) nên độ bền dẻo (Creep strength) rất tốt ở nhiệt độ cao trên 600°C so với loại thép không gỉ Martensite hoặc Ferrite - có cấu tạo tinh thể lập phương tâm khối (BCC). Tuy nhiên, ở nhiệt độ thường đến 600°C độ bền của thép Martensite lại tốt hơn, là vì loại Martensite bị biến cứng khi nhiệt luyện, còn loại Ferrite và loại Austenite không có điểm biến đổi Mactenxit nên không bị biến cứng khi nhiệt luyện.

Đối với thép Austenite thì bị biến cứng khi gia công cán nguội nhưng có giới hạn. Nếu như càng tăng lượng biến cứng gia công thì khả năng tạo hình càng giảm

**Bảng 1-4-1. Tính chất của thép không gỉ**

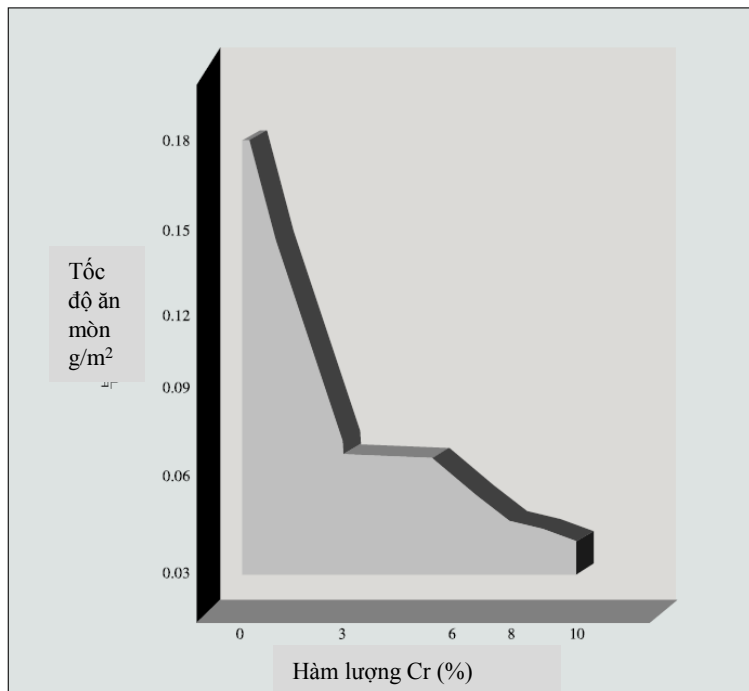
Tính chất		Dòng thép không gỉ cơ bản		
		Loại Austenite	Loại Ferrite	Loại Martensite
Loại thép đại diện		Stainless 304	Stainless 430	Stainless 410
Thành phần hóa học đặt trưng		18 Cr-8N	16Cr	13Cr
Thuộc tính chất lượng	Khả năng chống ăn mòn	●	○	Δ
	Độ bền	○	Δ	●
	Độ bền dẻo	●	○	Δ
	Độ dẫn nhiệt	●	Δ	x
	Khả năng gia công	○	○	Δ
	Từ tính	x	●	●
	Khả năng hóa cứng	Hóa cứng gia công	Hóa cứng không tôi ủ	Hóa cứng tôi ủ
	Khả năng hàn	○	Δ	x



Thành phần		Cấu tạo cơ bản		
		Loại Austenite	Loại Ferrite	Loại Martensite
Tính chất vật lý	Cấu tạo mạng tinh thể	Lập phương tâm mặt (FCC)	Lập phương tâm khối (BCC)	Lập phương tâm khối (BCC)
	Độ dẫn nhiệt	$\Delta$	$\Delta$	$\circ$
	Độ giòn 475°C	x	●	●
	Độ giòn $\delta$	●	$\Delta$	x
	Độ giòn ở nhiệt độ cao	x	●	$\circ$

\* Trình tự ưu tiên: ● > ○ > Δ > x

**Biểu đồ 1-4-2. Mối tương quan giữa tốc độ ăn mòn và hàm lượng Crôm của thép Fe-Cr**



## 1-4-2 Tính chất vật lý

Tính chất vật lý của thép không gỉ tương tự nhau với dòng Austenite, Ferrite, Martensite, hay precipitation hardening... Tùy theo hàm lượng sẽ có sự chênh lệch của điểm ăn mòn, hệ số đàn hồi dù cùng seri nhưng độ dẫn nhiệt, nhiệt dung riêng, độ dẫn điện... có thể giống nhau hoặc chênh lệch nhỏ.

Type	Modun đàn hồi (Gpa)	CTE từ 0 <sup>0</sup> c đến:100 <sup>0</sup> c ( $\mu\text{m}/\text{m}.\text{0}^{\circ}\text{C}$ )	Độ dẫn nhiệt at 100 <sup>0</sup> c (W/m.K)	Nhiệt dung riêng (a) (J/kg.K)	Điện trở riêng ( $\text{n}\Omega.\text{m}$ )	Độ từ thẩm (b)	Nhiệt độ nóng chảy ( <sup>0</sup> c)
201	197	15.7	16.2	500	690	1.02	1400-1450
202		17.5	16.2	500	690	1.02	1400-1450
205	197			500			
301	193	17	16.2	500	720	1.02	1400-1420
302	193	17.2	16.2	500	720	1.02	1400-1420
302B	193	16.2	15.9	500	720	1.02	1375-1400
303	193	17.2	16.2	500	720	1.02	1400-1450
304	193	17.2	16.2	500	720	1.02	1400-1450
304L						1.02	1400-1450
304N	196			500	720	1.02	1400-1450
305	193	17.2	16.2	500	720	1.02	1400-1450
308	193	17.2	15.2	500	720		1400-1450
309	200	15	15.6	500	780	1.02	1400-1450
310	200	5.9	14.2	500	780	1.02	1400-1450
316	193	15.9	16.2	500	740	1.02	1375-1400
316L					740	1.02	1375-1400
316N	196			500		1.02	1375-1400
317	193	15.9	16.2	500	740	1.02	1375-1400
317L	200	16.5	14.4	500	790		1375-1400
321	193	16.6	16.1	500	720	1.02	1400-1425
329*					460	750	
347	193	16.6	16.1	500	730	1.02	1400-1425

CTE, Hệ số giãn nở nhiệt. (a) tại 0<sup>0</sup>c đến 100<sup>0</sup>c. (b) Giá trị gần đúng

Type	Modun đàn hồi (Gpa)	CTE từ 0°C đến:100°C ( $\mu\text{m/m.}^\circ\text{C}$ )	Độ dẫn nhiệt at 100°C (W/m.K)	Nhiệt dung riêng (a) (J/kg.K)	Điện trở riêng ( $\text{n}\Omega.\text{m}$ )	Độ từ thẩm (b)	Nhiệt độ nóng chảy (°C)
405	200	10.8	27	460	600		1480-1530
409		11.7					1480-1530
410	200	9.9	24.9	460	570	700-1000	1480-1530
420	200	10.3	24.9	460	550		1450-1510
429	200	10.3	25.6	460	590		1450-1510
430	200	10.4	26.1	460	600	600-1100	1425-1510
434	200	10.4		460	600	600-1100	1425-1510
436	200	9.3	23.9	460	600	600-1100	1425-1510
439	200	10.4	24.2	460	630		
440A	200	10.2	24.2	460	600		1370-1480
440C	200	10.2	24.2	460	600		1370-1480
444	200	10	26.8	420	620		
446	200	10.4	20.9	500	670	400-700	1425-1510
PH 13-8Mo	203	10.6	14	460	1020		1400-1440
15-5 PH	196	10.8	17.8	420	770	95	1400-1440
17-4 PH	196	10.8	18.3	460	800	95	1400-1440
17-7 PH	204	11	16.4	460	830		1400-1440

**\*Nguồn: Handbook**

**CTE, Hệ số giãn nở nhiệt. (a) tại 0°C đến 100°C. (b) Giá trị gần đúng**

Về khả năng hàn, thép loại Ferrite và Martensite rất kém so với loại thép Austenite. Chính là vì nếu gia nhiệt liên tục thép không gỉ loại Cr trong thời gian ngắn ở nhiệt độ trên 950°C thì hạt tinh thể bị thô rõ rệt nên tạo ra tính giòn ở nhiệt độ cao.

Về khả năng gia công thẩm mỹ: thép Austenite rất tốt nhưng vì có tính xơ cứng khi gia công cao hơn thép Ferrite nên khi gia công cán nguội quá mức sẽ xảy ra hiện tượng độ bền tăng nhờ phát sinh biến đổi Mactenxit tích lũy Strain và Martensite.

## 1-5. Ăn mòn thép không gỉ

### 1-5-1. Ăn mòn kim loại

Trong tự nhiên vật chất tồn tại ở trạng thái ổn định, Đối với kim loại thì chủ yếu tồn tại dưới dạng hợp chất và phần lớn là do kim loại phản ứng với môi trường xung quanh chứa chất xâm thực như lưu huỳnh hoặc ôxy, vv. Vì vậy mà các vật liệu kim loại đang được sử dụng trong công nghiệp cũng mang khuynh hướng trở về trạng thái ổn định của nó trong môi trường đó.

Ví dụ chúng ta quan sát hàng ngày sự gỉ sét của sắt có thể gọi là kết quả của quá trình trở về trạng thái ổn định nhất của sắt trong môi trường chứa nước và không khí. Phản ứng ăn mòn kim loại như thế này được quyết định bởi sự tiếp xúc trực tiếp giữa môi trường và kim loại cho nên sắt không bị gỉ sét bên trong môi trường chân không.

## Nguyên lý ăn mòn kim loại

Nguyên lý của quá trình ăn mòn kim loại là sự ion hóa của nguyên tử kim loại và tốc độ giải phóng ion của kim loại thể hiện khả năng kim loại đó có dễ bị ion hóa trong dung dịch hay không. Quá trình ion hóa này tạo ra các điện cực và tốc độ ion hóa phụ thuộc vào “điện thế điện cực”. Kim loại có khuynh hướng ion hóa lớn như nhôm cùng lúc giải phóng nhiều điện tử so với điện cực chuẩn quy định là ion Hydro ( $H^+$ ) nên có giá trị âm được phân loại thành cấp thấp. Hoặc kim loại có khuynh hướng ion hóa yếu như bạch kim thì mức độ giải phóng điện tử ít, điện thế điện cực có giá trị dương cao nên được phân thành kim loại quý.

Nếu ngâm kim loại trong dung dịch thì sẽ xuất hiện điện thế điện cực đặc trưng của kim loại đó. Nói chung, nếu ngâm kim loại có điện thế điện cực thấp cùng với kim loại có thế điện cực cao trong dung dịch điện phân và tiếp xúc với điện bên ngoài, sự chênh lệch điện thế điện cực làm xuất hiện dòng chảy điện tử (dòng điện) theo sự chênh lệch thế điện cực của hai kim loại đó. Lúc này, sẽ xuất hiện hiện tượng giải phóng ion kim loại ở phía có thế điện cực thấp [ $M \rightarrow M^+ + e^-$ ], đồng thời ở phía khác sẽ xảy ra phản ứng nhận điện tử được giải phóng và cuối cùng kim loại có thế điện cực thấp bị hòa tan.

Hiện tượng này cũng tồn tại trên cùng bề mặt kim loại. Dù trên cùng bề mặt kim loại nhưng do có khả năng phát sinh sự chênh lệch thế điện cực cục bộ tại vị trí khiếm khuyết, tạp chất, kích thước phân tử, sự sắp xếp của nguyên tử... Nếu nguồn điện cục bộ được hình thành thì sẽ xảy ra phản ứng ăn mòn.

### 1-5-2. Ảnh hưởng của môi trường đến sự ăn mòn

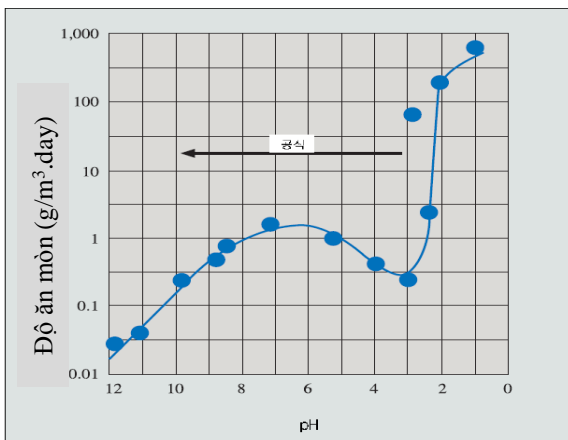
Hiện tượng ăn mòn theo kinh nghiệm trong cuộc sống hằng ngày gồm có gỉ trắng của kẽm, gỉ xanh củ đồng, gỉ đỏ củ sắt... Ngoài ra trong một vài môi trường quản lý hóa chất như nhà máy sản xuất hoặc xưởng hóa chất... một số nguyên liệu kim loại tiếp xúc với hóa chất nên xuất hiện hiện tượng ăn mòn rất nhanh. Hơn nữa, phản ứng này tăng tốc theo nhiệt độ, nồng độ và một vài điều kiện khác.

Hiện tượng ăn mòn khác cũng được nhìn thấy dù tồn tại ở môi trường có trạng thái không ổn định cũng như ở trạng thái ổn định nên cần phải chú ý cẩn thận.

### pH của dung dịch

pH của dung dịch có ảnh hưởng như thế nào đối với sự ăn mòn? Một số kim loại tồn tại ổn định còn một số kim loại thì xuất hiện thế điện cực chuẩn trong các môi trường có pH giống hoặc khác nhau. Như trường hợp của sắt xảy ra ăn mòn trong dung dịch pH tính khiết nhưng đối với Crôm xảy ra đặc tính ăn mòn chủ yếu trong dung dịch axit mạnh.

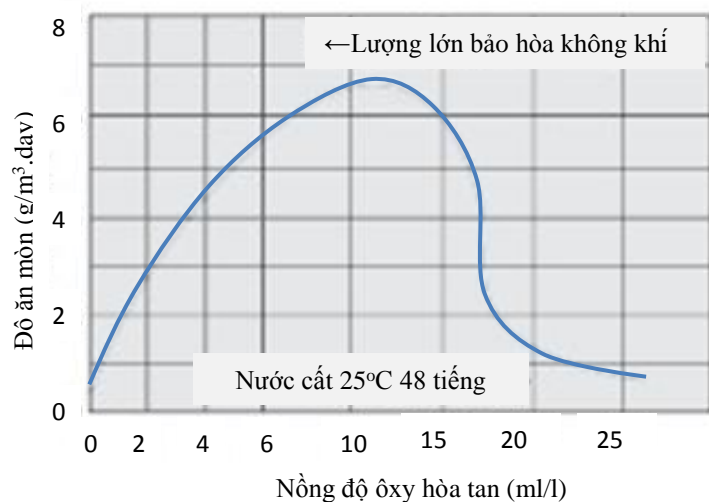
Biểu đồ bên dưới là dữ liệu ăn mòn theo pH thực nghiệm thu được khi ngâm thép không gỉ 18-8 trực tiếp trong dung dịch 90°C 4%. Nó cho thấy xuất hiện độ ăn mòn cao trong dung dịch axit mạnh và tương đối thấp trong dung dịch Alkali nhưng hiện tượng ăn mòn vẫn có thể xảy ra.



### Ảnh hưởng của oxy hòa tan

Oxy hòa tan trong dung dịch làm tăng độ pH của dung dịch, được xem như là chất oxy hóa đối với kim loại, sinh ra ion Hydroxyl ( $\text{OH}^-$ ) do phản ứng điện ly. Nó phản ứng với nguyên tử sắt và hình thành sắt hydroxit là nguyên nhân của gỉ sét, do đó ăn mòn được phát triển.

Biểu đồ bên dưới cho thấy ảnh hưởng của nồng độ ôxy hòa tan đối với sự ăn mòn của sắt thường. Ban đầu tốc độ ăn mòn tăng theo nồng độ ôxy nhưng nếu vượt qua nồng độ nhất định thì sự ăn mòn không tăng nữa. Hiện tượng này là do xuất hiện lớp màng oxit trên bề mặt kim loại và bao phủ chắc chắn, ngăn cản sự tiếp xúc giữa kim loại và nước. Trạng thái này của bề mặt được gọi là trạng thái thụ động và thép không gỉ là loại thép thể hiện rõ hiện tượng này.



## Ảnh hưởng của vận tốc dòng chảy

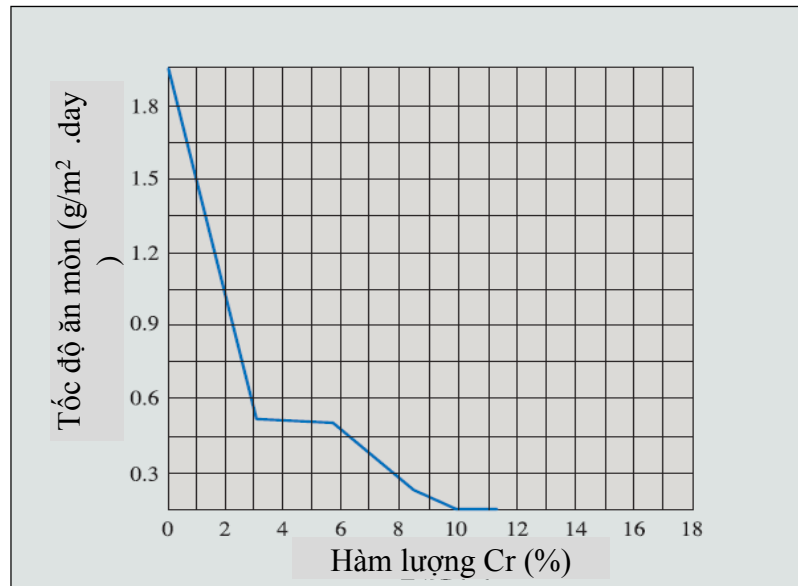
Trong môi trường nước chảy, do lượng ôxy đạt trên bề mặt kim loại tăng mạnh nên tốc độ ăn mòn cũng tăng theo vận tốc dòng chảy. Tuy nhiên, nếu vận tốc dòng chảy quá lớn thì ôxy trên bề mặt kim loại vượt mức và làm thụ động hóa kim loại nên tốc độ ăn mòn sẽ giảm.

### 1-5-3 Trạng thái thụ động của thép không gỉ

#### Vai trò của Cr trong thành phần hợp kim

Thí nghiệm cho thép thường vào dung dịch axit nitric, nếu tăng nồng độ của axit nitric thì tốc độ ăn mòn sẽ diễn ra nhanh nhưng khi đạt đến 65% thì tốc độ ăn mòn đột nhiên bị giảm xuống và sẽ thấy không bị tan chảy. Đây chính là nhờ axit nitric hình thành tính trơ trên bề mặt của sắt làm xảy ra hiện tượng này và lớp màng này được gọi là [lớp màng thụ động].

Cho thêm một ít Crôm vào trong thành phần của thép thường và quan sát hiện tượng tương tự, ta sẽ thấy nếu lượng Crôm đạt trên 12% (như biểu đồ) thì rõ ràng độ ăn mòn bị giảm xuống. Đó chính là nhờ vào hiệu quả lớp màng thụ động được hình thành nhờ Crôm và sản phẩm được tạo ra nhờ ứng dụng này đó chính là “thép không gỉ”.



## Lớp màng thụ động của thép không gỉ

Vì sao bề mặt thép không gỉ đẹp và cái gì duy trì khả năng chống ăn mòn? Bằng mắt thì không thể nhìn thấy nhưng trên bề mặt thép không gỉ hình thành lớp màng bảo vệ rất tinh xảo được gọi là lớp màng thụ động, vô cùng mỏng ở mức độ hàng chục Å và được hình thành từ crôm oxit. Lớp màng này như lớp kính và có khả năng duy trì cấu trúc linh động chính xác nên được gắn chắc vào kim loại gốc và tồn tại ổn định. Đồng thời, lớp màng này là sản phẩm của phản ứng với kim loại gốc nên dù có bị phá hủy một phần như do trầy xước... thì được tái hình thành ngay.

## Lớp màng thụ động bị phá hủy do ion clorua

Thép không gỉ hầu như không bị ăn mòn trong môi trường nước trung tính, nhưng nếu dung dịch chứa ion clorua ( $\text{Cl}^-$ ) thì sẽ bị phá hủy cục bộ và bộ phận này sẽ bị rỗ (pitting) hoặc trong môi trường xuất hiện ứng suất thì cũng làm xuất hiện hiện tượng ăn mòn vết nứt hay còn gọi là ăn mòn ứng suất (Stress corrosion crack).

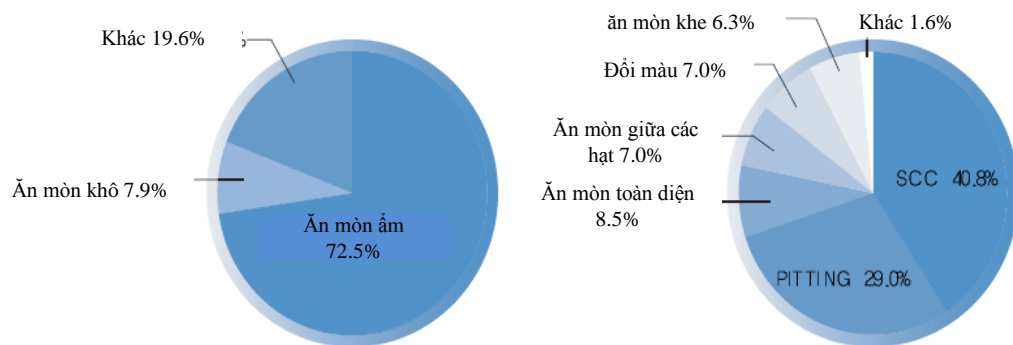
Ion  $\text{Cl}^-$  hoán đổi vị trí với nhóm hydroxyl ( $\text{OH}^-$ ) hoặc ôxy tại vị trí có chiều dày hoặc cấu trúc không đồng đều, hình thành quá trình clorua hóa tạo muối, do đó ăn mòn được bắt đầu từ vị trí lớp màng bị hòa tan cục bộ này.

## 1-5-4. Loại hình ăn mòn của thép không gỉ

Nhờ lớp màng thụ động trên bề mặt mà thép không gỉ có khả năng chống ăn mòn tốt trong nhiều môi trường. Tuy nhiên tùy theo môi trường nhất định mà khả năng bảo vệ của lớp màng thụ động bị suy giảm và cần phải chú ý do có một số loại hình ăn mòn.

## Hình thái ăn mòn của thép không gỉ

Hình thái ăn mòn thép không gỉ chủ yếu chia thành ăn mòn ẩm trong môi trường bình thường và ăn mòn khô phát sinh chủ yếu ở nhiệt độ cao như nitơ hóa, ôxy hóa, sulfua. Đối với ăn mòn ẩm thì được chia thành ăn mòn bề mặt và ăn mòn cục bộ. Thông thường thì thuộc nhóm ăn biên giới hạt, ăn mòn rỗ bề mặt, ăn mòn khe như chúng ta thường gọi, vv.



Tổng hợp hình thái phát sinh sự cố

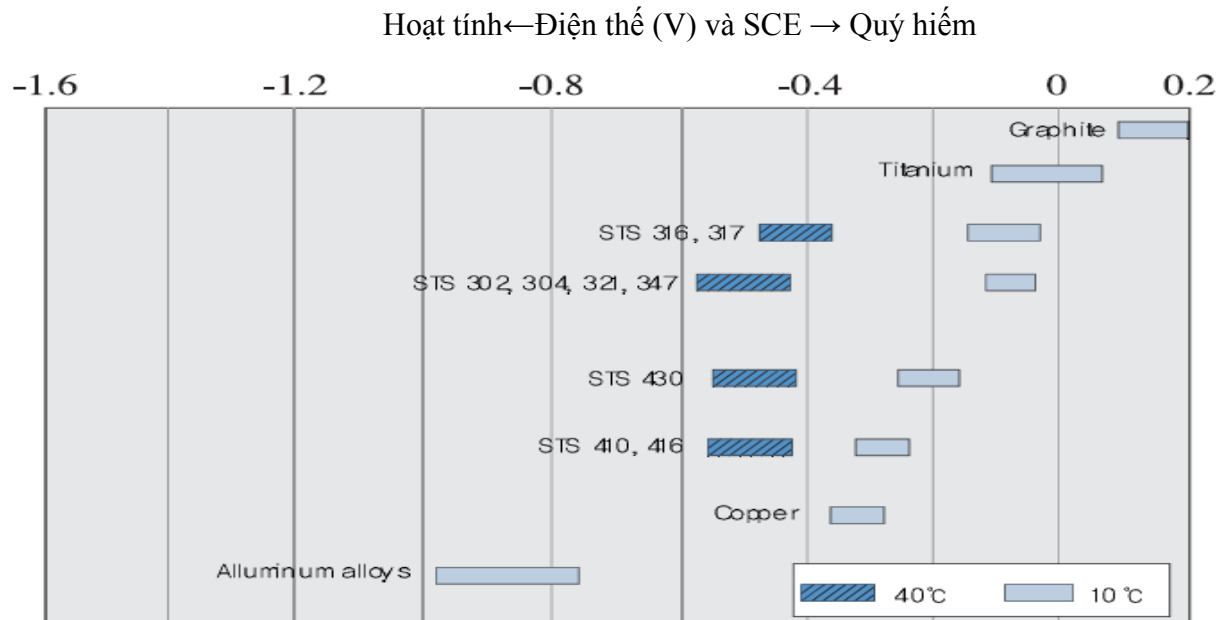
## Ăn mòn toàn diện

Ăn mòn toàn diện xảy ra khi đặt vào môi trường bất thường không thể thực hiện thụ động hóa bề mặt thép không gỉ và phát sinh trong dung dịch như axit sulfuric, axit muối, vv. Trong trường hợp này, do bề mặt bị ăn mòn đều nên có thể đo lường bằng sự suy giảm theo thời gian. Thông thường, việc dự đoán sẽ dễ dàng hơn so với ăn mòn cục bộ và việc xử lý cũng dễ dàng do đó sẽ biết trước được môi trường sử dụng chính xác. Vậy nên có thể ngăn ngừa trước vấn đề nếu chọn được vật liệu hoặc độ dày phù hợp.

## Ăn mòn Galvanic (Galvanic Corrosion)

Khi hai kim loại tiếp xúc với nhau hay trên cùng một kim loại đều có sự chênh lệch mang tính cục bộ, làm xuất hiện sự chênh lệch điện thế giữa hai vị trí, hình thành phản ứng oxy hóa khử do sự di chuyển của điện tử gây ra hiện tượng ăn mòn kim loại. Sự chênh lệch điện thế có thể xem là nguyên lý phát sinh ăn mòn của thép không gỉ. Theo đó, nếu quan sát chi tiết sự ăn mòn của tất cả thép không gỉ thì sẽ thấy nguyên lý cơ bản dựa theo lý thuyết ăn mòn Galvanic và nếu biết được điện thế điện cực chuẩn các kim loại thông qua luật Galvanic thì có thể dự đoán được hiện tượng phát sinh ăn mòn.

## Phân bố Galvenic trong môi trường nước biển



Theo như Bảng trên, kim loại có thế điện cực cao thì thuộc bên kim loại quý hiếm và phía tương đối thấp thì thuộc bên loại hoạt tính.



Về mặt hóa học, nếu một kim loại phổ biến kết hợp với một kim loại quý có tính tương đối thì sẽ gây ra ăn mòn nghiêm trọng hơn so với khi tồn tại một mình. Điều này sẽ làm phát sinh vấn đề vì khi có sự tiếp xúc của các kim loại không tương đồng, thì một kim loại thụ động sẽ ăn mòn thay thế kim loại hoạt động.

Do đó khi cho tiếp xúc kim loại không tương đồng, việc hiểu rõ và thiết kế nguyên liệu theo điện thế điện cực là rất quan trọng. Ví dụ, nếu mặt tiếp xúc của một kim loại quý lớn hơn mặt một kim loại hoạt động thì sẽ làm gia tăng tốc độ ăn mòn hơn khi ngược lại, do vậy nếu cho tiếp xúc kim loại không đồng dạng thì phải thiết kế sao cho diện tích kim loại hoạt động lớn hơn, kim loại thụ động nhỏ hơn hoặc lắp ở giữa một lớp cách điện để hạn chế phát sinh ăn mòn.

Hình bên dưới là trường hợp ăn mòn Galvanic hầu như có thể nhìn thấy xung quanh chúng ta



(1) Ăn mòn Galvanic do bột sắt của nắp lò hơi



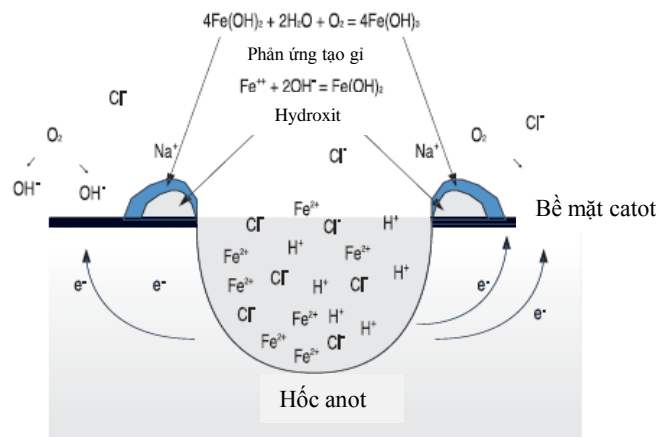
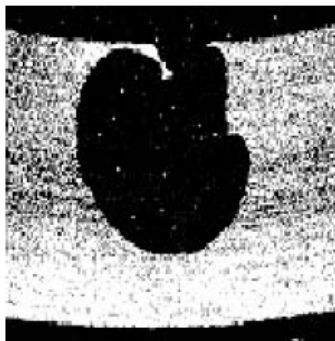
(2) Tổ chức tế vi mặt cắt ngang vết nứt ăn mòn do ứng suất của đường ống nước nóng trong nhà máy

## Ăn mòn rỗ bề mặt (Pitting Corrosion)

Ăn mòn rỗ xảy ra khi cho thép không gỉ vào môi trường tồn tại ion clorua ( $\text{Cl}^-$ ) nồng độ cao có thể làm phá hủy lớp màng thụ động cục bộ và tại vị trí đó kim loại bị hòa tan đầu tiên.

Đặc điểm của loại ăn mòn dễ phát sinh hiện ăn mòn này ban đầu xảy ra rất chậm, nhưng sau khi xuất hiện các vết rỗ ban đầu thì tốc độ ăn mòn sẽ xảy ra rất nhanh, bởi vì lúc này xảy ra hiện tượng ăn mòn điện hóa trong đó rỗ đóng vai trò là cực dương, còn bề mặt là cực âm. Lúc này sự ăn mòn lan rộng, xuyên suốt bên trong lòng của rỗ. Chính vì vậy mà khi phát hiện một vị trí ăn mòn rỗ, thì miệng của vết rỗ thường rất nhỏ nhưng bên trong thì diện tích bị ăn mòn cực đại. Do vậy, dù bên ngoài có tồn tại khiếm khuyết nhỏ nhưng vì có thể bị đứt trong vài ngày nên phải tu sửa ngay. (tham khảo hình ảnh)

### Hình dạng mặt cắt vị trí ăn mòn Piting điển hình



Phản ứng cực dương (bên trong rỗ):  $\text{M} \rightarrow \text{M} + \text{e}^-$

Phản ứng cực âm (bề mặt):  $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$

### Cơ chế phát sinh ăn mòn rỗ bề mặt

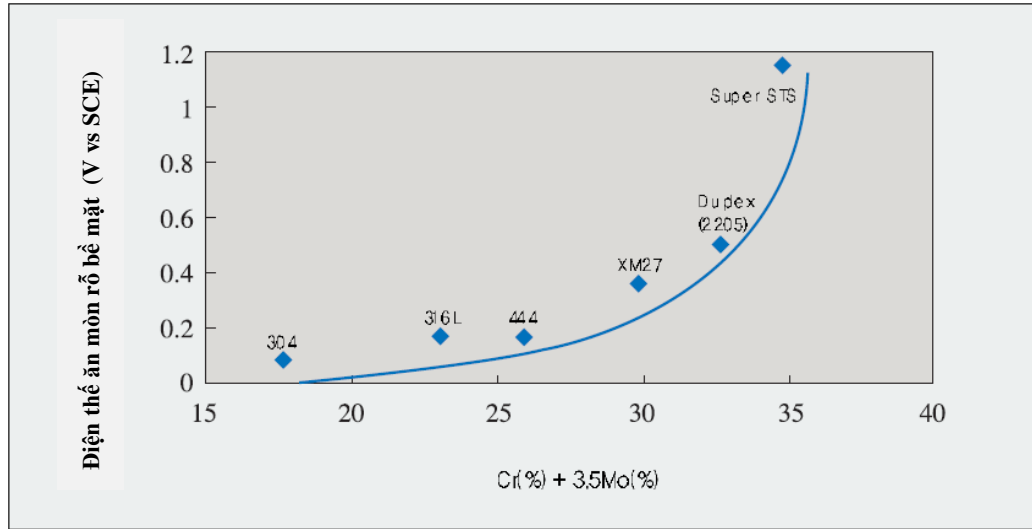
Phá hủy lớp màng thụ động  $\rightarrow$  hình thành lỗ ăn mòn  $\rightarrow$  phát sinh ứ đọng dung dịch bên trong pit  $\rightarrow$  thiếu oxy hòa tan  $\rightarrow$  quá nhiều ion dương  $\rightarrow$  hút nhiều ion clorua (để cân bằng điện tích)  $\rightarrow$  hình thành  $\text{HCl}$  ( $\text{M}^+\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MOH} + \text{H}^+\text{Cl}^-$ )  $\rightarrow$  đẩy nhanh tiến độ ăn mòn

### Những điều kiện ảnh hưởng tới sự phát sinh rỗ bề mặt và phương pháp ngăn ngừa

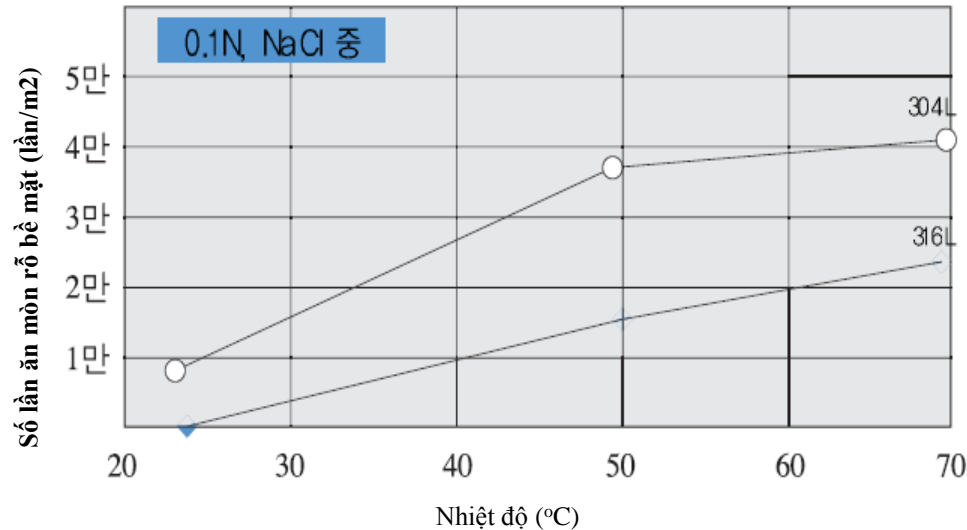
- (1) Phía có nồng độ  $\text{Cl}^-$  thấp thì có lợi
- (2) Nhiệt độ càng thấp càng có lợi
- (3) Khi tồn tại oxy hòa tan hoặc chất oxy hóa ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) thì sẽ không có lợi
- (4) Độ pH thuộc phía bên có tính axit thì càng không có lợi
- (5) Khi sử dụng loại thép chứa nguyên tố tăng khả năng chống ăn mòn rỗ bên trong thì càng có lợi: như Mo, N, Cr, Ni, vv, 304 < 316 (L) < 317(L) < duplex < Super Austenitic
- (6) Yếu tố gây ra pitting càng thấp thì càng có lợi: Sulfide ( $\text{MnS}$ )  $\delta$ -phase;  $\sigma$ -phase

- (7) Nếu bề mặt là trạng thái vật liệu được xử lý trơn tru thì khả năng chống pitting càng tốt
- (8) Sự không có lợi tùy thuộc vào mức độ sót lại của dung dịch trong trường hợp có kẽ hở trên bề mặt

### Ảnh hưởng của Cr, Mo đến khả năng chống ăn mòn rỗ bề mặt



### Ảnh hưởng của nhiệt độ đến pitting

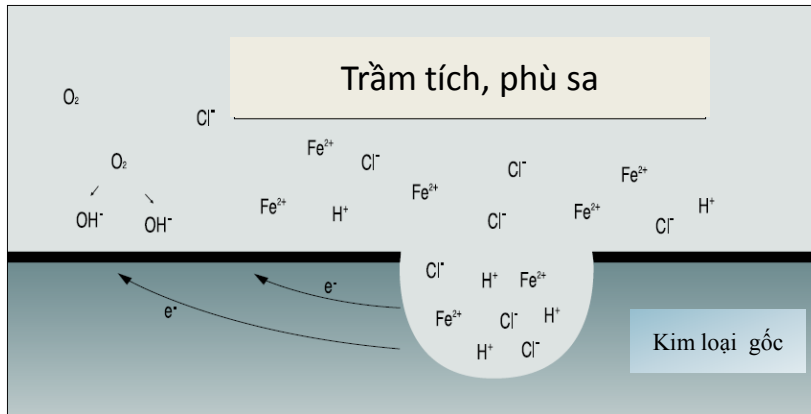


## Ăn mòn khe

Cơ cấu ăn mòn giống với ăn mòn rỗ bề mặt. Khi tạp chất bám lên trên bề mặt thép không gỉ hoặc khi cấu tạo xuất hiện khe hở thì sẽ xảy ra hiện tượng ăn mòn khe.

### Cơ cấu phát sinh ăn mòn

Hình thành khe hở → phát sinh ứng động dung dịch bên trong phần khe hở → bên trong phần khe hở thiếu oxy hòa tan → quá nhiều ion dương → thu hút ion clorua (để cân bằng điện tích) → hình thành HCl → Gia tăng tiến độ ăn mòn (nguyên lý giống với ăn mòn rỗ bề mặt)



### Đặc tính phát sinh ăn mòn khe

- Phát sinh nhiều trong trường hợp tạo khe hở hoặc trong môi trường có cặn: các mặt bích, các joăng, đệm, mối ghép đinh tán...
- Phát sinh khi tiếp xúc với môi trường clorua
- Ban đầu phát sinh ăn mòn mất nhiều thời gian nhưng nếu phát sinh xong thì tốc độ ăn mòn tăng nhanh.
- Vì khó quan sát bằng mắt thường nên chỉ có thể phát hiện sau một thời gian tương đối

### Phương pháp ngăn ngừa ăn mòn khe

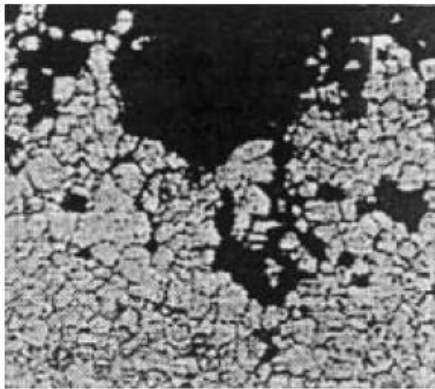
- Cải tiến môi trường: Loại bỏ môi trường clorua
- Sử dụng hợp kim chống ăn mòn: Hợp kim Mo cao, N, Cr
- Thiết kế sao cho không xuất hiện khe hở: Thiết kế với cấu tạo loại bỏ hoàn toàn và không ứ đọng dung dịch bằng cách hàn hơn là xiết Rivet, Bolt.
- Bồi sung bằng vật bồi sung khi phát sinh khe hở

## Ăn mòn biên giới hạt

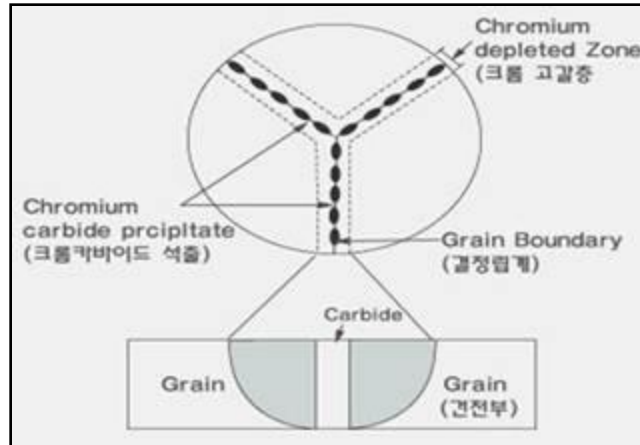
Ăn mòn biên giới hạt là loại ăn mòn cục bộ diễn ra theo ranh giới giữa các hạt tinh thể, loại ăn mòn này diễn ra sâu bên trong và các hạt tinh thể bị rơi rớt. Phát sinh chủ yếu khi tiếp xúc với nhiệt độ cao, quá trình xử lý nhiệt không phù hợp, bộ phận ảnh hưởng nhiệt khi gia công hàn.

Crôm có đặc tính dễ kết hợp với cacbon nên nếu gia nhiệt ở nhiệt độ cao thì dễ dàng kết hợp và hình thành crôm cacbit ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ). Chất này toàn bộ được kết tủa tại ranh giới giữa các hạt tinh thể và thu hút crôm ở xung quanh nơi crôm cacbit hình thành nên làm tồn tại tầng thiếu crôm. Phần này bị ăn mòn trước tiên do mất khả năng chống ăn mòn.

Crôm cacbit này trở nên nhạy cảm với phần kết tủa và độ nhạy cảm này duy trì trong khoảng từ  $550^{\circ}\text{C} \sim 800^{\circ}\text{C}$  nhưng sau khi duy trì ở nhiệt độ cao hơn thì sẽ bị phát sinh khi từ từ thông qua khu vực nhiệt độ này. Tuy nhiên, trường hợp thép Ferrite có đặc tính phát sinh khác với Austenite nếu làm lạnh nhanh ở nhiệt độ  $900^{\circ}\text{C}$ .



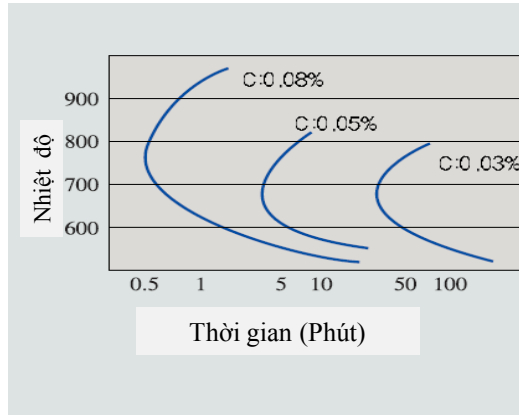
Ví dụ phát sinh ăn mòn giữa các hạt



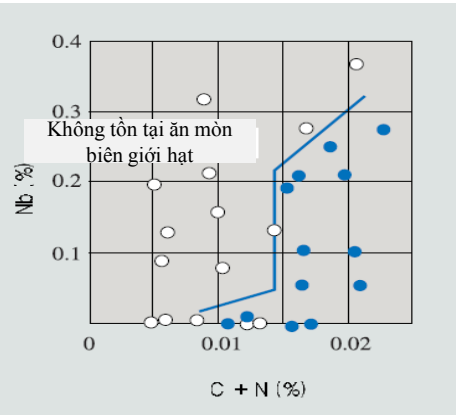
## Phương pháp ngăn ngừa phát sinh ăn mòn

Phương pháp tốt nhất là phương pháp thực hiện xử lý nhiệt bằng ủ kết tinh lại tại khoảng  $1050 \sim 1150^{\circ}\text{C}$  đối với thép không gỉ Austenite. Thực tế, tại POSCO đã thực hiện xử lý nhiệt bằng cách ủ kết tinh lại như thế này cho toàn sản phẩm khi sản xuất và xuất đi. Nếu công ty khách hàng dùng để hàn thì phải thực hiện xử lý ủ kết tinh lại cho mỗi hàn để tăng khả năng chống ăn mòn nhưng vì sau khi hàn tại hiện trường thì việc tiến hành xử lý nhiệt như thế rất khó khăn, vậy nên việc lựa chọn chủng loại thép có hàm lượng cacbon thấp (L Grade: ví dụ như 304 L, 3016L) hoặc chọn loại thép có hàm lượng cacbon ổn định, có thêm thành phần Ti hoặc Nb (STS 321, 347, vv) thì sẽ tốt, đồng thời nếu làm nguội nhanh sau khi hàn cũng sẽ tốt. Hơn nữa, nếu tiến hành mài mỗi hàn sau khi hàn và xử lý nitrat hóa cũng sẽ tốt.

- Hoạt động kết tủa crôm cacbua theo nhiệt độ-thời gian của thép 304



- Ảnh hưởng của C, N, Nb tới ăn mòn giữa các hạt của thép 19Cr2Mo

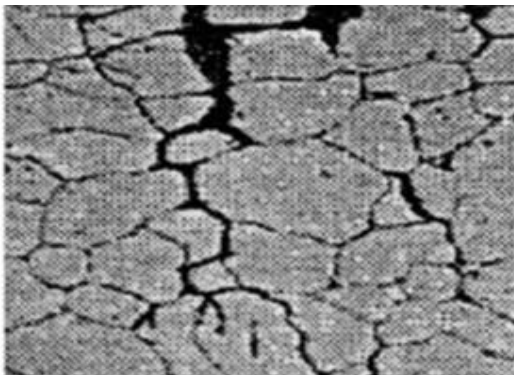


## Ăn mòn vết nứt ứng suất (Stress corrosion cracking)

Mỗi loại kim loại có những môi trường điển hình làm nhạy cảm với ăn mòn, ứng suất tác động lên kim loại đồng thời với ăn mòn thì cả hai được khuếch đại và xảy ra nhanh chóng. Hiện tượng ăn mòn này là hiện tượng đặc thù của thép Austenite. Ứng suất kéo chủ yếu phát sinh theo hướng 90° vết nứt lan truyền xung quanh các hạt không theo một hướng cụ thể xác định.

Môi trường ăn mòn ứng suất đa phần chứa ion clorua nhưng thỉnh thoảng cũng xảy ra dù trong môi trường khác như chứa axit Florua, nước có nhiệt độ cao- áp suất cao, Alkali nồng độ cao - nhiệt độ cao, ... Vòng tròn ứng suất tác động là nguyên nhân của ứng suất do mài bề mặt cứng như máy mài, ứng suất nhiệt khi hàn hoặc tổn nguyên liệu khi vận hành, vv.

Hiện tượng ăn mòn này xảy ra rất nhanh nên sự phá hủy phụ tùng có thể xảy ra trong 2 ~ 3 ngày hoặc trong vài giờ. Nếu trong môi trường sử dụng nguyên liệu Austenite có chứa hàm lượng clo cao (cấu trúc mác vòm hồ bơi, vv) thì phải chú ý loại ăn mòn này vì rất nguy hiểm.



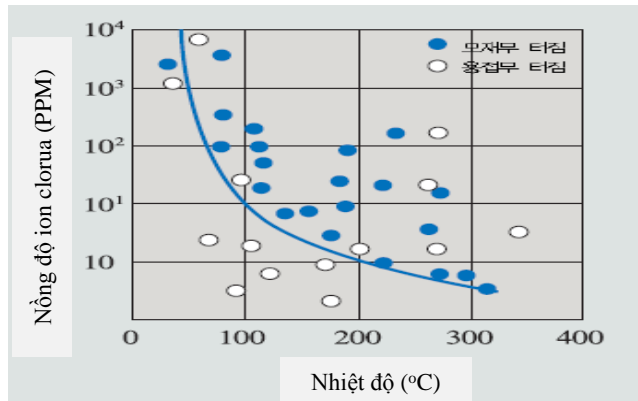
Cấu trúc mặt cắt của phụ tùng phát sinh SCC điển hình

## Phương pháp ngăn ngừa SCC

Yếu tố cần thiết của SCC là phải có đồng thời 3 tác động Susceptible alloy (hợp kim nhạy cảm), Corrosive environment (môi trường ăn mòn), Tensile stress (ứng suất kéo) nên nếu loại bỏ một trong ba yếu tố này thì có thể ngăn ngừa được.

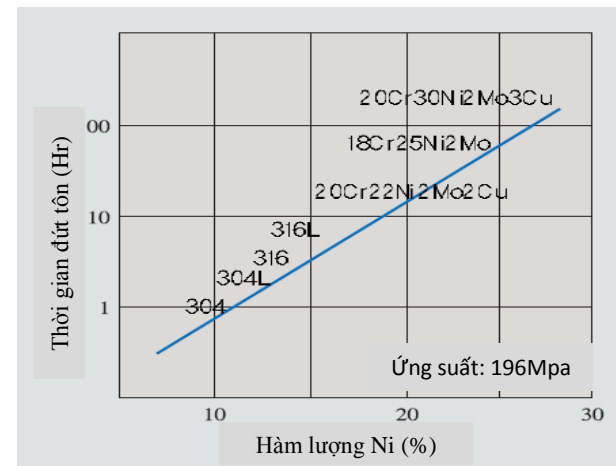
- (1) Giảm nhiệt độ sử dụng, nồng độ ion clorua
- (2) Loại bỏ chất oxy hóa, ô xy hòa tan
- (3) Loại bỏ tạp chất trên bề mặt (thường xuyên vệ sinh)
- (4) Tránh khe hở hoặc hình dạng tập trung ứng suất trong cấu trúc
- (5) Thực hiện xử lý nhiệt loại bỏ ứng suất sau khi hàn hoặc gia công (chủ yếu phát sinh gần mối hàn)
- (6) Xem có áp suất nén khi xử lý phun bi hay không
- (7) Lựa chọn vật liệu phù hợp (thép Ferrite không phát sinh SCC nhưng sức bền thấp, vậy nên không cần quan tâm quá và nếu thêm vào thành phần Mo thì sẽ là loại thép được cải tiến có khả năng chống Pitting, nhưng thép Austenite loại Ni cao thì có lợi hơn. Gần đây, loại thép Duplex đồng thời được cải tiến khả năng chống ăn mòn, khả năng SCC với sức bền đang được phát triển và sử dụng.

Khuyến hướng phát sinh SCC từng chủng loại thép



- Đường cong là đường phát sinh SCC của kim loại gốc
- Là trường hợp của loại 18Cr-Ni và sự chênh lệch so rất lớn với kim loại gốc nên dễ dàng phát sinh crack.

So sánh khả năng chống SCC của dòng Austenite

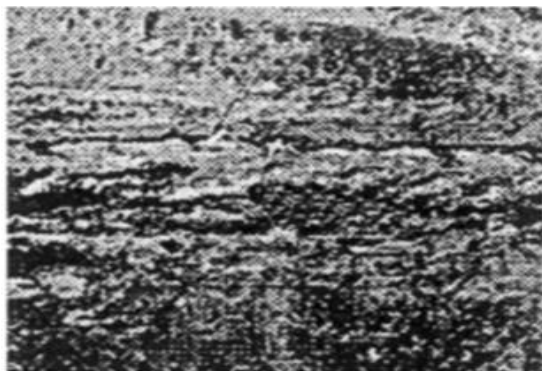


## Ăn mòn vết nứt mỏi (Corrosion Fatigue Cracking)

Tải trọng tác động lên vật liệu thay đổi theo chu kỳ thì sẽ xuất hiện sự phá hủy dù ứng suất thấp hơn nhiều so với độ bền của vật liệu. Trong môi trường không khí có chứa yếu tố ăn mòn nếu nhận tải trọng theo chu kỳ và cho dù tải thấp hơn thì sự phá hủy cũng có thể xảy ra trong thời gian ngắn, Hiện tượng này gọi là ăn mòn mỏi.

Đặc điểm của mỏi là hình thành vết nứt phân nhánh ở tất cả các hướng của bề mặt, vết đứt có dạng đường sọc hoặc giống như hình dạng bãi cát biển. Mỏi thường xuất hiện nhiều khi suất kéo theo hướng 90°, ăn mòn mỏi có thể xuất hiện trong tất cả các môi trường làm việc nhưng tốc độ ăn mòn là khác nhau tùy theo điều kiện của mỗi loại. Và khả năng phát sinh mạnh khi trên bề mặt khi có vết khía nhiều.





### Phương pháp ngăn ngừa ăn mòn do môi

Tạo ra ứng suất nén lên trên bề mặt vật liệu bằng xử lý phun bi thép hoặc thực hiện xử lý nhiệt để có thể loại bỏ ứng suất dư sau khi hàn, độ giãn dài càng cao thì khả năng chống ăn mòn do môi càng cao. Do đó, nếu chọn vật liệu thép có độ giãn dài cao như thép Duplex thì tốt.

### Ăn mòn do nước biển

Khi sử dụng thép không gỉ trong nước biển thì có thể thấy được đặc tính ăn mòn nhanh hơn nhiều so với môi trường bình thường. Vì hệ số gây ăn mòn trong môi trường nước biển bao gồm khoảng 3.4% muối và rất dễ ăn mòn cục bộ như ăn mòn khe, ăn mòn rỗ bề mặt (pitting).

### Thành phần nước biển

Thành Phần	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{NaCl}$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{KBr}$	$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Hàm lượng (g/l)	1.54	11.8	24.53	4.09	0.1	0.017

Nước biển là môi trường dễ hình thành hiện tượng ăn mòn Galvanic do chất kết tủa, thực vật biển..., ăn mòn khe, ăn mòn rỗ bề mặt do nồng độ ion Cl trong dung dịch cao trở thành vấn đề rắc rối nhất, Đối mòn toàn diện thép không gỉ thường ít hơn thép thường nên ăn mòn toàn diện không có phải là vấn đề lớn. Thế nhưng, xuất hiện vấn đề lớn là do ăn mòn mài mòn do chất rắn lơ lửng trong nước biển.

### Ảnh hưởng của môi trường nước biển đến ăn mòn rỗ bề mặt

Nồng độ ion Cl: nồng độ ion Cl càng cao thì Pitting càng tăng

Ôxy hòa tan: khi ôxy hòa tan dưới 5ppb thì khó phát sinh ăn mòn rỗ bề mặt nhưng ở mức 40 ~ 600 ppb thì ăn mòn rỗ bề mặt tăng.

Nhiệt độ: Nhiệt độ càng cao thì thế điện cực ăn mòn rỗ bề mặt càng dễ di chuyển sang phía Active và khi dưới 20°C thì bất ngờ là khó phát sinh ăn mòn rỗ bề mặt.



Vận tốc dòng chảy: Vận tốc dòng chảy càng nhanh thì càng không phát sinh ăn mòn rỗ bề mặt (khó tích hợp thành phân muối) và khi vận tốc dòng chảy dưới 1.5 ~ 1.8 mm/s thì dễ dàng phát sinh ăn mòn rỗ bề mặt.

### Phương pháp ngăn ngừa ăn mòn nước biển

Chọn vật liệu thép sử dụng trong nước biển: Duplex, siêu Austenite

Thiết kế sao cho không bị ứ đọng nước biển và làm cho vận tốc dòng chảy nhanh nhất có thể

Thường xuyên loại bỏ tạp chất

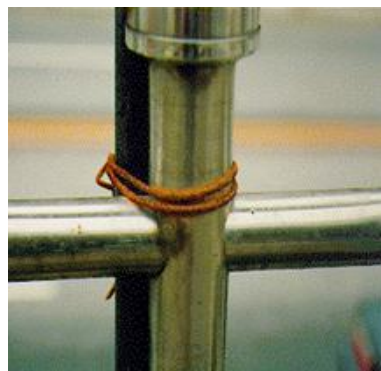
Trong trường hợp thiết bị ngưng hoạt động thì thực hiện rửa bằng nước ngọt

### Ăn mòn do khí quyển

Nhân tố gây ăn mòn do khí quyển được phát sinh bởi các hạt có tính ăn mòn trong bầu khí quyển lắng tụ trên tấm thép không gỉ như lưu huỳnh, nitơ, clorua, cacbon, vv... và dễ phát sinh trong khu vực khu công nghiệp bị ô nhiễm nặng.



Chất ô nhiễm bị tích tụ trên băng hiệu ven đường



Ăn mòn khí quyển khi hai kim loại khác nhau tiếp xúc nhau.

### Các dạng ăn mòn do khí quyển

Pitting do tiếp xúc với Chất kết tủa

Pitting do nước bị đọng hoặc ở phần khó tẩy rửa

Ăn mòn khe ở phần khe hở

### Phương pháp ngăn ngừa

Vệ sinh định kỳ

Chọn vật liệu phù hợp với môi trường

Xử lý bề mặt vật liệu: bề mặt càng mịn màng càng ít bị ăn mòn

Trường hợp ăn mòn do khí quyển theo từng môi trường sử dụng

Thời gian tiếp xúc (năm)	Xử lý bề mặt	Địa điểm	Chiều sâu rỗ tối đa					
			17Cr		18Cr-10Ni		17Cr-12Ni-2.5Mo	
			Tiếp xúc Tẩy rửa	Che chắn Không tẩy rửa	Tiếp xúc Tẩy rửa	Che chắn Không tẩy rửa	Tiếp xúc Tẩy rửa	Che chắn Không tẩy rửa
23	Loại bỏ lớp oxit bằng cán nguội và ủ lại	Duyên hải	-	-	100	160	50	100
		Thành thị				200		60
		Nông thôn				30		15
21	Đánh nhám	Duyên hải			45	150	50	80
		Thành thị	50	250	30	155	10	40
		Nông thôn	30	85	20	35	10	15
		Khu công nghiệp			40	410	20	530

Ăn mòn do vi sinh vật (Microbial Corrosion, Microbiologically Influenced Corrosion)

Ăn mòn do vi sinh vật là ăn mòn gây ra bởi phân nhóm vi khuẩn, vi trùng ... cư trú trên bề mặt kim loại tạo thành khe hở trên bề mặt kim loại hoặc làm thay đổi đặc tính của bề mặt và gây ra ăn mòn kim loại.

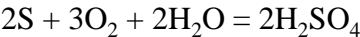
Cơ chế phát sinh ăn mòn MIC

Sulfate Reduction Bacteria; Vi khuẩn Sunphat

SBS là vi khuẩn có tính kỵ khí, khử sunphat thành muối sunphit và gây ảnh hưởng tới phản ứng cực dương và cực âm phát sinh trên bề mặt sắt.

- Phản ứng cực dương:  $8H_2O = 8H^+ + 8(OH)^-, 4Fe + 8H^+ = 4Fe^{2+} + 8H$
- Phản ứng cực âm:  $H_2SO_4 + 8H = H_2S + 4H_2O$
- Sản phẩm ăn mòn :  $Fe^{2+} + H_2S = FeS + 2H^+, 3Fe^{2+} + 6(OH)^- = 3Fe(OH)_2$

Làm oxy hóa hợp chất có chứa Sulfur-Oxidizing Bacteria Sulfur hoặc sulfur và tạo thành axit sulfuric



Hoạt động nhiều trong môi trường pH thấp và làm tăng nồng độ axit sunfuric trong khu vực cục bộ của kim loại đang tiếp xúc với môi trường theo như phản ứng trên , do đó gián tiếp tham gia vào ăn mòn.

### **Yếu tố ảnh hưởng MIC**

Nhiệt độ: Nhạy nhất trong khoảng 10 ~ 50°C

Vận tốc dòng chảy: MIC phát sinh khi vi sinh vật hình thành lớp màng trên bề mặt kim loại nên nếu vận tốc dòng chảy càng lớn thì sẽ giảm thiểu được khả năng hình thành lớp màng vi sinh vật.

pH: Phạm vi của pH hoạt động khác nhau tùy theo chủng loại vi sinh vật

Độ sạch của nước: Càng nhiều chất tích tụ thì càng phát sinh nhiều MIC

### **Phương pháp phân biệt MIC**

Phân tích sản phẩm ăn mòn: Tồn tại sản phẩm ăn mòn Black sulfide, chủ yếu là FeS

Phân tích bề mặt ăn mòn: Có tồn tại hợp chất Fe-, Mn-, tồn tại nhiều Cl, S, P Bacterial slime (Exopolymer) hay không

### **Phương pháp ngăn ngừa MIC**



Phương pháp vật lý: Loại bỏ lớp màng vi sinh vật trên bề mặt, vật lắng, Scale, vv

Phương pháp hóa học: Loại bỏ lớp màng vi sinh vật, sản phẩm ăn mòn bằng phương pháp hóa học

Xử lý Biocide: Loại bỏ bằng thuốc xác khuẩn

## **Ăn mòn do thổ nhưỡng**

### **\* Nhân tố gây ra ăn mòn thổ nhưỡng**

Nhân tố ăn mòn bên trong thổ nhưỡng: Yếu tố vật lý học, hóa học, sinh học

Thành phần nước bên trong thổ nhưỡng

### **\* Yếu tố ảnh hưởng đến ăn mòn do thổ nhưỡng**

Độ dẫn điện: Nếu thổ nhưỡng có độ dẫn điện lớn thì khả năng ăn mòn càng lớn

Ảnh hưởng của clo: Cl-, pH

Ôxy: Nơi có lượng ôxy nhiều là cực âm, nơi có lượng ôxy ít là cực dương

(ví dụ): Phần trên của pipe bị chôn vùi có lượng ôxy nhiều nên trở thành cực âm, phần dưới lượng ôxy tương đối ít nên là cực dương nên phần dưới của pipe có nhiều đoạn bị ăn mòn trước.

### **\* Phương pháp ngăn ngừa ăn mòn thổ nhưỡng**

Cần chọn vật liệu phù hợp sau khi phân tích kỹ đối với phần đất trước khi chôn lấp

Phương pháp phủ bề mặt: Metallic coating, Cement mortar

Thêm vào thành phần hóa chất: làm trung tính thổ nhưỡng

Cải tiến xử lý thoát nước

Thay đổi thổ nhưỡng

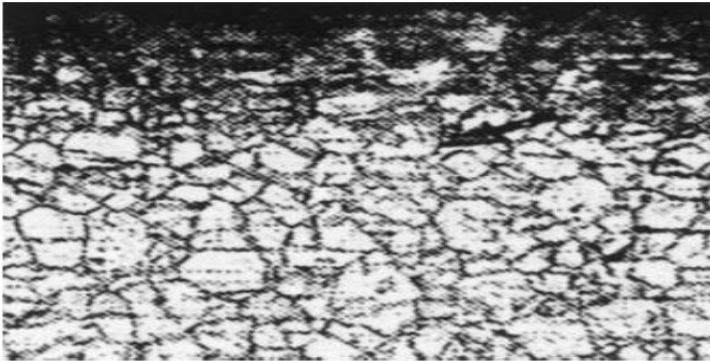
1-5-5. Thép không gỉ bị ăn mòn do nhiệt độ cao

Sự ăn mòn do nhiệt độ cao của thép không gỉ phát sinh chủ yếu ở lò hơi, thiết bị trao đổi nhiệt, ống khói... Trường hợp ăn mòn do nhiệt độ cao tiêu biểu được chia ra thành ăn mòn do phản ứng giữa kim loại với khí nhiệt độ cao và ăn mòn do dung dịch nước ở nhiệt độ và áp suất cao. Ở đây ăn mòn do dung dịch nhiệt độ và áp suất cao bị ảnh hưởng bởi phản ứng điện hóa và là nguyên lý tương tự với ion ăn mòn các loại thép thường đã được miêu tả ở trang trước. Ăn mòn do phản ứng giữa kim loại với khí ở nhiệt độ cao là ăn mòn gây ra bởi muối than và hơi nước khi nhiệt luyện nguyên liệu, vv.

Tùy theo phương pháp nhiệt luyện và bản chất của kim loại hình thành các phân tử thể rắn, lỏng, khí có thể ngưng tụ.... Trong số đó, những tạp chất nào đó sẽ bị tích tụ trên bề mặt kim loại, làm giảm hiệu quả của thiết bị trao đổi nhiệt, đồng thời làm tăng áp suất của khí cũng như làm phát sinh ăn mòn nghiêm trọng tùy theo từng trường hợp.

Hình bên dưới là hình ảnh xuất hiện trong trường hợp ăn mòn của lò đốt nhỏ. Ở phần xuất hiện khí thải thuộc khu vực lò đốt nhiệt độ cao, một lượng lớn bụi bị tích tụ và có thể xảy ra ăn mòn nghiêm trọng trong vòng mấy tháng hoạt động. Chủ yếu, ăn mòn như thế này là do tiếp xúc với nhiệt độ cao trong thời gian dài nên độ nhạy cảm xảy ra nghiêm trọng (hình bên dưới) và trong thành phần bụi có lượng lớn lưu huỳnh nên gây ra ăn mòn nghiêm trọng.

Cơ cấu bị nhạy cảm do tiếp xúc với nhiệt độ cao



Kết quả phân tích phân tích quang phổ muối than tan trong nước đối với từng nhiên liệu sử dụng

Nhiên liệu	H <sub>2</sub> O	SO <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Fe <sup>3+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Other
Dầu nặng	27.66	63.70	0.102	0.221	6.78	1.54
Than đá và LNG	43.35	29.08	0.157	0.379	2.33	24.7
Than đá	29.24	53.08	0.213	0.033	1.29	16.10

### \* Yếu tố ảnh hưởng của thành phần nguyên liệu chính

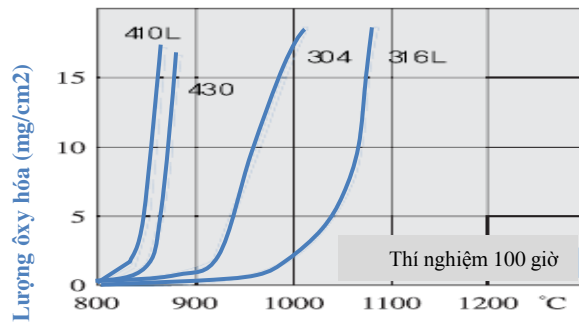
Sulfur: Khí đã oxy hóa ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ) tạo thành  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (axit sulfuric) và thông thường ở khu vực nhiệt độ thấp (dưới  $260^\circ\text{C}$ ) thì xảy ra ăn mòn toàn diện, ở khu vực nhiệt độ cao xảy ra ăn mòn cục bộ.

Chlorine: Khí  $\text{Cl}_2$  phản ứng với  $\text{H}_2\text{O}$  sẽ tạo thành  $\text{HCl}$  làm phát sinh ăn mòn cục bộ, rất nguy hiểm.

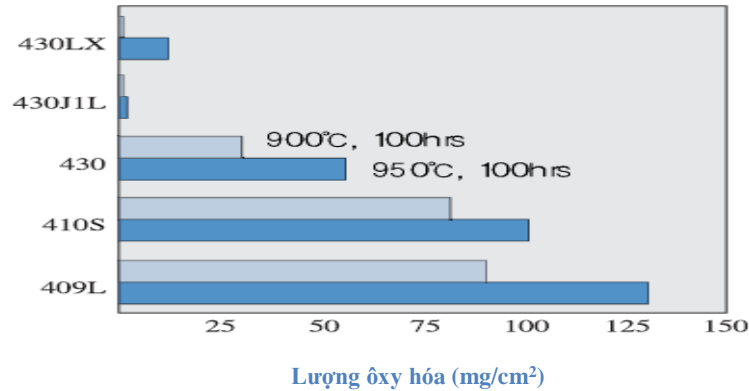
### \* Lựa chọn thép

Phải lựa chọn sử dụng nguyên liệu thích hợp với nhiệt độ và nhiên liệu như dưới môi trường nhiệt độ cao có chứa Sulfur, Cl thì thép 304 sẽ không phù hợp, loại thay thế phù hợp là thép 309S, 310S, 317. Tuy nhiên, trường hợp phản ứng đầy đủ điểm cần cân nhắc trong phần thiết kế thì loại thép 316L Grade cũng được phán đoán có khả năng sử dụng. Nhưng, ở nhiệt độ đủ cao trên  $900^\circ\text{C}$  thì cần thép siêu chịu nhiệt hoặc thép hợp kim Ni, vv. Do đó hãy lưu ý và cân nhắc dữ liệu tham khảo dưới đây.

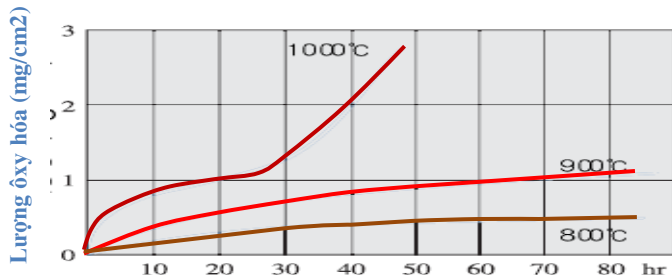
\* So sánh đặc tính oxy hóa liên tục ở nhiệt độ cao



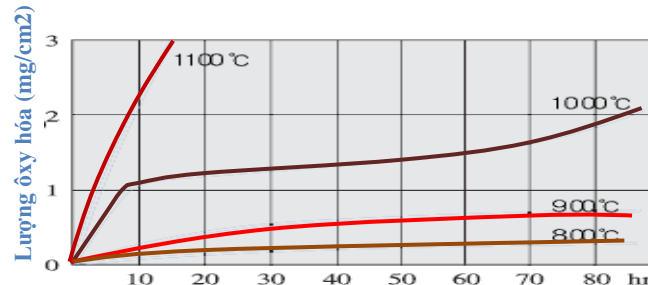
\* Nhiệt luyện liên tục thép Ferritic



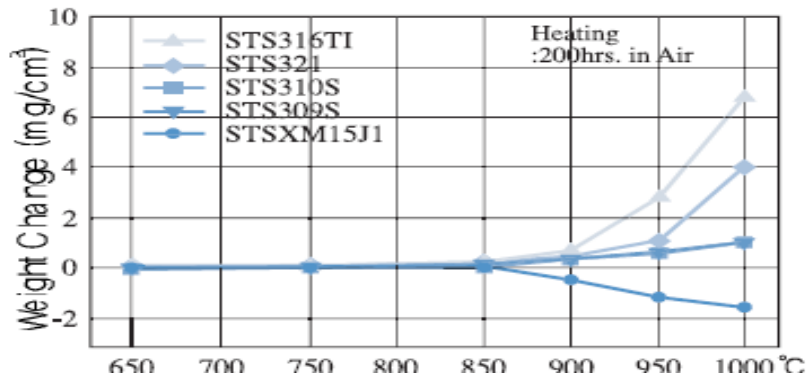
\* Nhiệt luyện liên tục thép 304



\* Nhiệt luyện liên tục thép 316

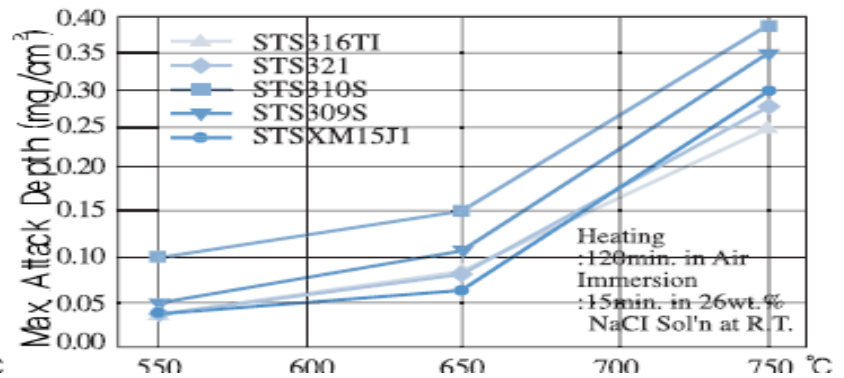


## Đường đẳng nhiệt 상와성

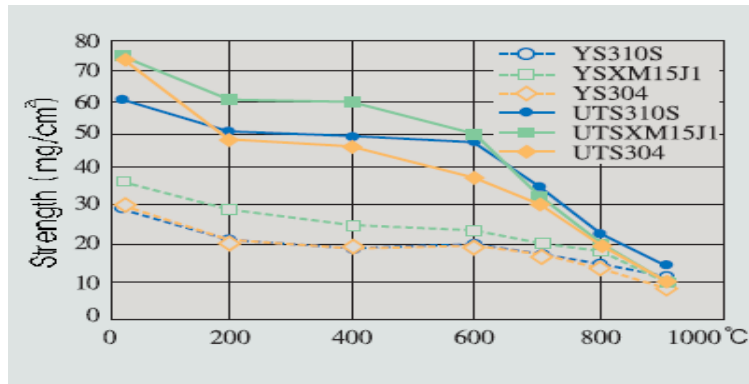


Đặc tính độ bền nhiệt (seri 300)

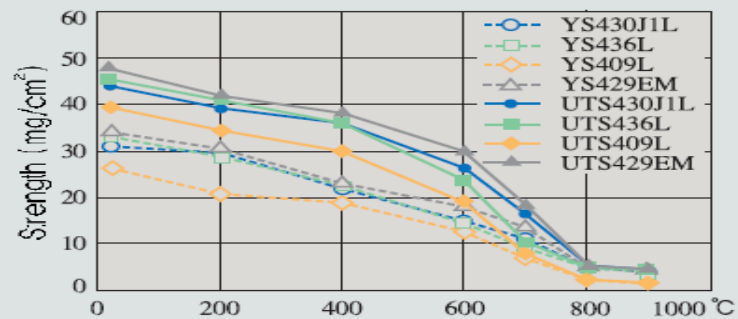
## Khả năng ăn mòn khu vực nhiệt độ cao



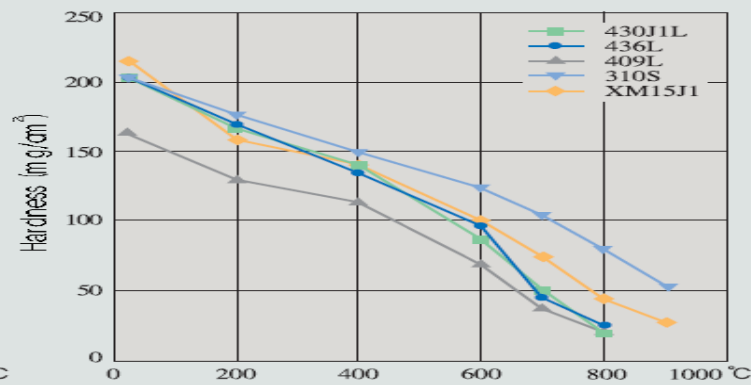
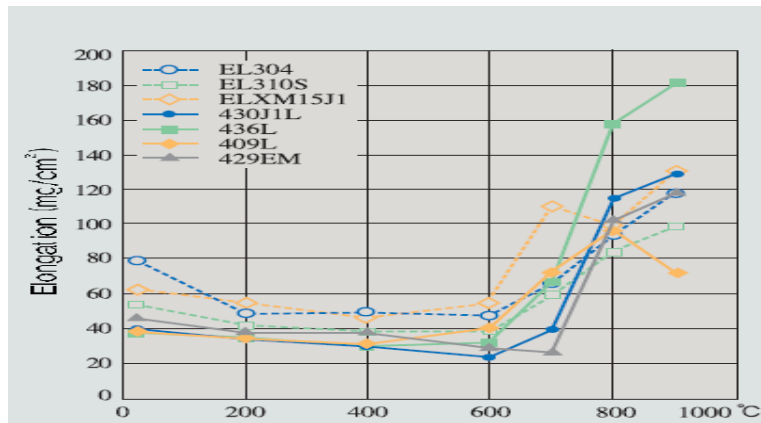
Đặc tính độ bền nhiệt (seri 400)



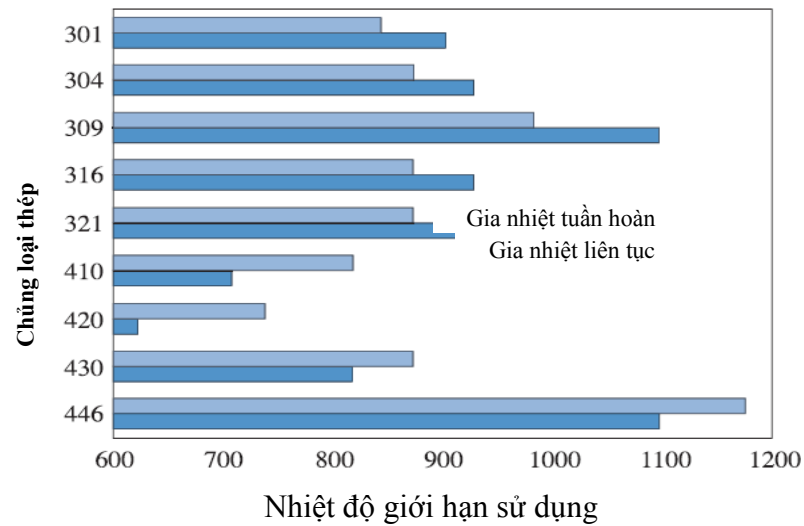
Độ giãn dài ở nhiệt độ cao



Đặc tính độ cứng ở nhiệt độ cao



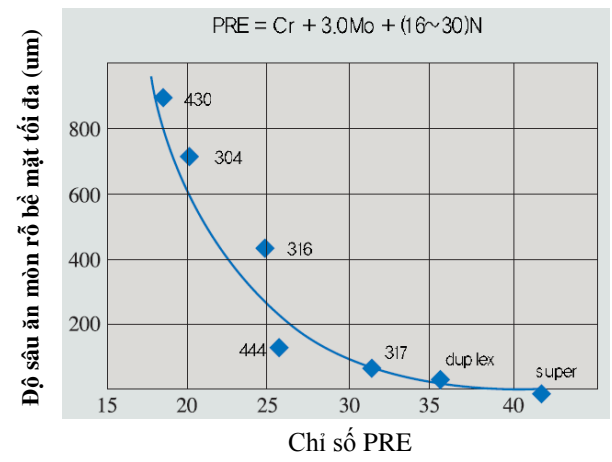
Nhiệt độ giới hạn sử dụng theo gia nhiệt liên tục và gia nhiệt lặp lại



1-5-6. Thép không gỉ siêu chống ăn mòn

Dựa vào ứng dụng khái niệm Maintenance Free (Không bảo dưỡng) và đáp ứng yêu cầu khắc khe nhất môi trường sử dụng khắc nhiệt, gần đây thép không gỉ siêu chống ăn mòn hầu như không phát sinh ăn mòn dù trong môi trường ăn mòn cao đang dần được phát triển. Chủ yếu là loại hợp kim cao và phần lớn có sự tham gia của Mo với N. Được khuyến khích sử dụng cho thiết bị hàng hải, thiết bị khử lưu huỳnh, nhà máy điện hạt nhân và trong lĩnh vực hóa chất.

Giá trị PRE (Pitting Resistance Equivalent) đánh giá khả năng kháng đối với Pitting trong những chỉ số đánh giá khả năng chống ăn mòn của thép không gỉ, nếu trên 30 thì nó thuộc loại này và đặc biệt nếu giá trị PRE trên 40 thì được gọi là thép không gỉ siêu việt (Super Stainless Steel).



\* So sánh đặc tính từng loại thép siêu chống ăn mòn

	Loại tiêu biểu	Thành phần chính	Cơ tính	Ghi chú
Duplex	SAF 2205 STS 329J3L	22Cr5Ni3Mo	YS 500 Mpa TS 700 Mpa	Sử dụng rộng rãi do giá tương đối thấp
Siêu Austenitic	254SMO	20Cr18Ni6Mo	YS 280 Mpa TS 600 Mpa	Giá cao và áp dụng dưới 550°C, giá trị PRE cao nhất
Siêu Ferritic	MONIT	29Cr4Mo	YS 500 Mpa TS 630 Mpa	Dễ dàng kết tủa hợp chất liên kim và chỉ sử dụng loại thép mỏng
Siêu Duplex	SAF2507 UR47N	25Cr7Ni4Mo	YS 650Mpa TS 840 Mpa	Được sử dụng dưới 300°C và khả năng chống SCC cao

Hướng dẫn vật liệu phù hợp cho từng loại môi trường ăn mòn

		Dịu		Ôn hòa		Khắc nghiệt		Rất khắc nghiệt		
	Clorit (ppm)	100	500	1000	50000	10000	30000	500000	100000	200000
Dịu	pH 6.5	316L					Siêu Duplex	Siêu Austenitic	Niken 625  Hợp kim Niken C276	
Ôn hòa	pH 4.5									
Khắc nghiệt	pH 2.0	317L				Duplex				
Rất khắc nghiệt	pH 1.0	317LN		Super Austenitic			Niken 625			