ThS. LÊ NGỌC TRUNG (CHỦ BIÊN)

GIÁO TRÌNH

ĂN MÒN VÀ BẢO VỆ KIM LOẠI

Đà Nẵng, tháng 9 - 2005
(Lưu hành nội bộ)

LỜI GIỚI THIỆU

Ăn mòn và bảo vệ kim loại là một ngành khoa học có liên quan đến nhiều lĩnh vực khác nhau: kim loại học, hoá lí, hoá phân tích, hoá polimer, hoá môi trường, hoá silicat .... Giáo trình được soạn thảo ngắn gọn, súc tích nhằm giúp cho giáo viên và sinh viên dễ đọc và nắm bắt được vấn đề một cách dễ dàng. Nhìn chung, các chương được thiết kế từ phần định tính, mô tả bao gồm nguyên lí và các tính chất nhiệt động đến phần định lượng bao gồm các phương pháp ngăn cản và các phương pháp kiểm tra. Đặc biệt, phần cuối cùng đề cập đến một số ứng dụng mang tính thực tế cao. Thật vậy, giáo trình này có thể cung cấp thông tin cho bạn đọc một số kiến thức mong muốn.

Một số kiến thức về điện hoá đã được trình bày khá chi tiết trong các chương 2, chương 3 và chương 4, nhằm giúp cho sinh viên có một công cụ để nghiên cứu về những vấn đề phân tích và bảo vệ kim loại khỏi ăn mòn. Chương 5 đề cập đến vấn đề thụ động hoá kim loại và các phương pháp điện hoá chống ăn mòn. Chương 1 giới thiệu tổng quan về các dạng ăn mòn thường gặp trong thực tế. Hai chương cuối đề cập đến các nhân tố ảnh hưởng đến tốc độ ăn mòn và một số phương pháp có hiệu quả được sử dụng để chống ăn mòn trong thực tế.

Giáo trình này không phải là một cẩm nang cho vấn đề ăn mòn và chống ăn mòn. Điều cần nhấn mạnh là đề cập đến nguyên lí và một số phương pháp đã được nghiên cứu để làm giảm tính ăn mòn của kim loại trong thực thế công nghiệp hiện nay. Thật vậy, mục đích của giáo trình này nhằm giới thiệu một cách khái quát về nguyên lý và cách phòng chống ăn mòn kim loại cho các sinh viên không thuộc chuyên ngành điện hoá và ăn mòn kim loại ở các trường Đại học và Cao đẳng kỹ thuật ở các năm thứ hai và thứ ba hoặc có thể làm cơ sổ cho các người bắt đầu nghiên cứu về ngành khoa học này.

Tác giả xin chân thành cảm ơn Bộ môn Công nghệ hoá học, Khoa Hoá kỹ thuật, lãnh đạo trường Đại Học Bách Khoa Đà Nẵng cũng như Đại Học Đà Nẵng đã tạo mọi điều kiện thuận lợi trong quá trình biên soạn và xuất bản giáo trình này.

Tuy vậy, giáo trình này còn rất nhiều khiếm khuyết, rất mong được sự góp ý của các độc giả đặc biệt là của đồng nghiệp, sinh viên và các nhà nghiên cứu trong lĩnh vực ăn mòn và chống ăn mòn để giáo trình ngày một hoàn thiện hơn.

Xin chân thành cảm ơn.

Đà Nẵng, ngày 20 thàng 06 năm 2003

ThS. LÊ NGỌC TRUNG

CHƯƠNG 1

MỞ ĐẦU

I/ Tình hình ăn mòn và bảo vệ kim loại của thế giới và Việt Nam.

II/ Đại cương ăn mòn:

1. Định nghĩa:

Ăn mòn kim loại là sự tự phá huỷ kim loại do tác dụng hoá học và điện hoá giữa chúng với môi trường bên ngoài.

Nói một cách khác ăn mòn là quá trình chuyển biến kim loại từ dạng nguyên tố thành dạng hợp chất. Sự ăn mòn thường bắt đầu xảy ra trên bề mặt kim loại, rồi quá trình phát triển vào sâu kèm theo sự biến đổi thành phần và tính chất hoá lí của kim loại và hợp kim. Kim loại có thể hoà tan một phần hay toàn bộ tạo ra các sản phẩm ăn mòn dưới dạng kết tủa trên bề mặt kim loại (lớp gỉ, oxyt, hydrat, ...)

2. Phân loại

2.1. Theo cơ cấu của quá trình ăn mòn

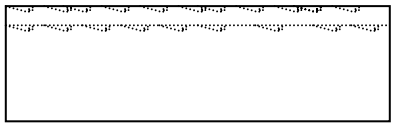
- Ăn mòn hoá học
- Ăn mòn điện hoá

2.2. Theo điều kiện của quá trình ăn mòn

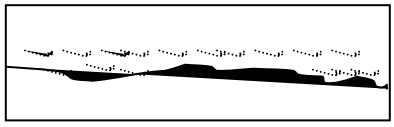
- Ăn mòn khí
- Ăn mòn khí quyển
- Ăn mòn trong chất điện giải
- Ăn mòn trong đất
- Ăn mòn do dòng điện ngoài
- Ăn mòn do tiếp xúc
- Ăn mòn do ứng suất
- Ăn mòn do vi sinh vật

2.3. Theo đặc trưng của dạng ăn mòn (Hình 1.1)

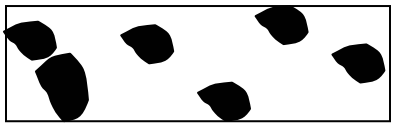
- Ăn mòn đều (thép cacbon trong dung dịch axit sunphuaric)



- Ăn mòn không đều (thép cacbon trong nước biển)



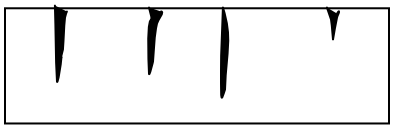
- Ăn mòn chọn lựa, tức chỉ một pha bị phá huỷ (gang trong axit)



- Ăn mòn vết, tạo thành những vết dài trên bề mặt (đồng thau trong nước biển)

- Ăn mòn hố (ăn mòn trong đất)

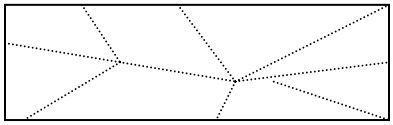
- Ăn mòn điểm, đường kính từ 0.1 ÷ 2 mm (thép không gỉ trong nước biển)



- Ăn mòn dưới bề mặt

- Ăn mòn giữa các tinh thể (thép crom ở 500 ^{o}C ÷ 800^{o}C)

- Ăn mòn nứt, do tác động đồng thời giữa ăn mòn và cơ học (ăn mòn cánh tuốc bin)



Hình 1.1

CHƯƠNG 2

ĂN MÒN ĐIỆN HOÁ

I/ Khái niệm

1.1. Giới thiệu:

Khi nghiên cứu sự làm việc của pin Cu-Zn trong dung dịch điện giải nào đó ta thấy phía Zn mòn dần do hiện tượng hoà tan. Như vậy Zn đóng vai trò anod trong pin Cu-Zn. Các phản ứng điện cực xảy ra như sau:

$$Cu^{2+}(l) + Zn(r) \Leftrightarrow Cu(r) + Zn^{2+}(l)$$

$Zn \mid ZnSO_4$ || $CuSO_4 \mid Cu$ (r)

Quá trình anod Cầu nối **Quá trình catod**

Trong thực tế quá trình ăn mòn xảy ra trên cùng một kim loại, nghĩa là trên đó đồng thời xảy ra quá trình anod và catod, đưa đến sự phá huỷ kim loại.

Hình 2.1.

1.2. Phản ứng điện hoá:

Kỹ thuật điện hoá được sử dụng rộng rãi trong kĩ thuật và đời sống. Tuy nhiên, trong ăn mòn và trong ngành mạ điện vấn đề cần quan tâm đó là đặc tính của bề mặt phân pha giữa kim loại-dung dịch: ví dụ, tốc độ phản ứng tại bề mặt, tính chất của lớp màng trên bề mặt hoặc hình dạng của bề mặt. Công cụ để khảo sát và nghiên cứu các tính chất trên là thế và dòng. Từ hai thông số này chúng ta có thể suy luận mọi thứ có thể xảy ra trên bề mặt phân pha. Khi chúng ta nhúng một thanh kim loại vào dung dịch điện li, thì kim loại có khuynh hướng phản ứng với dung dịch điện li đó: kim loại có thể hoà tan để tạo thành cation hoặc các cation trong dung dịch có thể kết tủa thành kim loại:

Ví dụ: $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$

Hoặc $Fe^{2+} + 2e \rightarrow Fe$

Kết quả của những phản ứng này là kim loại có khuynh hướng tích tụ điện tích âm hoặc dương. Sự tích tụ những điện tích này sẽ làm thay đổi điện thế của

kim loại và điện thế sẽ đạt đến giá trị khi tốc độ của hai phản ứng đạt cân bằng. Điện thế này gọi là điện thế cân bằng.

Một điều quan trọng, khi cho một mảnh kim loại vào dung dịch điện li ở điện thế cân bằng của nó, điều này không có nghiã là tốc độ hoà tan kim loại và phản ứng kết tủa kim loại là bằng không. Phản ứng điện hoá luôn luôn là một quá trình chuyển điện tích, chúng ta có thể định nghĩa tốc độ của các phản ứng này bằng *mật độ dòng*. Khi tốc độ phản ứng hoà tan kim loại bằng tốc độ phản ứng kết tủa kim loại thì chúng ta có thể định nghĩa tốc độ của các phản ứng này bằng *mật độ dòng trao đổi.*

Trong ăn mòn kim loại có hai phản ứng quan trọng khác là phản ứng khử oxy hoà tan để tạo thành ion hydroxyl và phản ứng khử ion hydro hoặc phân tử nước để tạo thành khí hydro:

$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$$

$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$$

$$2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$$

Sự cân bằng giữa một hoặc nhiều phản ứng catod với phản ứng anod hoà tan kim loại thì ta xác định được *mật độ dòng ăn mòn*. Một trong những ứng dụng phương pháp điện hoá để nghiên cứu ăn mòn là xác định độ lớn của mật độ dòng ăn mòn và cơ chế của quá trình ăn mòn.

1.3. Định luật Faraday:

Các phản ứng điện hoá hoặc sản xuất ra electron hoặc tiêu thụ electron. Dòng electron được đo bằng dòng I (A). Theo định luật Faraday tỉ lệ giữa khối lượng chất phản ứng *m*, với dòng *I*, được xác định như sau:

$$m = \frac{Ita}{nF} \qquad (1)$$

F: hằng số Faraday (=96500 coulomb)

n: số electron trao đổi

a: khối lượng nguyên tử

t: thời gian

Chia phương trình (1) cho thời gian t và diện tích bề mặt A, ta xác định được tốc độ ăn mòn r:

$$r = \frac{m}{tA} = \frac{ia}{nF} \qquad (2)$$

i: mật độ dòng ($i = \frac{I}{A}$).

Phương trình (2) chỉ ra tỉ lệ giữa khối lượng kim loại mất đi trên một đơn vị diện tích trong một đơn vị thời gian (ví dụ: mg/dm^2/ngày) và mật độ dòng I (ví dụ: mA/cm^2).

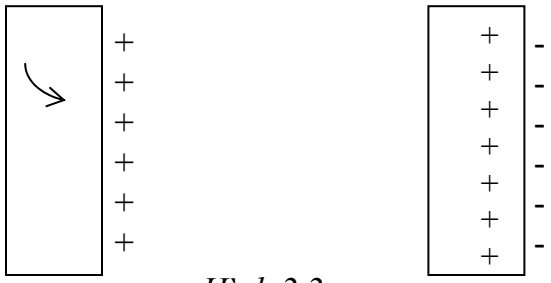
II/ Điện thế điện cực:

2.1. Lớp điện tích kép:

Khi cho kim loại tiếp xúc với chất điện giải thì xảy ra sự tác dụng giữa kim loại với chất điện giải đó. Trên giới hạn phân chia giữa hai pha điện cực-dung dịch sẽ xuất hiện lớp điện tích kép (chiều dày của lớp này <0.1nm) và bước nhảy thế được gọi là điện thế điện cực. Có nhiều lí thuyết mô tả cấu trúc của lớp điện tích kép này như lí thuyết của Helmholz, Gouy-Chapman và Gouy-Chapman-Stern.

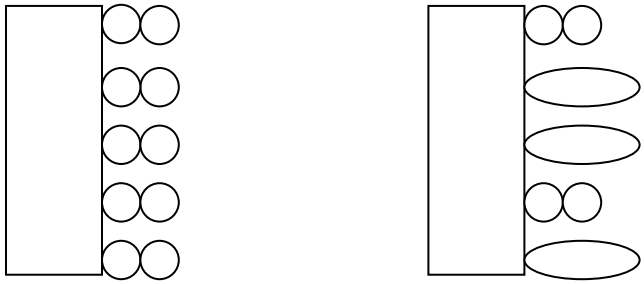
2.2. Nguyên nhân xuất hiện lớp điện tích kép:

- Chuyển điện tích từ pha này sang pha khác



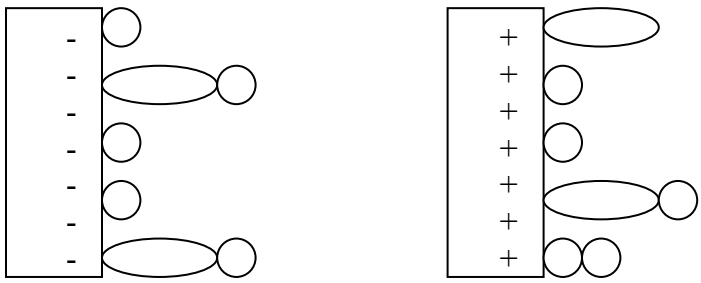
Hình 2.2.

- Hấp phụ chọn lọc các anion hay các phân tử lưỡng cực trong dung dịch



Hình 2.3.

- Do hai nguyên nhân trên



Hình 2.4.

2.3. Các loại điện cực so sánh:

- Điện cực chuẩn hydro (**S**tandard **H**ydrogen **E**lectrode: **SHE**)

Hay còn được gọi **N**ormal **H**ydrogen **E**lectrode: **NHE**

- Điện cực Calomel bão hoà (**S**aturated **C**alomel **E**lectrode: **SCE**)
- Điện cực bạc-clorua bạc (Silver-Silver Chloride Electrode: Ag/AgCl)

III/ Phương trình động học cơ bản của quá trình điện cực:

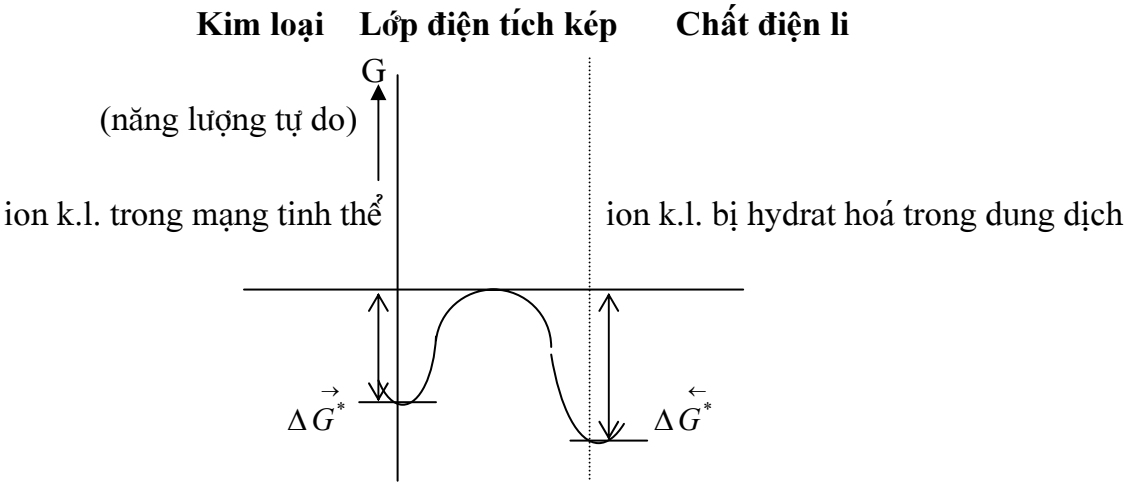
3.1. Năng lượng hoạt hoá tự do:

Xét một điện cực kim loại-ion kim loại nghĩa là điện cực kim loại nhúng vào dung dịch chỉ chứa ion kim loại đó. Trong trường hợp này chất khử (RED) là những nguyên tử kim loại trên bề mặt điện cực, còn chất oxy hoá (OX) là các ion kim loại trong dung dịch:

Quá trình oxy hoá: $RED \Leftrightarrow OX + ne$ (mất điện tử)

Quá trình khử: $OX + ne \Leftrightarrow RED$ (nhận điện tử)

Ví dụ: $Ag \Leftrightarrow Ag^+ + e$



Hình 2.5

với $\Delta G = -nFE$

3.2. Quá trình phân cực hoạt hoá ở trạng thái cân bằng:

Năng lượng hoạt điện hoá học đối với quá trình chuyển điện tích (kí hiệu $\overline{\Delta G^*}$) của một phản ứng điện cực được xác định bằng tổng của:

- Năng lượng hoạt hoá hoá học (ΔG_c^*) đối với phản ứng catod:

$$OX + ne \rightarrow RED$$

hoặc năng lượng hoạt hoá hoá học (ΔG_a^*) đối với phản ứng anod:

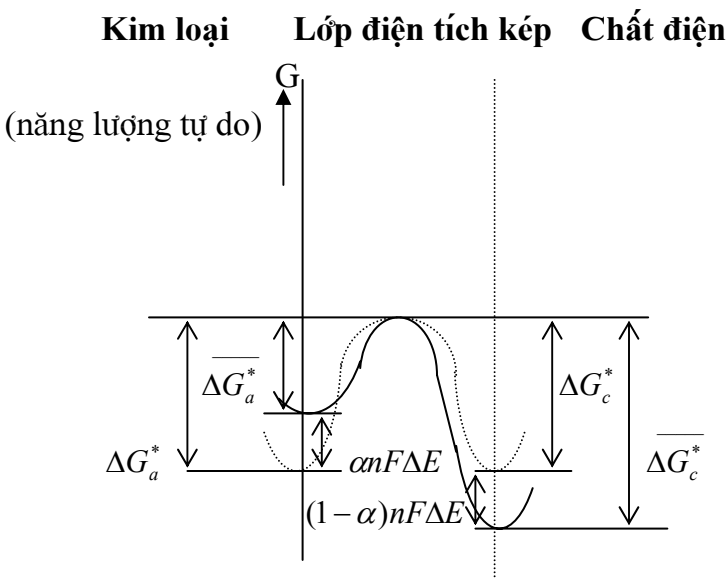
$$RED \rightarrow OX + ne$$

- Hiệu ứng điện trường trong lớp kép, yếu tố này sẽ làm tăng hay giảm năng lượng hoạt hoá để vượt qua hàng rào thế năng và nó bằng một đại lượng $\alpha nF\Delta E$.

α: hệ số chuyển điện tích, được đưa ra để đơn giản việc tính toán ảnh hưởng của điện trường đối với hàng rào thế năng (từ phía kim loại là α, còn về phía dung dịch là (1-α). Thông thường những phương trình được dùng trong động học ăn mòn thì α = 0.5).

Như vậy: $$\overline{\Delta G_a^*} = \Delta G_a^* - \alpha nF\Delta E \quad (1)$$

và $$\overline{\Delta G_c^*} = \Delta G_c^* + (1-\alpha)nF\Delta E \quad (2)$$



Hình 2.6

Tốc độ phản ứng điện cực hoàn toàn phụ thuộc vào tần số giao động của các ion có thể vượt qua hàng rào thế năng giữa hai pha điện cực-dung dịch để hoàn thành phản ứng chuyển điện tich.

Dựa vào phương trình Gibbs và định luật Faraday ta có:

* Đối với phản ứng RED → OX + ne (phản ứng anod hay quá trình oxy hóa)

$$i_a = nFf_aC_{RED}\exp[-\frac{\overline{\Delta G_a^*}}{RT}] \quad (3)$$

* Đối với phản ứng OX + ne → RED (phản ứng catod hay quá trình khử)

$$(-i_c) = nFf_cC_{OX}\exp[-\frac{\overline{\Delta G_c^*}}{RT}] \quad (4)$$

Thay giá trị (1) và (2) vào (3) và (4) ta có:

$$i_a = nFf_a C_{RED} \exp[-\frac{(\Delta G_a^* - \alpha nF\Delta E)}{RT}] \quad (5)$$

$$(-i_c) = nFf_c C_{OX} \exp\{-\frac{[\Delta G_c^* + (1-\alpha)nF\Delta E]}{RT}\} \quad (6)$$

hay

$$i_a = nFf_a^{'} C_{RED} \exp[\frac{\alpha nF\Delta E}{RT}] \quad (7)$$

$$(-i_c) = nFf_c^{'}\ C_{OX} \exp\{-\frac{(1-\alpha)nF\Delta E}{RT}\} \quad (8)$$

Với $f_a^{'} = f_a \exp(-\frac{\Delta G_a^*}{RT})$ và $f_c^{'} = f_c \exp(-\frac{\Delta G_c^*}{RT})$

Ở trạng thái cân bằng động: RED = OX + ne

Ta có: $(i_a)_{cb} = (-i_c)_{cb} = i_0$

Như vậy, ta có:

$$nFf_a^{'} C_{RED} \exp[\frac{\alpha nF\Delta E^{cb}}{RT}] = nFf_c^{'} C_{OX} \exp\{-\frac{(1-\alpha)nF\Delta E^{cb}}{RT}\} \quad (9)$$

$$\exp(\frac{nF}{RT}\Delta E^{cb}) = \frac{f_c^{'} C_{OX}}{f_a^{'} C_{RED}} \quad (10)$$

$$\frac{nF}{RT}\Delta E^{cb} = \ln\frac{f_c^{'}}{f_a^{'}} + \ln\frac{C_{OX}}{C_{RED}} \quad (11)$$

$$\Delta E^{cb} = \frac{RT}{nF}\ln\frac{f_c^{'}}{f_a^{'}} + \frac{RT}{nF}\ln\frac{C_{OX}}{C_{RED}} \quad (12)$$

Phương trình (12) có thể viết dưới dạng điện thế điện cực, trong đó E khác với ΔE một đại lượng χ nào đó:

$$E^{cb} = \Delta E^{cb} + \chi = (\frac{RT}{nF}\ln\frac{f_c^{'}}{f_a^{'}} + \chi) + \frac{RT}{nF}\ln\frac{C_{OX}}{C_{RED}} \quad (13)$$

C_{OX}, C_{RED}: nồng độ chất oxy hoá và chất khử tại điện cực ở trạng thái cân bằng.

Ở điều kiện chuẩn: $C_{OX} = C_{RED} = 1 mol/l$

$\Rightarrow$ $E^{cb} = E^0$ (điện thế điện cực chuẩn)

$\Rightarrow$ $$E^{cb} = E^0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{C_{OX}}{C_{RED}} \quad (14)$$

Đây chính là phương trình **NERNST**

3.3. Quá trình phân cực hoạt hoá ở trạng thái không cân bằng:

Khi cân bằng thì tốc độ anod bằng tốc độ catod. Khi cân bằng điện hoá bị phá vỡ bằng cách làm thay đổi năng lượng tự do của các chất phản ứng đến một

giá trị khác, nghĩa là làm cho $\Delta E \neq \Delta E^{cb}$ thì lúc đó một dòng điện anod hay catod sẽ được sinh ra do ảnh hưởng của sự di chuyển khỏi giá trị ΔE^{cb} tới năng lượng hoạt hoá của phản ứng catod hay anod. Trong trường hợp này ta có:

$$i_a = nFf_a^{'}C_{RED}^{'} \exp[\frac{\alpha nF\Delta E}{RT}] \qquad (15)$$

$$(-i_c) = nFf_c^{'}\ C_{OX}^{'} \exp\{-\frac{(1-\alpha)nF\Delta E}{RT}\} \qquad (16)$$

$C_{RED}^{'}, C_{OX}^{'}$: là nồng độ chất khử và chất oxy hoá tại bề mặt điện cực ở trạng thái không cân bằng

Phương trình (15) và (16) có thể viết lại như sau:

$$i_a = i_0 \frac{C_{RED}^{'}}{C_{RED}} \exp[\frac{\alpha nF(\Delta E - \Delta E^{cb})}{RT}] \qquad (17)$$

$$(-i_c) = i_0 \frac{C_{OX}^{'}}{C_{OX}} \exp[-\frac{(1-\alpha)nF(\Delta E - \Delta E^{cb})}{RT}] \qquad (18)$$

Lúc này C_{RED}, C_{OX} : là nồng độ chất khử và chất oxy hoá ở trong dung dịch.

Với $\Delta E - \Delta E^{cb} = E - E^{cb} = \eta$ thì lúc này mật độ dòng điện tổng i_{total} ở điện cực sẽ là: $i_{total} = i_a + i_c$

Hay $$i_{total} = i_0 \{\frac{C_{RED}^{'}}{C_{RED}} \exp[\frac{\alpha nF\eta}{RT}] - \frac{C_{OX}^{'}}{C_{OX}} \exp[-\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}]\} \qquad (19)$$

Phương trình (19) là phương trình cơ bản trong động học các quá trình điện cực, nó cho biết mối quan hệ giữa tốc độ phản ứng i với η, C_{RED}, C_{OX}, i_o, α.

Nếu như quá trình khuyếch tán nhanh thì nồng độ các cấu tử phản ứng tại bề mặt điện cực và trong thể tích dung dịch sẽ như nhau, có nghĩa là:

$C_{RED}^{'} = C_{RED}$ và $C_{OX}^{'} = C_{OX}$

Như vậy phương trình (19) sẽ trở thành:

$$\boxed{i_{total} = i_0 \{\exp[\frac{\alpha nF\eta}{RT}] - \exp[-\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}]\}} \qquad (20)$$

Phương trình này được gọi là phương trình **BUTLER-VOLMER.** Đây là phương trình cơ bản cho tất cả các quá trình động học của phản ứng điện hoá.

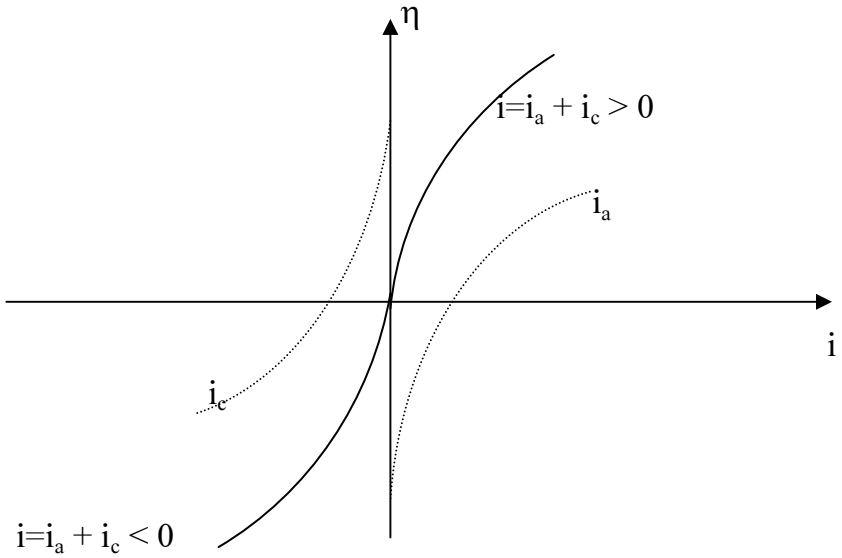
IV/ Động học của các quá trình điện cực:

4.1. Phản ứng điện cực bị khống chế bởi giai đoạn chuyển điện tích:

Như đã trình bày, nếu quá trình khuyếch tán nhanh thì nồng độ của các cấu tử phản ứng xem như bỏ qua. Lúc đó, tốc độ của quá trình anod và catod như sau và được thể hiện bằng 2 nhánh trên đồ thị i- η (Hình 2.7.)

$$i_a = i_0 \exp\frac{\alpha nF\eta}{RT} \quad (21)$$

$$-i_c = i_0 \exp[-\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}] \quad (22)$$



Hình 2.7

* **Quá thế lớn** (trên đồ thị nếu quá thế dương lớn thì phản ứng catod riêng phần có thể bỏ qua và nếu quá thế âm lớn thì phản ứng anod riêng phần có thể bỏ qua). Lúc này ta có:

$$\log i_a = \log i_0 + \frac{\alpha_a nF}{2.303RT}\eta_a \quad (\eta>50\text{mV}) \quad (22)$$

$$\log i_c = \log i_0 - \frac{(1-\alpha_c)nF}{2.303RT}\eta_c \ (\eta> -50\text{mV}) \quad (23)$$

Hay: $$\eta_a = -\frac{2.303RT}{\alpha_a nF}\log i_0 + \frac{2.303RT}{\alpha_a nF}\log i_a \quad (24)$$

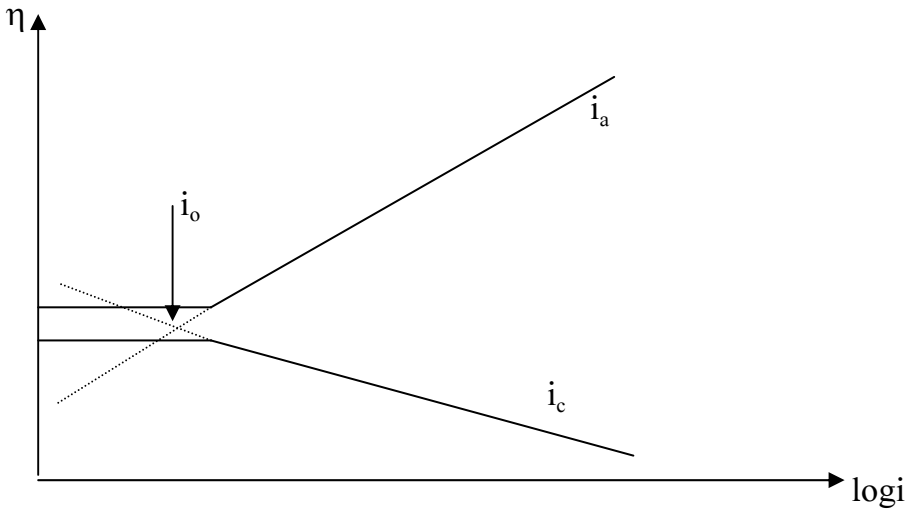
$$\eta_c = \frac{2.303RT}{(1-\alpha_c)nF}\log i_0 - \frac{2.303RT}{(1-\alpha_c)nF}\log i_c \quad (25)$$

Dạng tổng quát:

$$\eta = a + b\log i \quad (26)$$

Phương trình (26) gọi là phương trình Tafel (Hình 2.8). Độ dốc của đường thẳng $\eta(\log i)$ được gọi là độ dốc Tafel, được dùng để xác định các thông số động học của quá trình chuyển điện tích i_o, α.

Với $b_a = \frac{2.303RT}{\alpha_a nF}$ và $b_c = -\frac{2.303RT}{(1-\alpha_c)nF}$



Hình 2.8

*** Quá thế nhỏ, và giả sử rằng $\alpha_a = \alpha_c = 0.5$**

Ta có: $$i = i_0 \frac{nF}{RT}\eta \qquad (27)$$

Do đó, ta có điện trở phân cực R_p:

$$R_p = \frac{\eta}{i} = \frac{RT}{nFi_0} \qquad (28)$$

Thay bằng giá trị của độ dốc Tafel ta có:

$$i_0 = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)R_p} \qquad (29)$$

Phương trình (29) được gọi là phương trình Stern-Geary.

Chú ý: giá trị b_c ở trên được lấy giá trị dương để cho tổng quát hoá. Thực ra b_c mang giá trị âm, và do đó phần bị chia trong phương trình Stern-Geary phải là $2.303(b_a - b_c)R_p$

4.2. Phản ứng điện cực bị khống chế bởi khuyếch tán:

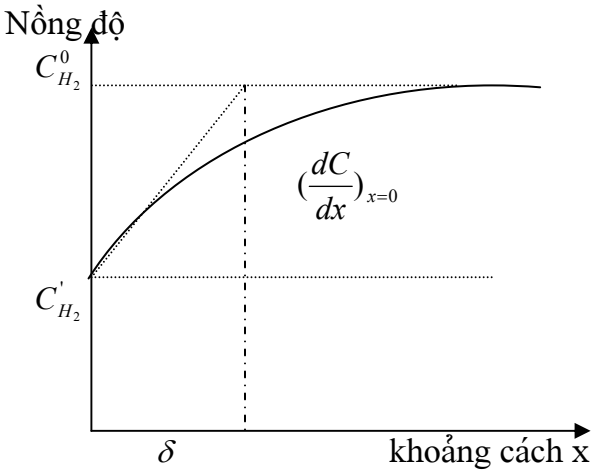
Tốc độ phản ứng điện cực cũng có thể bị khống chế bởi sự vận chuyển của các cấu tử phản ứng đến và đi khỏi bề mặt điện cực. Sự chuyển vận này có thể do:

- Sự điện di (do gradient điện thế gây ra): có thể loại trừ.
- Sự khuyếch tán (do gradient nồng độ gây ra)
- Sự đối lưu (do gradient tốc độ gây ra)

Giả sử xét một phản ứng điện cực trên đó xảy ra quá trình khử:

$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$$

Sử dụng mô hình NERNST (Hình 2.9.):



Hình 2.9.

$C^0_{H_2}$: nồng độ ion H^+ trong dung dịch

C'_{H_2} : nồng độ ion H^+ trên bề mặt điện cực

δ : chiều dày lớp khuyếch tán

Sử dụng mô hình Nernst, các định luật Fick, và định luật Faraday ta có:

$$\eta_c = \frac{2.303RT}{nF}\log(1-\frac{i_c}{i_L})$$

4.3. Sự phân cực liên hợp:

Tổng quá trình phân cực catod (kí hiệu $\eta_{T,c}$) là tổng của quá trình phân cực hoạt hoá và phân cực nồng độ:

$$\eta_{T,c} = \eta_{act,c} + \eta_{conc}$$

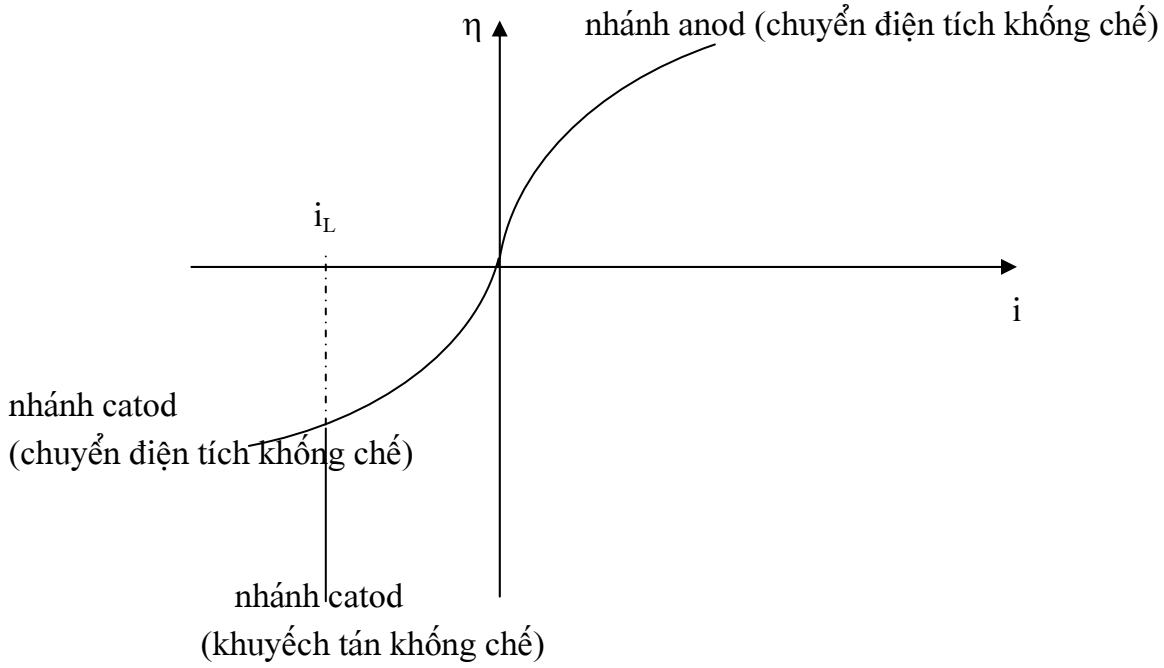
với $$\eta_{act,c} = \frac{2.303RT}{(1-\alpha_c)nF}\log i_0 - \frac{2.303RT}{(1-\alpha_c)nF}\log i_c = b_c \log\frac{i_c}{i_0}$$

$$\eta_{conc} = \frac{2.303RT}{nF}\log(1-\frac{i_c}{i_L})$$

$$\boxed{\eta_{T,c} = b_c \log\frac{i_c}{i_0} + \frac{2.303RT}{nF}\log(1-\frac{i_c}{i_L})}$$

Còn đối phản ứng anod hoà tan kim loại thì phân cực nồng độ xem như không đáng kể (có thể bỏ qua). Do đó:

$$\boxed{\eta_a = b_a \log\frac{i_a}{i_0}}$$

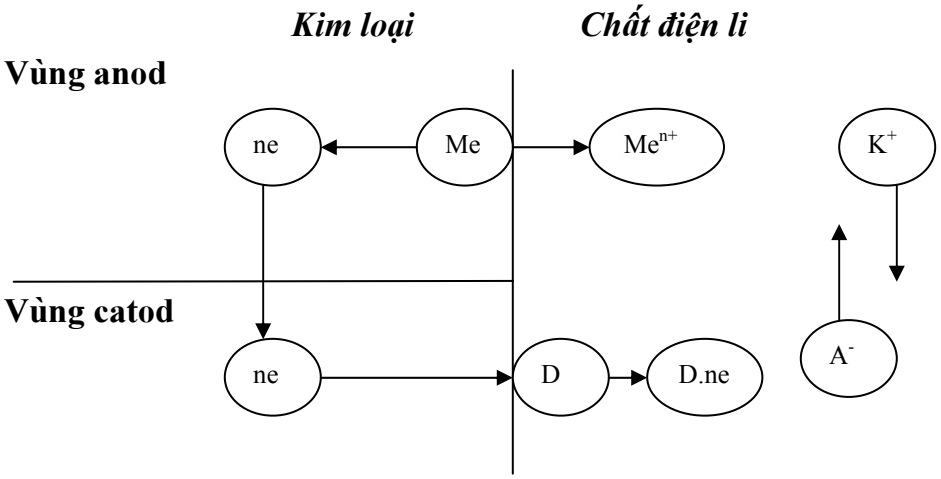

η
nhánh anod (chuyển điện tích khống chế)
i_L
i
nhánh catod
(chuyển điện tích khống chế)
nhánh catod
(khuyếch tán khống chế)

Hình 2.10.

CHƯƠNG 3

LÝ THUYẾT ĂN MÒN HỖN HỢP

I/ Cơ cấu ăn mòn điện hoá:



Hình 3.1.

Gồm 3 quá trình:

1. Quá trình anod: $ne \leftarrow Me \xrightarrow{mH_2O} Me^{n+}.mH_2O$

2. Quá trình chuyển điện tử thừa:

3. Quá trình catod: $D + ne \rightarrow [D.ne]$

II/ Điều kiện nhiệt động của sự ăn mòn:

Điều kiện để hệ nhận có thể trao đổi điện tử với hệ cho khi:

$$E_R^{cb} > E_M^{cb}$$

E_R^{cb} : điện thế cân bằng của hệ nhận

E_M^{cb} : điện thế cân bằng của hệ cho (kim loại)

Ví dụ: cho thanh sắt nhúng trong dung dịch acid với pH = 1, $C_{Fe^{2+}} = 10^{-6} mol/l$, $P_{H_2} = 1atm$

Hệ cho: $Fe \xrightleftharpoons{} Fe^{2+} + 2e$

$$E_{Fe^{2+}/Fe}^{cb} = E_{Fe^{2+}/Fe}^{0} + \frac{RT}{nF} \ln C_{Fe^{2+}}$$

$$E_{Fe^{2+}/Fe}^{cb} = -0.44 + 0.03 \log 10^{-6} = -0.62V$$

Hệ nhận: $2H^+ + 2e \xrightleftharpoons{} H_2$

$$E_{H^+/H_2}^{cb} = -0.059\,pH$$

$$E_{H^+/H_2}^{cb} = -0.06V$$

Vậy $E_R^{cb} > E_M^{cb}$, nên sắt bị ăn mòn và có khí hydro thoát ra.

III/ Ăn mòn với sự khử phân cực hydro và oxy:

3.1. Ăn mòn với sự khử phân cực hydro:

3.1.1. Điều kiện nhiệt động:

Những quá trình ăn mòn kim loại mà chất khử phân cực là ion H^+ và sản phẩm thoát ra ở catod là H_2, thì được gọi là ăn mòn kim loại với sự khử phân cực hydro: $H^+.H_2O + e \rightarrow H + H_2O \rightarrow \frac{1}{2}H_2 + H_2O$

Điều kiện cơ bản: $E_{H_2}^{cb} > E_M^{cb}$

3.1.2. Quá trình điện cực:

Gồm 6 giai đoạn:

1/ Các ion H+ bị hydrat hoá tạo thành các ion hydroxon và khuyếch tán đến bề mặt catod.

2/ Phóng điện của ion hydroxon tạo thành ion hấp thụ:

$$H^+.H_2O + e \rightarrow H_{hp} + H_2O$$

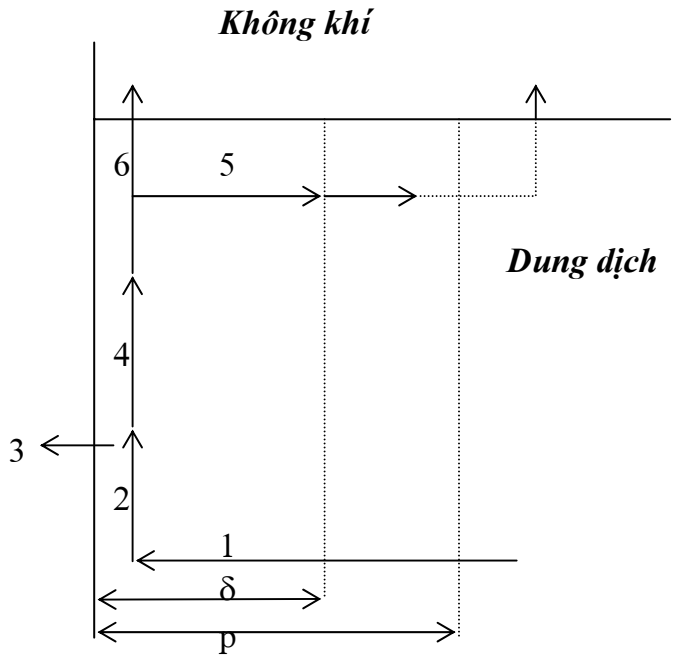
3/ Một phần nguyên tử hydro tạo thành hoà tan vào kim loại

4/ Kết hợp các nguyên tử hấp phụ: $H_{hp} + H_{hp} = H_2$ hay khử hấp phụ điện hoá: $H_{hp} + H^+.H_2O + e \rightarrow H_2 + H_2O$

5/ Khuyếch tán các phẩn tử H_2 vào dung dịch sau đó khuyếch tán vào không khí.

6/ Các phẩn tử H_2 trên bề mặt catod tập hợp lại thành bọt khí và thoát ra khỏi bề mặt kim loại:

$$H_2 + H_2 + H_2 + H_2 + H_2 + H_2 + ... = nH_2$$



Hình 3.2.

3.1.3. Đặc điểm của sự khử phân cực hydro:

- Ăn mòn với sự khử phân cực hydro có kèm theo sự khử phân cực oxy.
- Sự khử phân cực hydro phụ thuộc nhiều vào pH.
- Sự khử phân cực hydro phụ thuộc voà bề mặt kim loại, các tạp chất.
- Ăn mòn với sự khử phân cực hydro có kèm theo sự dòn của thép.

3.2. Ăn mòn với sự khử phân cực oxy:

3.2.1. Điều kiện nhiệt động:

Những quá trình ăn mòn kim loại mà chất khử phân cực là oxy hoà tan trong dung dịch theo phản ứng sau, gọi là ăn mòn kim loại với sự khử phân cực oxy: $O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$

Điều kiện cơ bản: $E^{cb}_{O_2} > E^{cb}_{M}$

3.1.2. Quá trình điện cực:

Gồm 6 giai đoạn:

1/ Oxy trong không khí khuyếch tán vào dung dịch qua bề mặt K-L

2/ Oxy hoà tan vào dung dịch nhờ chuyển động đối lưu tự nhiên hay cưỡng bức.

3/ Chuyển oxy qua lớp Pran.

4/ Chuyển oxy qua lớp khuyếch tán δ.

5/ Ion hoá oxy

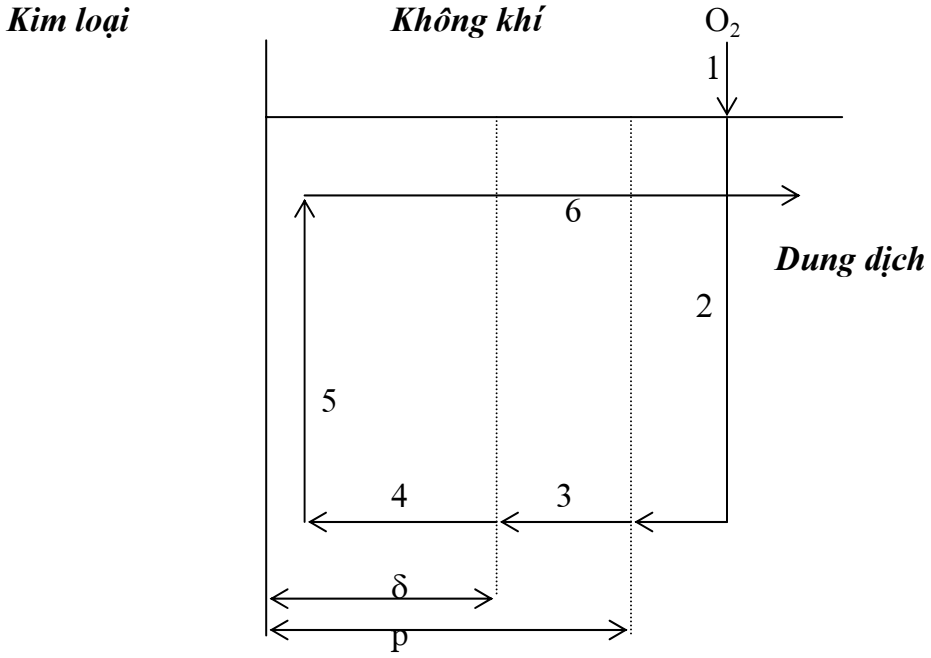
* Trong môi trường trung tính-kiềm:

$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$$

* Trong môi trường acid:

$$O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O$$

6/ Khuyếch tán ion OH^- ra dung dịch.



Hình 3.3.

IV/ Lý thuyết điện thế hỗn hợp:

Ăn mòn kim loại trong dung dịch "nước" là kết quả của 2 hay nhiều phản ứng điện cực xảy ra trên bề mặt kim loại, trong đó có một phản ứng anod (oxy hoá kim loại thành ion của nó thành dạng oxýt hay hydroxyt), đồng thời cũng xảy ra một hoặc nhiều phản ứng catod (khử các cấu tử oxy hoá có mặt trong dung dịch).

Lý thuyết hỗn hợp được đề cập trong phần này đối với quá trình ăn mòn kim loại trong môi trường acid, trung tính hay kiềm yếu. Các ví dụ sau sẽ cho thấy tốc độ ăn mòn được quyết định bởi tốc độ của giai đoạn chậm nhất trong quá trình chuyển điện tích hoặc quá trình khuyếch tán của phản ứng anod hay catod.

Ví dụ: Nhúng một thanh sắt sạch vào dung dịch acid (pH < 2)

Trong hệ này có 5 phản ứng điện cực được xét đến:

$$Fe \underset{i_{c,Fe}}{\overset{i_{a,Fe}}{\rightleftharpoons}} Fe^{2+} + 2e \qquad (1)$$

$$2H^+ + 2e \underset{i_{a,H+}}{\overset{i_{c,H+}}{\rightleftharpoons}} H_2 \qquad (2) \qquad \text{(dd acid)}$$

$$2H_2O + 2e \underset{i_{a,H2O}}{\overset{i_{c,H2O}}{\rightleftharpoons}} H_2 + 2OH^- \quad (2a) \quad \text{(dd trung tính-kiềm)}$$

$$O_2 + 4H^+ + 4e \underset{i_{a,O2}}{\overset{i_{c,O2}}{\rightleftharpoons}} 2H_2O \quad (3) \quad \text{(dd acid)}$$

$$O_2 + 2H_2O + 4e \underset{i_{a,O2}}{\overset{i_{c,O2}}{\rightleftharpoons}} 4OH^- \quad (3a) \quad \text{(dd trung tính-kiềm)}$$

Theo quan điểm nhiệt động học thì phản ứng (2) và (2a); (3) và (3a) là như nhau, chúng có cùng điện thế điện cực cân bằng.

Giả sử rằng dung dịch đã đuổi hết khí để loại trừ khả năng phản ứng (3) và (3a) xảy ra. Ngoài ra phản ứng (2a) có mật độ dòng trao đổi thấp. Vì vậy, phản ứng khử nước khó có thể xảy ra. Như vậy, trong hệ sắt - acid ở trạng thái ổn định ta có sắt bị hoà tan và khí H_2 thoát ra:

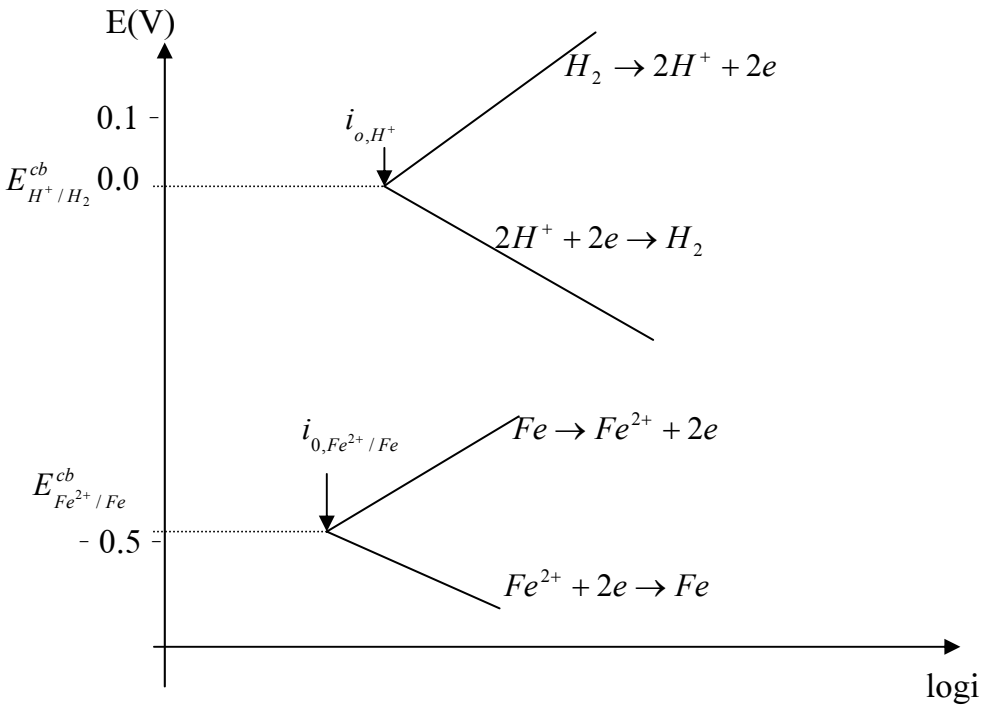
Ở anod:

$$Fe \underset{i_{c,Fe}}{\overset{i_{a,Fe}}{\rightleftharpoons}} Fe^{2+} + 2e$$

Ở catod:

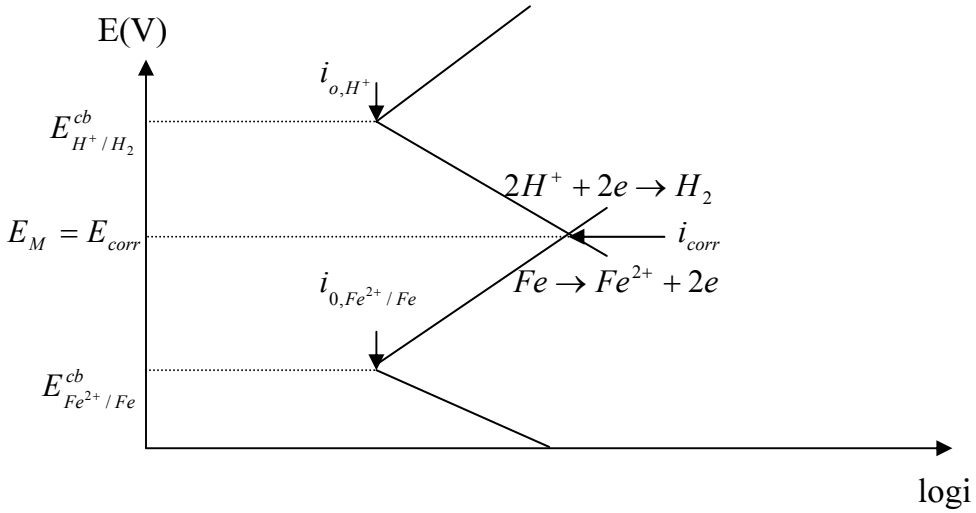
$$2H^+ + 2e \underset{i_{a,H+}}{\overset{i_{c,H+}}{\rightleftharpoons}} H_2$$

Hai phản ứng này xảy ra đồng thời trên cùng một bề mặt. Mỗi phản ứng có điện thế điện cực và mật độ dòng trao đổi riêng (Hình 3.4.).



Hình 3.4.

Hai điện thế điện cực $E^{cb}_{H^+/H_2}$ và $E^{cb}_{Fe^{2+}/Fe}$ cùng tồn tại trên cùng một bề mặt và cả hai phải phân cực đến một giá trị điện thế trung gian chung E_{corr}, gọi là *điện thế ăn mòn*. E_{corr} được coi như một điện thế hỗn hợp vì nó là điện thế điện cực liên kết của hai điện cực riêng phần của phản ứng (1) và (2). Tại E_{corr} tốc độ của phản ứng anod (1) cân bằng với tốc độ phản ứng catod (2). Vậy tốc độ hoà tan anod i_a xem như *tốc độ ăn mòn* i_{corr} : $-i_c = i_a = i_{corr}$ (Hình 3.5.)



Hình 3.5

.

Vậy $i_{corr} = (i_{a,Fe})_{corr} = i_{0,Fe} \exp[\frac{\alpha_{Fe} nF}{RT}(E_{corr} - E^{cb}_{Fe})]$

Và $i_{corr} = (-i_{c,H^+})_{corr} = i_{0,H^+} \exp[-\frac{(1-\alpha_{H^+})nF}{RT}(E_{corr} - E^{cb}_{H^+})]$

Phương trình đường cong phân cực tổng (Hình 3.5.) của phản ứng ăn mòn:

$$i_{total} = i_{a,Fe} + i_{c,H^+}$$

Trong đó:

$$i_{a,Fe} = i_{0,Fe} \exp[\frac{\alpha_{Fe} nF}{RT}(E - E_{corr}) + (E_{corr} - E^{cb}_{Fe})]$$

$$i_{a,Fe} = i_{0,Fe} \exp[\frac{\alpha_{Fe} nF}{RT}(E - E_{corr})] \times \exp[\frac{\alpha_{Fe} nF}{RT}(E_{corr} - E^{cb}_{Fe})]$$

$$i_{a,Fe} = i_{corr} \exp[\frac{\alpha_{Fe} nF}{RT}(E - E_{corr})]$$

Tương tự ta có: $-i_{c,H^+} = i_{corr} \exp[-\frac{(1-\alpha_{H^+})nF}{RT}(E - E_{corr})]$

$E - E_{corr}$: là giá trị phân cực của điện cực bị ăn mòn. Kí hiệu π.

Vậy $i_{total} = i_{corr}[\exp\frac{\alpha_{Fe} nF}{RT}\pi - \exp\{-\frac{(1-\alpha_{H^+})nF}{RT}\pi\}]$

*** π lớn**: tương tự như chương 2, ta có phương trình Tafel dạng tổng quát

$$\eta = a + \beta \log i$$

Với $\beta_a = \frac{2.303RT}{\alpha_a nF}$ và $\beta_c = -\frac{2.303RT}{(1-\alpha_c)nF}$

*** π bé**: tương tự như chương 2, ta có:

$$i = i_{corr}\frac{nF}{RT}\pi$$

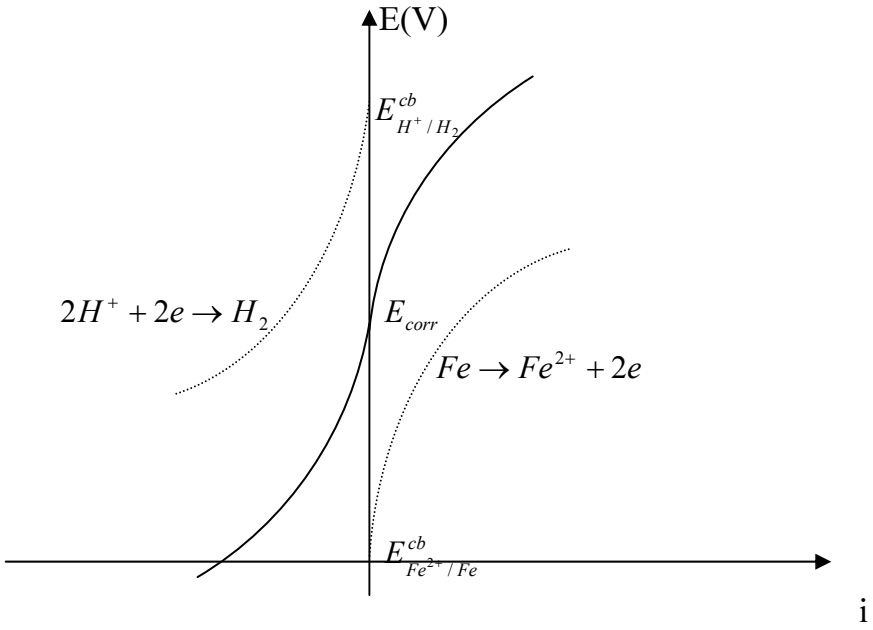
hay $$\pi = \frac{RT}{nF}\frac{i}{i_{corr}}$$

Gọi R_p là điện trở phân cực, ta có:

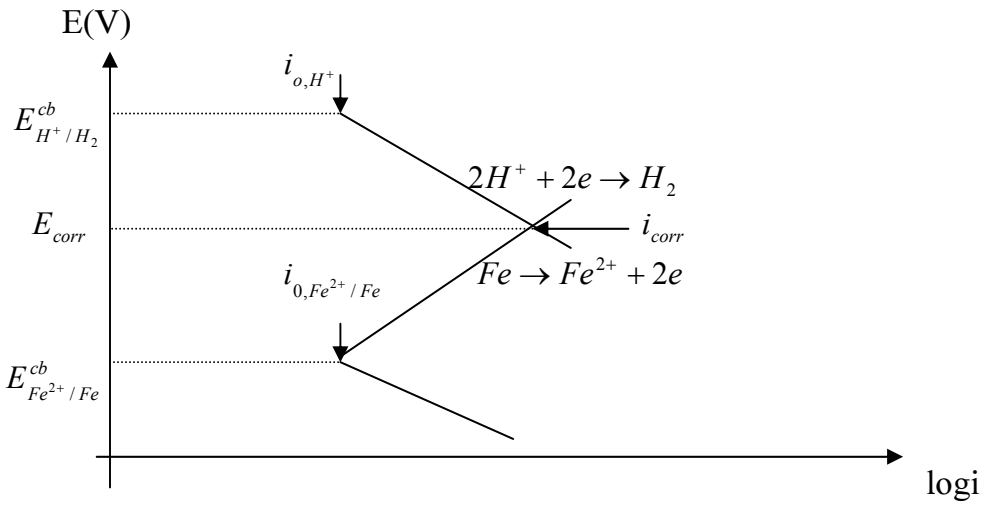
$$R_p = (\frac{d\pi}{di})_{\pi=0} = \frac{RT}{nFi_{corr}}$$

Thay bằng giá trị của độ dốc Tafel ta có:

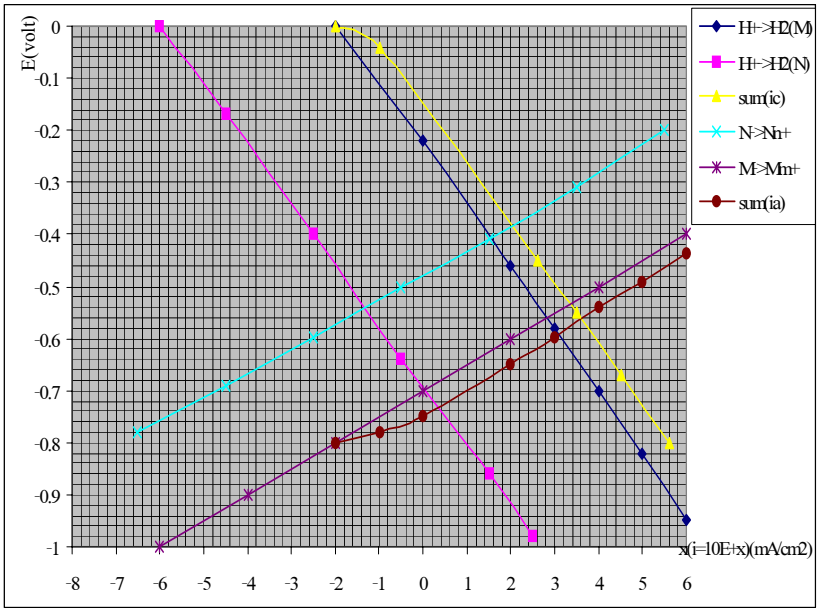
$$i_{corr} = \frac{\beta_a\beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c)R_p}$$



Hình 3.6.



Hình 3.7.



Hình 3.8.

CHƯƠNG 4
GIẢN ĐỒ ĐIỆN THẾ-pH (POURBAIX)

I/ Giới thiệu:

Ăn mòn kim loại trong dung dịch "nước" là kết quả của phản ứng anod oxy hoá kim loại cùng với một hoặc nhiều phản ứng catod khử ion hydro hoặc nước, hoặc oxy hoà tan. Việc xảy ra các phản ứng riêng phần này phụ thuộc vào điện thế cân bằng của anod và catod riêng phần đó: $E^{cb}_{Me^{n+}/Me}$, $E^{cb}_{H^+/H_2}$, và $E^{cb}_{O_2/H_2O}$.

Theo phương trình NERNST ở 25°C:

$$E^{cb}_{H^+/H_2} = -0.059\,pH - 0.030\log P_{H_2} \qquad (1)$$

$$E^{cb}_{O_2/H_2O} = E^{0}_{O_2/H_2O} - 0.059\,pH + 0.015\log P_{O_2} \qquad (2)$$

Cả hai phương trình trên đều phụ thuộc vào pH và áp suất riêng phần của khí tương ứng.

Mặt khác phản ứng anod riêng phần cũng phụ thuộc vào pH:

$$Me + OH^- \rightleftharpoons Me(OH)_2 + 2e$$

Để dễ dàng khảo sát mối quan hệ giữa E-pH ta có thể vẽ giản đồ E-pH gọi là là giản đồ POURBAIX.

Trên giản đồ POURBAIX có 3 vùng:

1/ Khi kim loại ở trạng thái ổn định về mặt nhiệt động, lúc này ta nói rằng kim loại sẽ không bị ăn mòn.

2/ Khi tạo thành các sản phẩm ăn mòn có khả năng hoà tan, ta nói rằng kim loại ở trạng thái hoạt động và tốc độ ăn mòn sẽ tăng mạnh.

3/ Khi tạo thành các sản phẩm ăn mòn không bị hoà tan, ta nói rằng kim loại ở trạng thái thụ động và tốc độ ăn mòn sẽ xảy ra chậm.

II/ Giản đồ E-pH của nước sạch ở 25°C:

Trong nước sạch khi tiếp xúc với không khí, ngoài các phân tử H_2O ra còn có một lượng rất nhỏ ion H^+ và OH^-, cùng với khí hoà tan mà quan trọng là là khí O_2.

* Đối với phản ứng: $2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$

Phản ứng trên cũng có thể viết lại dưới dạng sau (trong môi trường trung tính hay kiềm)

$$2H_2O + 2e \rightleftharpoons H_2 + 2OH^-$$

($E^0_{H_2O/H_2} = -0.83V$)

Ở $P_{H_2} = 1at$ theo phương trình NERNST ta có: $E^{cb}_{H^+/H_2} = -0.059\,pH$ (đường a)

* Đối với phản ứng: $O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons 2H_2O$

$(E^0_{O_2/H_2O} = +1.237V)$

Phản ứng trên cũng có thể viết lại dưới dạng sau (trong môi trường trung tính hay kiềm)

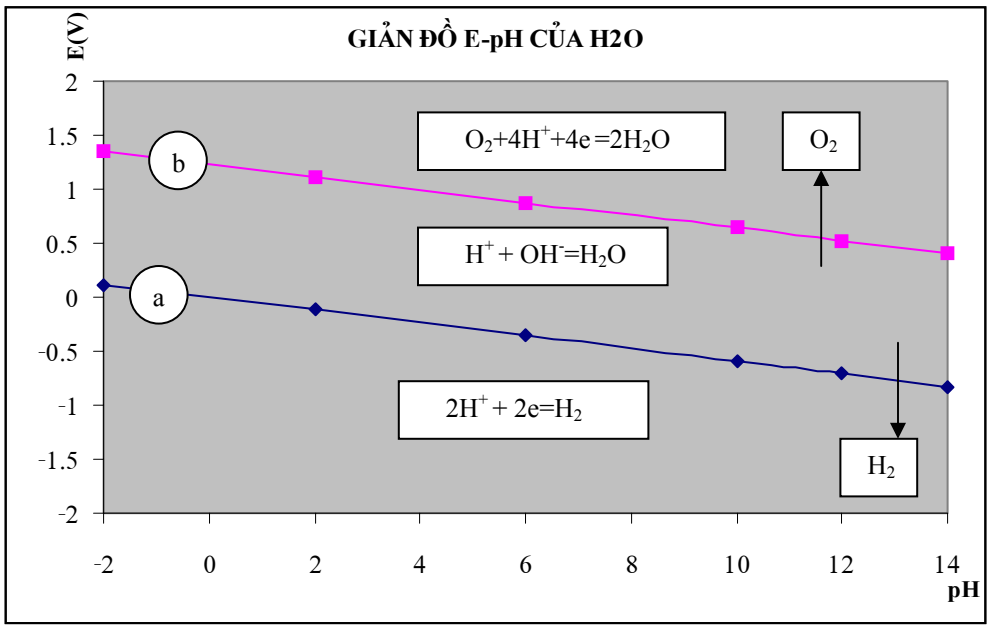
$O_2 + 2H_2O + 4e \rightleftharpoons 4OH^-$

$(E^0_{O_2/OH^-} = +0.411V)$

Ở $P_{O_2} = 1at$ theo phương trình NERNST ta có: $E^{cb}_{O_2} = 1.23 - 0.059\,pH$ (đường b)

* Đối với phản ứng: $H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$

Với $C_{H^+} * C_{OH^-} = 14$ hay $pOH + pH = 14$



Hình 4.1.

Đường a và b chia giản đồ thành 3 vùng. Vùng trên cùng (ở điện thế cao) nước có thể bị oxy hoá tạo thành oxy, vùng thấp nhất (ở điện thế thấp) nước có thể bị khử thành hydro. Còn vùng ở giữa (vùng trung gian) ứng với trạng thái bền của nước.

III/ Giản đồ E-pH của hệ Fe-H_2O ở 25°C:

Ngoài các cấu tử đã kể đến: H_2O, H^+, OH^-, O_2 và H_2, còn phải kể đến các cấu tử khác như: Fe, Fe^{2+}, Fe^{3+}, $HFeO_2^-$, $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$.

Bảng 4.1. chỉ ra những phản ứng quan trọng nhất và các phương trình cân bằng ở điều kiện:

$C_{Fe^{2+}} = C_{Fe^{3+}} = C_{HFeO_2^-} = 10^{-6}\, mol/l;$

$C_{Fe^{2+}} \times (C_{OH^-})^2 = 1.9 \times 10^{-15}; C_{Fe^{3+}} \times (C_{OH^-})^3 = 7 \times 10^{-38}$

$E^0_{Fe^{2+}/Fe} = -0.44V; E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = +0.77V$

Bảng 4.1.

Phản ứng	Phương trình	đường
$H_2 \Leftrightarrow 2H^+ + 2e$	$E = -0.059\,pH$	a
$2H_2O \Leftrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e$	$E = +1.23 - 0.059\,pH$	b
$Fe \Leftrightarrow Fe^{2+} + 2e$	$E = -0.44 + 0.0295\log(Fe^{2+}) = -0.62$	1
$Fe^{2+} \Leftrightarrow Fe^{3+} + e$	$E = +0.77$	2
$Fe^{2+} + 2H_2O \Leftrightarrow Fe(OH)_2 + 2H^+$	$pH = 6.65 - 0.5\log(Fe^{2+}) = 9.65$	3
$Fe^{3+} + 3H_2O \Leftrightarrow Fe(OH)_3 + 3H^+$	$pH = +1.613 - \frac{1}{3}\log(Fe^{3+}) = 3.61$	4
$Fe + 2H_2O \Leftrightarrow Fe(OH)_2 + 2H^+ + 2e$	$E = -0.05 - 0.059\,pH$	5
$Fe(OH)_2 + OH^- \Leftrightarrow Fe(OH)_3 + e$	$E = +0.27 - 0.059\,pH$	6
$Fe^{2+} + 3H_2O \Leftrightarrow Fe(OH)_3 + 3H^+ + e$	$E = +1.41 - 0.177\,pH$	7
$Fe + 2H_2O \Leftrightarrow HFeO_2^- + 3H^+ + 3e$	$E = +0.316 - 0.0886\,pH$	8
$Fe(OH)_2 \Leftrightarrow HFeO_2^- + H^+$	$pH = 18.3 + \log(HFeO_2^-) = 12.3$	9
$HFeO_2^- \Leftrightarrow Fe(OH)_3 + 2e$	$E = -0.81 - 0.059\log(HFeO_2^-) = -0.46$	10

Đường 1 được tính bằng:

$$E^{cb}_{Fe^{2+}/Fe} = E^0_{Fe^{2+}/Fe} + \frac{0.059}{2}\log(Fe^{2+}) = -0.44 - 0.059 \times 3 = -0.62V$$

Đường 5 được tính như sau:

Từ phản ứng: $Fe \Leftrightarrow Fe^{2+} + 2e$ (1)

Ta có phương trình: $E^{cb}_{Fe^{2+}/Fe} = E^0_{Fe^{2+}/Fe} + \frac{0.059}{2}\log(Fe^{2+})$

Với phản ứng: $Fe^{2+} + 2H_2O \Leftrightarrow Fe(OH)_2 + 2H^+$ (2)

Ta có: $T_{Fe(OH)_2} = (Fe^{2+})(OH^-)^2$

Cộng phản ứng (1) và (2) ta có phương trình đường 5:

$$Fe + 2H_2O \Leftrightarrow Fe(OH)_2 + 2H^+ + 2e$$

Với: $E^{cb}_{Fe(OH)_2/Fe} = E^0_{Fe(OH)_2/Fe} + 0.059\log(H^+)$

Vì: $E^{cb}_{Fe(OH)_2/Fe} = E^{cb}_{Fe^{2+}/Fe}$

Do đó: $E^{cb}_{Fe^{2+}/Fe} = E^0_{Fe^{2+}/Fe} + \frac{0.059}{2}\log(\frac{T_{Fe(OH)_2/Fe}}{(OH^-)^2})$

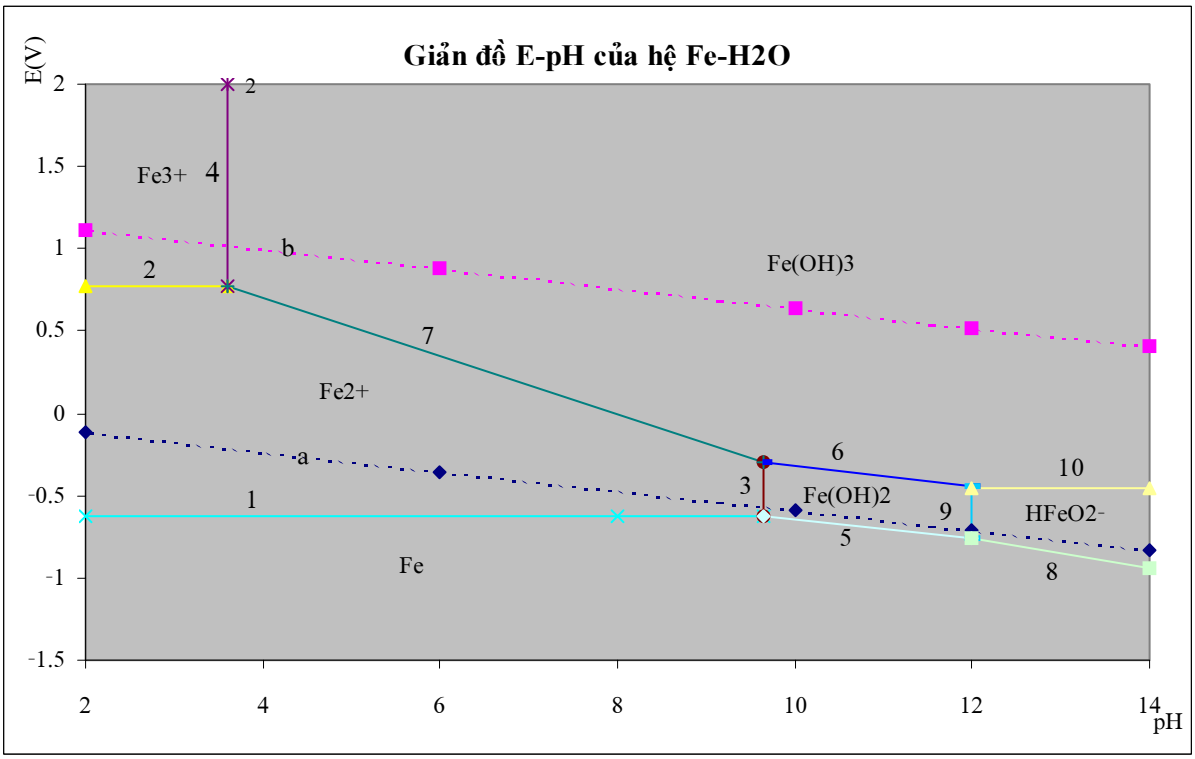
$$E^{cb}_{Fe^{2+}/Fe} = E^{0}_{Fe^{2+}/Fe} + \frac{0.059}{2}\log(T_{Fe(OH)_2/Fe}) - 0.059\log(OH^-)^2$$

hay $$E^{cb}_{Fe^{2+}/Fe} = E^{0}_{Fe^{2+}/Fe} + \frac{0.059}{2}\log(T_{Fe(OH)_2/Fe}) + 0.059\times 14 + 0.059\log(H^+)$$

Vậy: $$E^{0}_{Fe(OH)_2/Fe} = E^{0}_{Fe^{2+}/Fe} + \frac{0.059}{2}\log(T_{Fe(OH)_2/Fe}) + 0.059\times 14$$

Thay số vào ta có: $E^{0}_{Fe(OH)_2/Fe} == -0.05$

Và phương trình đường 5 như sau: $E = -0.05 - 0.059\,pH$



IV/ Công dụng của giản đồ E-pH:

1/ Giản đồ E-pH của hệ ***kim loại-nước*** có 3 vùng đặc trưng:

a/ Vùng kim loại cân bằng với ion kim loại ở nồng độ ≤ 10^{-6}mol/l. Theo quan điểm ăn mòn vùng này được gọi là ***vùng an toàn***.

b/ Vùng hydroxyt kim loại (hay oxyt kim loại) cân bằng với ion kim loại có nồng độ ≤ 10^{-6}mol/l. Vùng này thường kết tủa dày đặc và được gọi là ***vùng thụ động***.

c/ Vùng kim loại hay hydroxyt kim loại (oxyt kim loại) cân bằng với ion kim loại có nồng độ ≥ 10^{-6}mol/l. Vùng này xảy ra các phản ứng ăn mòn và được gọi là ***vùng ăn mòn***.

2/ Trong một giới hạn nào đó, giản đồ POURBAIX được đưa ra để dự đoán ăn mòn. Tuy nhiên, trên giản đồ POURBAIX không cho biết gì về tốc độ ăn mòn và bản chất bảo vệ của lớp hydroxyt hay oxyt tạo thành trong vùng thụ động.

3/ Về nguyên tắc có 3 phương pháp chống ăn mòn được rút ra từ giản đồ POURBAIX:

a/ Điện thế điện cực có thể làm âm hơn so với điện thế ăn mòn và ở điện thế đó kim loại nằm trong vùng an toàn. Phương pháp này gọi là bảo vệ catod (phân cực catod).

b/ Điện thế điện cực có thể làm dương hơn so với điện thế ăn mòn và ở điện thế đó kim loại nằm trong vùng thụ động. Phương pháp này gọi là bảo vệ anod (phân cực anod).

c/ Có thể chuyển pH sang phải để cho kim loại rơi vào vùng thụ động. Nghĩa là thay đổi môi trường có thể dẫn đến ngừng ăn mòn.

CHƯƠNG 5
THỤ ĐỘNG HOÁ VÀ PHƯƠNG PHÁP BẢO VỆ ĐIỆN HOÁ

I/ Thụ động hoá kim loại:

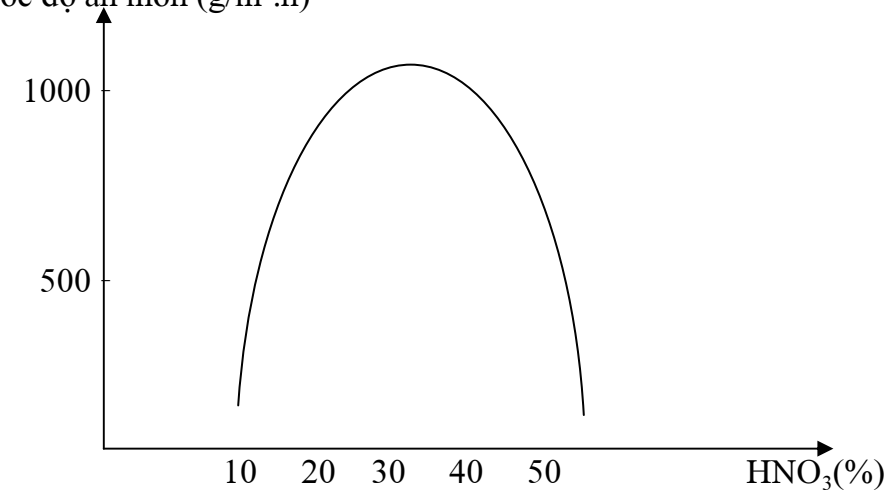
1.1. Khái niệm:

- Trạng thái thụ động của kim loại hay hợp kim là trạng thái mà trên bề mặt của nó hình thành một lớp màng mỏng có tính chất bảo vệ kim loại hay hợp kim trong dung dịch ăn mòn. Lớp màng này có thể dày vài A^o đến vài trăm A^o và được hình thành do quá trình oxy hoá.

Ví dụ: $Fe + 2H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + 2H^+ + 2e$

- Đặc trưng cho trạng thái thụ động là khi kim loại bị thụ động thì điện thế điện cực của nó chuyển về phía dương hơn (phân cực anod lớn) và điện trở ăn mòn lớn, nên tốc độ ăn mòn giảm nhanh.

- Hiện tượng thụ động do Lomonoxov tìm ra năm 1738 và sau đó được Faraday phát triển thêm vào năm 1840, khi ông nghiên cứu sự ăn mòn Fe trong dung dịch HNO_3.



Hình 5.1.

- Có hai cách để chuyển kim loại vào trạng thái thụ động:

* Phân cực anod (bằng dòng ngoài)

* Nhúng vào dung dich điện li có chứa cấu tử thích hợp.

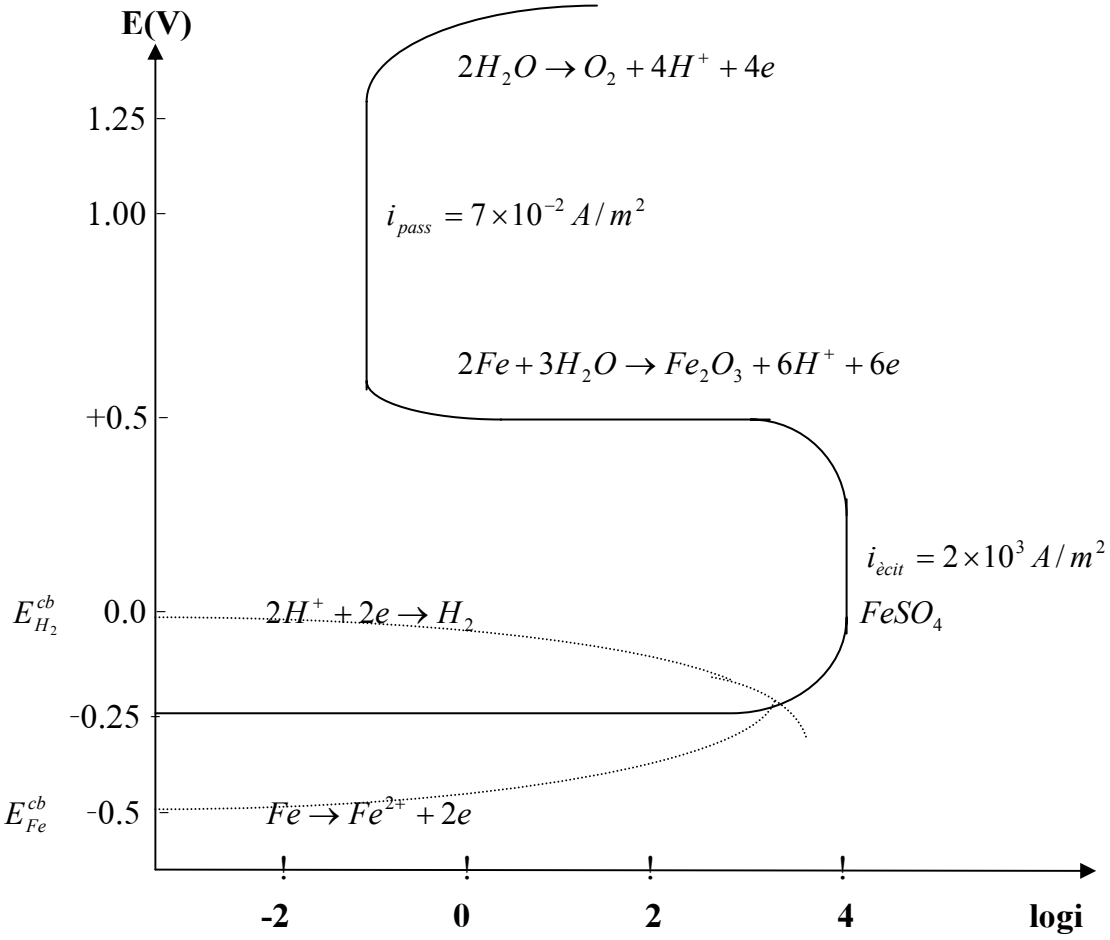
1.2. Động học của quá trình thụ động kim loại:

Giả sử rằng có một số kim loại ở trong dung dịch điện li ở một điện thế đủ dương sẽ xảy ra phản ứng sau:

$$xMe + yH_2O \rightarrow Me_xO_y + 2yH^+ + 2ye \qquad (1)$$

a/ Phân cực anod:

Ví dụ: Fe bị phân cực anod trong dung dịch 0.5M H_2SO_4, bắt đầu phân cực từ điện thế ăn mòn E_{corr}. (Hình 5.2.)



Hình 5.2.

b/ Nhúng kim loại vào chất điện li có chất oxy hoá thích hợp:

Muốn thụ động một kim loại Me nào đó thì đem nhúng nó vào trong dung dịch điện li có chứa các cấu tử oxy hoá của hệ oxy hoá khử (**redox**) có điện thế cân bằng E^{cb}_{redox} dương hơn E_p. Trong trường hợp ta có một phản ứng đa điện cực với điện thế hỗn hợp (E_{corr}) được xác định bằng phản ứng anod của kim loại hoặc oxyt kim loại với phản ứng khử của chất oxy hoá.

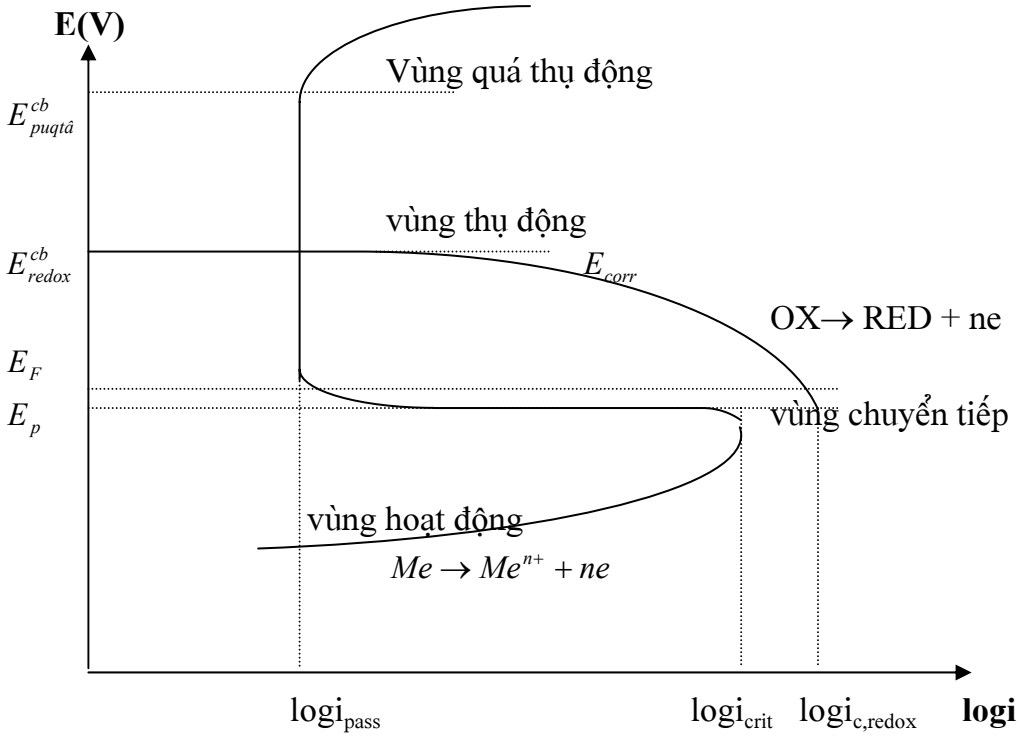
Nếu tốc độ của phản ứng khử ở E_p lớn hơn tốc độ phản ứng anod (i_{crit}) thì kim loại sẽ bị thụ động.

Các điều kiện để thụ động kim loại bằng hệ oxy hoá khử. Hệ oxy hoá khử thích hợp cho sự thụ động kim loại cần có những yêu cầu sau:

1/ $E^{cb}_{puqtd} > E^{cb}_{redox} > E_p$ (5a)

2/ $\left|i_{c,redox}\right|_{E_p} > i_{crit}$ (5b)

Trong thực tế các hệ oxy hoá khử đáp ứng điều kiện (5a), (5b) có thể được dùng như một chất ức chế thụ động trong dung dịch ăn mòn, chẳng hạn như Na_2CrO_4. Mặt khác, những kim loại hoàn toàn bị thụ động có thể có hiện tượng ăn mòn cục bộ. Hiện tượng này là do sự phá huỷ cục bộ màng thụ động hoặc bằng hoá học hoặc bằng cơ học. Ví dụ như sự phá huỷ màng thụ động bằng các yếu tố hoá học do ảnh hưởng của các ion halogen đặc biệt là Cl^-, Br^-, I^- có mặt trong môi trường.



Hình 5.3.

1.3. Bảo vệ anod:

Trên cơ sổ phân tích sự làm việc của hệ thống ăn mòn ta có thể kết luận rằng nhiều trường hợp kim loại bị thụ động có thể nâng cao độ bền của nó bằng cách chuyển điện thế điện cực về phía dương hơn. Muốn thực hiện điều này ta nối kim loại cần bảo vệ với cực dương của nguồn một chiều hay nối kim loại cần bảo vệ với kim loại có điện thế điện cực dương hơn. Nhưng hiện nay việc ứng dụng bảo vệ anod vào thực tế còn nhiều hạn chế. Phương pháp bảo vệ anod chủ yếu để nâng cao độ bền của thép cacbon, thép không gỉ, hay titan trong một số môi trường như xút đặc, axit sunphuaric có nồng độ cao.

Dòng bảo vệ phải duy trì thường xuyên khi dòng điện chính bị ngắt thì phải có dòng phụ.

Muốn tiến hành bảo vệ anod phải tuân theo các điều kiện sau đây:

- Trong môi trường đó kim loại phải có khả năng thụ động khi phân cực anod.

- Dòng điện bé khi duy trì trạng thái thụ động để đảm bảo độ bền ăn mòn cao, tiêu hao năng lượng ít. Tuy nhiên lúc đầu phải cần mật độ dòng lớn để vượt qua dòng giới hạn đến vùng thụ động của kim loại.

- Đảm bảo có dòng điện thường xuyên khi bảo vệ anod.

- vùng điện thế hiệu quả phải lớn.

Tuy nhiên việc bảo vệ anod thường gặp một số khó khăn như sau:

- Bảo vệ anod không thực hiện được ở phần kim loại không tiếp xúc với dung dịch.

- Dòng điện ban đầu cho sự thụ động anod lớn nên cần phải có dụng cụ khống chế điện thế và duy trì dòng điện.

- Rất khó khăn bảo vệ cho các đường ống dẫn dài.

- Trong dung dịch có chứa các ion hoạt động như Cl^-, thì phải dùng ổn áp để khống chế điện thế điện cực của kim loại ở vùng thụ động nhưng phải dưới điện thế ăn mòn lỗ.

II/ Bảo vệ điện hoá bằng cách thay đổi điện thế điện cực:

2.1. Khái niệm:

Dựa trên đồ thị đường cong phân cực trong điều kiện nào đó ta có thể chuyển điện thế điện cực về phía dương hơn hay âm hơn so với điện thế ăn mòn thì dòng điện ăn mòn có thể giảm. Như vậy, bảo vệ điện hoá là phân cực hoá điện cực.

a/ Phân cực anod:

Chuyển điện thế điện cực về phía dương hơn so với điện thế ăn mòn cho đến khi kim loại rơi vào trạng thái thụ động. Muốn thực hiện điều này ta nối kim loại cần bảo vệ với cực dương của nguồn một chiều hay nối kim loại cần bảo vệ với kim loại có điện thế điện cực dương hơn. Trong cả hai trường hợp kim loại cần bảo vệ đóng vai trò là anod. Cho nên tốc độ ăn mòn chỉ giảm khi môi trường đó kim loại bị thụ động.

b/ Phân cực catod:

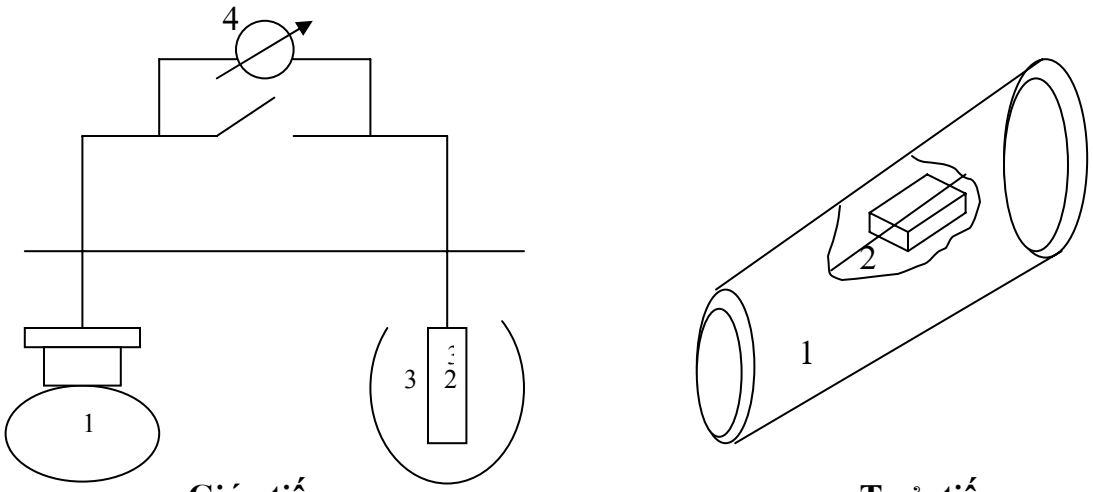
Chuyển điện thế điện cực về phía âm hơn so với điện thế ăn mòn thì hầu như phản ứng hoà tan kim loại ngừng hẳn. Muốn thực hiện điều này ta nối kim loại cần bảo vệ với cực âm của nguồn một chiều hay nối kim loại cần bảo vệ với kim loại có điện thế điện cực âm hơn. Trong cả hai trường hợp kim loại cần bảo vệ đều đóng vai trò catod, nên tốc độ ăn mòn sẽ giảm.

* Phân cực catod bằng cách nối kim loại cần bảo vệ với cực âm của nguồn một chiều, được gọi là ***bảo vệ catod điện phân***.

* Phân cực catod bằng cách nối kim loại cần bảo vệ với kim loại khác có điện thế điện cực âm hơn, được gọi là ***bảo vệ bằng Protector (anod hy sinh)***.

2.2. Bảo vệ bằng Protector:

Bảo vệ bằng Protector có thể thực hiện bằng hai cách (**Hình 5.4.**)



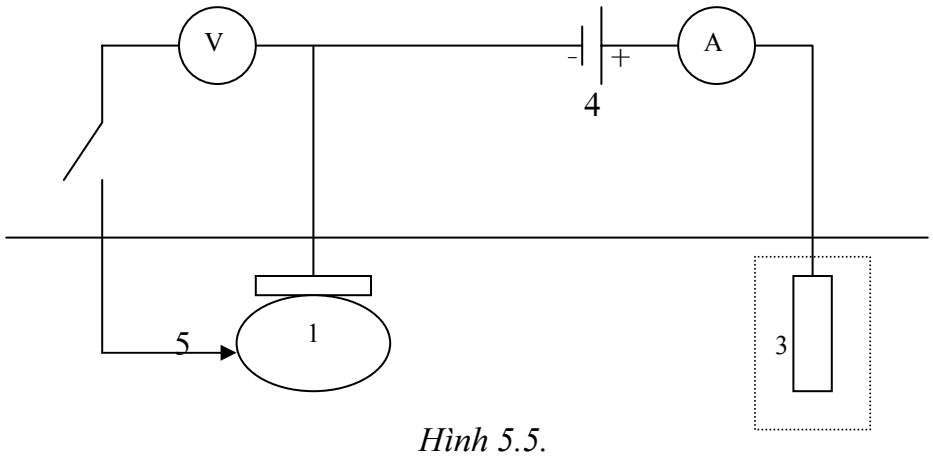
Gián tiếp **Trực tiếp**

1. Thiết bị cần bảo vệ; 2. Protector Zn; 3. Chất bọc Protector; 4. Dụng cụ kiểm tra

Hình 5.4.

2.3. Bảo vệ catod bằng dòng điện ngoài:

Bảo vệ catod bằng dòng ngoài có thể lắp đặt như sau (**Hình 5.5.**)



Hình 5.5.

1. Kim loại cần bảo vệ 2. Anod phụ 3. Chất bọc
4. Nguồn điện một chiều 5. Điện cực so sánh

Anod phụ được chế tạo từ thép phế liệu, rẻ tiền. Tuy nhiên thường sử dụng anod phụ là điện cực không tan.

Một số vật liệu được dùng làm anod phụ như sau (**Bảng 5.1.**)

Bảng 5.1.

Loại vật liệu	**Dòng cực đại (A/m^2)**	**Dung lượng (kg/A.năm)**
Thép phế liệu	5	10
Gang	35	0.1
Graphit	20	0.5
Chì (1%Ag; 6%Sb)	150	-
Ti, Ta, Nb + Pt	10.000	-

Tóm lại, chọn cách bảo vệ bằng protector hay bằng dòng ngoài phụ thuộc chủ yếu vào công trình cần được bảo vệ. Đối với công trình nhỏ phương pháp dùng protector kinh tế hơn. Phương pháp này có ưu điểm là điện thế bảo vệ phân bố đều.

Bảo vệ catod bằng dòng ngoài được dùng để bảo vệ những diện tích lớn, nhưng phương pháp này có thể xảy ra nguy cơ "quá bảo vệ". Nghĩa là, điện thế điện cực cục bộ của công trình trở nên quá âm đến nổi tốc độ của phản ứng: $2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$ trở nên đáng kể.

Các phương pháp bảo vệ trên thường được dùng kết hợp với các lớp phủ cách điện, nên vùng tác dụng bảo vệ của protector tăng lên rất nhiều.

CHƯƠNG 6
NHỮNG NHÂN TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN TỐC ĐỘ ĂN MÒN

I/ Những nhân tố bên trong:

1.1. Tính bền nhiệt động của kim loại:

Điện thế điện cực tiêu chuẩn có thể đánh gía gần đúng tính bền nhiệt động của kim loại. Tốc độ ăn mòn cũng có thể tính theo công thức như sau:

$$I = \frac{E_c^{cb} - E_a^{cb}}{R}$$

I phụ thuộc vào E_c^{cb} và E_a^{cb}, tức phụ thuộc vào bản chất của kim loại.

Ví dụ: - Trong môi trường trung tính $E_{H_2}^{cb} = -0.41V$ những kim loại nào có điện thế điện cực âm hơn sẽ bị hoà tan: Na, K, Zn, Al, Fe ...Những kim loại nào có điện thế dương hơn không thể hoà tan: Cu, Ag, Au, Hg, ...

- Trong môi trường axit $E_{H_2}^{cb} \approx 0$ những kim loại nào có điện thế điện cực âm hơn sẽ bị hoà tan: Zn, Al, Fe, Pb ...Những kim loại nào có điện thế dương hơn không thể hoà tan: Cu, Ag, Au, Hg, ... nhưng khi trong dung dịch có oxy hoà tan thì Cu, Hg, Ag lại bị ăn mòn do sự khử phân cực oxy.

2.2. Vị trí của kim loại trong bảng hệ thống tuần hoàn:

Không phản ánh rõ nét tính bền chung của kim loại vì nó còn phụ thuộc vào tính chất bên trong và bên ngoài nữa. Nó chỉ phản ánh một số tính chất có tính qui luật mà thôi.

Ví dụ: - Độ bền nhiệt động của kim loại tăng từ trên xuống đối với các nhóm IB, IIB, VIIIB.

- Những kim loại dễ bị thụ động là những kim loại thuộc nhóm IVB, VIB, VIIIB.

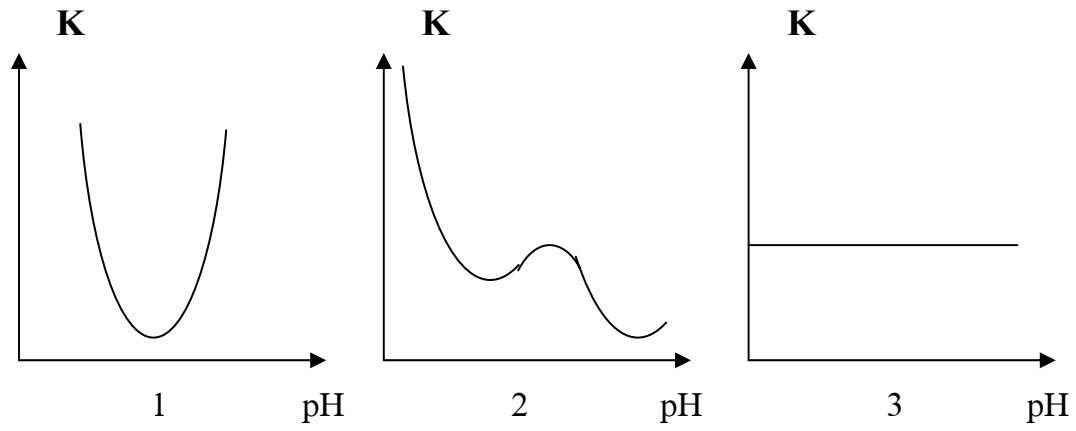
II/ Những nhân tố bên ngoài:

2.1. Ảnh hưởng của pH:

a/Ảnh hưởng trực tiếp: đó là ảnh hưởng do các phản ứng khử phân cực hydro và oxy. Khi thay đổi pH một giá trị đơn vị thì điện thế sẽ thay đổi 0.059V.

b/ Ảnh hưởng gián tiếp: thay đổi pH có thể hoà tan sản phẩm ăn mòn hay tạo thành màng bảo vệ trên bề mặt điện cực.

Người ta chia thành 3 nhóm (*Hình 6.1*)



Hình 6.1.

* Những kim loại mà màng oxyt của nó hoà tan trong axit và trong kiềm: Al, Zn, Sn, Pb. Trong môi trường axit nó tạo thành các ion kim loại Al^{3+}, Zn^{2+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}, ...Trong môi trường kiềm tạo thành phức chất ZnO_2^{2-}, AlO_2^-, ...(dạng 1).

* Những kim loại mà màng oxyt của nó hoà tan trong axit mà không bị hoà tan trong kiềm (do tạo thành các oxyt khó tan): Ni, Co, Cu, Cr, Mn, Fe (dạng 2).

* Những kim loại mà màng oxyt của nó không hoà tan trong axit và trong kiềm. Tốc độ ăn mòn không phụ thuộc vào pH: Pt, Au, Ti, ... (dạng 3).

Đối với mỗi kim loại ở độ pH khác nhau có tốc độ ăn mòn khác nhau.

Bảng 6.1.

Kim loại	Al	Pb	Sn	Zn	Fe
Độ pH để có tốc độ ăn mòn cực tiểu	6.6	8	8.5	11.5	14

2.2. Ảnh hưởng của thành phần và nồng độ của dung dịch muối:

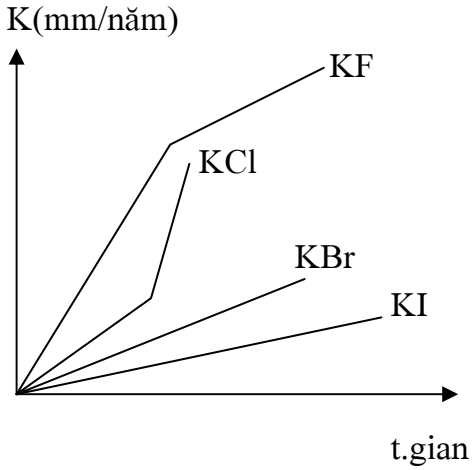
Tốc độ ăn mòn điện hoá phụ thuộc vào bản chất của dung dịch muối hoà tan và nồng độ của nó trong dung dịch.

- Muối có tính oxy hoá làm chậm tốc độ ăn mòn, có khi ngăn cản hoàn toàn quá trình ăn mòn do kim loại bị thụ động: $KClO_3$, K_2CrO_4, KNO_2, ...Ngược lại nếu muối có tính oxy hoá là chất khử phân cực thì sẽ làm tăng tốc độ ăn mòn: $S_2O_8^{2-}$,...

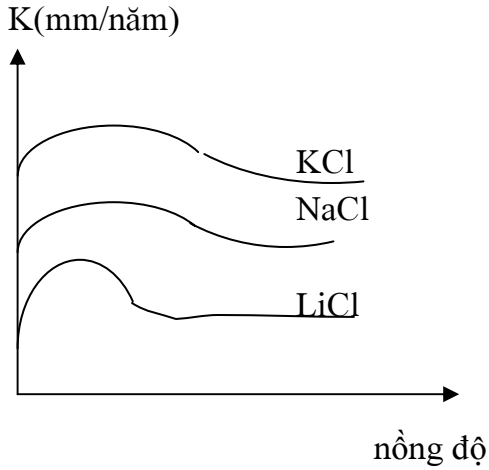
- Những muối có tính axit hay bazơ khi tăng nồng độ của nó thì pH tăng nên có ảnh hưởng như pH: Na_2CO_3, $AlCl_3$, ...Tuy nhiên, cũng có những loại muối axit khi tác dụng với kim loại tạo thành muối không tan trên anod hay catod sẽ làm giảm tốc độ ăn mòn: MeH_2PO_4, $Me(HPO_4)_2$, ...

- Tốc độ ăn mòn còn phụ thuộc vào bản chất, nồng độ của cation và anion của muối hoà tan. Nếu các anion của muối có khả năng hấp phụ trên bề mặt kim loại làm thay đổi cơ cấu lớp điện tích kép, làm giảm điện thế điện cực của kim loại

làm cho tốc độ ăn mòn giảm. Nhưng nếu anion có hoạt tính lớn sẽ phá vỡ màng thụ động nên tốc độ ăn mòn tăng.



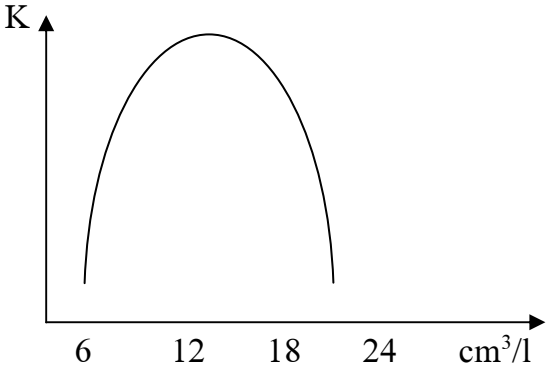
Hình 6.2. Tốc độ ăn mòn phụ thuộc vào Dạng anion có trong dung dịch



Hình 6.3. Tốc độ ăn mòn phụ thuộc vào dạng cation và nồng độ của muối

2.3. Ảnh hưởng của nồng độ oxy:

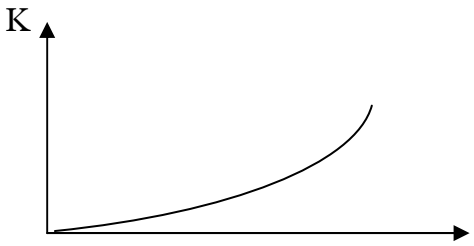
Ăn mòn kim loại trong đa số các trường hợp do sự khử phân cực của oxy, cho nên tốc độ ăn mòn phụ thuộc vào tốc độ hoà tan của oxy.



Hình 6.4.

2.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ:

Nhiệt độ ảnh hưởng lớn đến tốc độ ăn mòn. Trong dung dịch điện li tốc độ ăn mòn tăng khi tăng nhiệt độ.



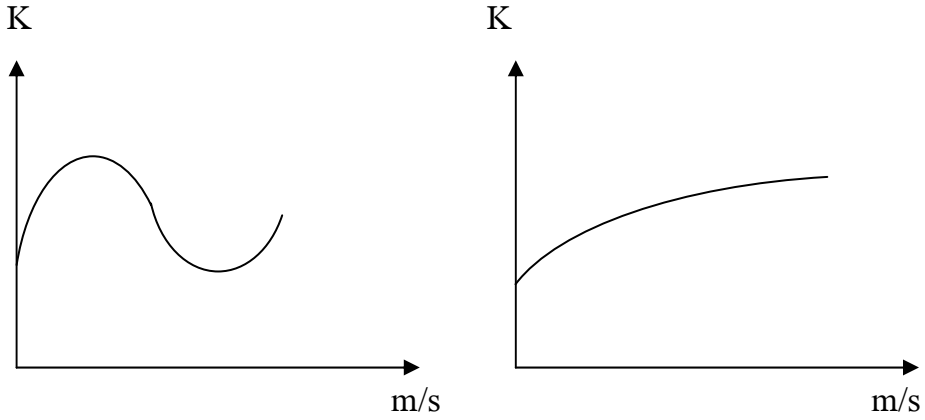
Hình 6.5.

2.5. Ảnh hưởng của tốc độ chuyển động dung dịch:

Trong công nghiệp hoá chất có rất nhiều thiết bị làm việc trong môi trường chất điện giải chuyển động như bơm, van, đường ống, tháp hấp thụ, hấp phụ, cánh khuấy,... trong môi trường này tốc độ ăn mòn có thể tăng hay giảm.

- Nếu chất lỏng không chứa anion hoạt động: F^-, Cl^-, Br^-, I^- thì ban đầu tăng tốc độ chuyển động của chất lỏng thì tốc độ ăn mòn tăng, nhưng sau đó giảm. Nếu tăng mạnh tốc độ chuyển động của dòng chất lỏng thì tốc độ ăn mòn tăng.

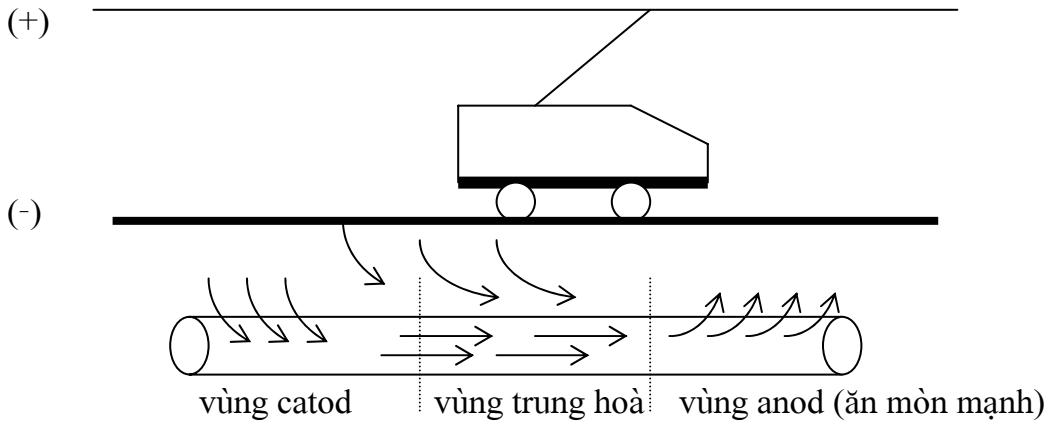
- Nếu trong chất điện giải có chứa các anion hoạt động thì không thể nào tạo màng thụ động. Do đó, tốc độ ăn mòn tiếp tục tăng.



Hình 6.6.

2.6. Ảnh hưởng của dòng điện rò:

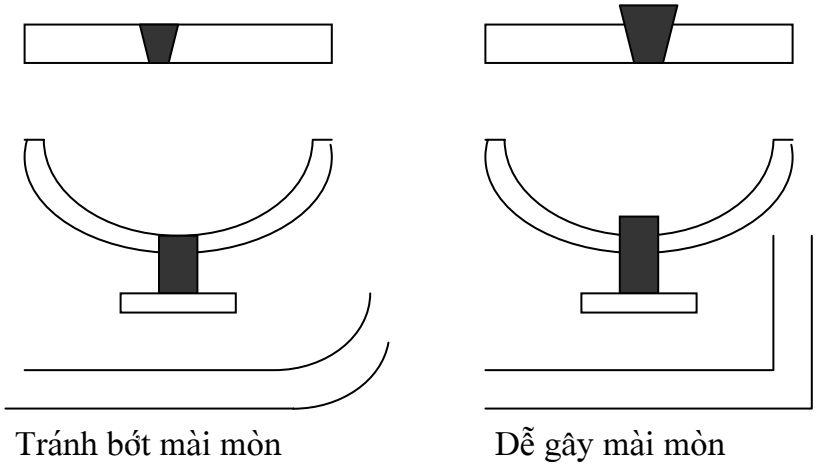
Rất nhiều thiết bị và đường ống làm việc ngầm dưới đất bị ăn mòn do tác động của dòng điện rò (chủ yếu là dòng một chiều, dòng xoay chiều không ảnh hưởng)



Hình 6.7.

2.7. Ảnh hưởng của các nhân tố khác:

Do một vài khâu trong chi tiết không đúng qui cách, gây nên ăn mòn. Nguy hiểm nhất là các chỗ nối, chỗ hàn, các mối hàn. (**Hình 6.8.**)



Hình 6.8.

III/ Chất làm chậm ăn mòn: (CLC)

3.1. Khái niệm:

Chất làm chậm ăn mòn là chất khi thêm vào môi trường một lượng nhỏ thì tốc độ ăn mòn điện hoá của kim loại và hợp kim giảm đi rất lớn. Cơ cấu tác dụng của chất làm chậm là ngăn cản quá trình anod và catod hay tạo màng.

Theo Balezin chất làm chậm có thể chia làm các loại sau:

Kiểu A: Chất làm chậm tạo trên bề mặt hợp kim một lớp màng mỏng.

Kiểu B: Chất làm chậm làm giảm sự xâm thực của môi trường.

Kiểu AB: kết hợp hai loại trên.

Ngoài ra theo một số tác giả khác chất làm chậm gồm có các loại sau:

- Dựa vào thành phần: CLC vô cơ, CLC hữu cơ.

- Dựa vào tính chất sử dụng: CLC trong dung dịch, CLC bay hơi.
- Dựa vào tính chất môi trường: CLC axit, CLC kiềm, CLC trung tính.

Để dánh giá CLC dựa vào hai chỉ số sau:

+ Hệ số tác dụng bảo vệ (Z):

$$Z = \frac{K_0 - K_1}{K_0}(\%)$$

K_o: Tốc độ ăn mòn kim loại trong dung dịch chưa có CLC (g/m^2.h).

K_1: Tốc độ ăn mòn kim loại trong dung dịch khi có CLC (g/m^2.h).

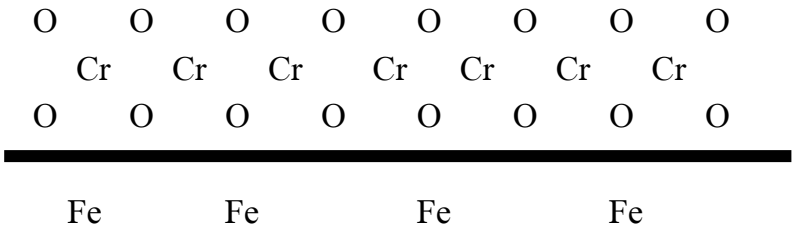
+ Hiệu quả bảo vệ (θ):

$$\theta = \frac{K_0}{K_0}(\%)$$

2.2. Chất làm chậm anod:

Thường là những chất oxy hoá, những chất này ngăn cản quá trình anod, nó làm thụ động hoá bề mặt anod và làm giảm quá trình anod. Những CLC anod thường được sử dụng: Na_2CrO_4, $NaNO_2$, hỗn hợp của ($NaNO_2$ + $NaCO_3$), ...

Ví dụ: Cromat hoá bề mặt sắt, thép:



Hình 6.9.

3.3. Chất làm chậm catod:

Thường là những chất hấp thụ oxy, do đó làm giảm tốc độ ăn mòn do sự khử phân cực oxy. Ngoài ra những chất này làm giảm hiệu ứng của catod hay giảm bề mặt catod. Những CLC catod thường được sử dụng: Na_2SO_3, $Ca(HCO_3)_2$, NH_2-NH_2, $ZnSO_4$, ... Ngoài ra, cũng có một số ion kim loại như As^{3+}, Bi^{3+} trong môi trường axit chúng sẽ phòng điện trên catod để tạo thành As hay Bi. Quá thế hydro trên các kim loại này cao hơn quá thế hydro trên thép.

3.4. Chất làm chậm hữu cơ:

Ngày nay, người ta đã tìm ra trên 3000 CLC, trong đó đa số là CLC hữu cơ. Tác dụng của CLC hữu cơ là hấp phụ lên bề mặt kim loại và làm giảm tốc độ ăn mòn.

Ảnh hưởng chất hấp phụ đến tốc độ ăn mòn do hai nhân tố chính:

+ Mức độ bao phủ bề mặt bởi ion hay phân tử của CLC hữu cơ.

+ Thay đổi điện thế khi bị hấp phụ.

Một số CLC hữu cơ thường được sử dụng trong môi trường axit H_2SO_4 22% như sau:

Bảng 6.2.

Tên chất	Công thức	Nồng độ	Z(%)	θ(%)
Utrotropin	$(CH_2)_6N_4$	1÷1.2%	96.7÷98	31÷47
Thioure'	$(NH_2)_2CS$	0.005÷0.01%	96	24÷25
Pyridin	C_5H_5N	1.5÷2%	40	1.7
Kaliiodua	KI	0.1÷1%	65	98.5
Benzidin	$NH_2C_5H_6$	9g/l	87.7	96.5

3.5. Chất làm chậm bay hơi:

Chất làm chậm bay hơi dùng để bảo vệ kim loại khi tiếp kim loại đó tiếp xúc với khói hoặc hơi, nên được gọi là CLC bay hơi. CLC bay hơi có áp suất hơi bão hoà cao, hơi của nó nhanh chóng chiếm đầy thể tích không gian kín, sau đó được hấp thụ lên bề mặt kim loại và bảo vệ kim loại trong một thời gian dài.

Những đặc trưng quan trọng của CLC bay hơi là:

+ $P_{hbh} = 10^{-2} \div 10^{-4}$ mmHg ở 20÷25°C.

+ Có tác dụng bảo vệ kim loại làm việc trong không gian kín.

Tác dụng của CLC bay hơi:

Chất làm chậm bay hơi có thể tác dụng với các chất khử phân cực, làm giảm độ ẩm của môi trường, làm cho bề mặt kim loại ghét nước, hay có thể tạo màng thụ động.

Phương pháp sử dụng CLC bay hơi:

+ Cho CLC bay hơi trong không gian kín: phòng, hòm kín.

+ Quét CLC bay hơi trên giấy bao gói.

Một số CLC bay hơi thường được sử dụng:

+ CLC phôtphat, loại này thường được dùng để bảo vệ thép, gang, crom, niken, thiếc. Phối liệu như sau:

77% $NaNO_2$ + 5.5% $(NH_4)_2HPO_4$ + 1% Na_2CO_3 (trọng lượng)

Hỗn hợp này ở dạng bột, cho vào bao bì và cứ $1m^3$ không gian cần 1.5kg bột.

+ CLC bay hơi trên cơ sổ natrinitrit và benzoat.

32.5% Benzoat + 16.5% $NaNO_2$ + 1% $(NH_4)_2CO_3$ (trọng lượng)

3.6. Chất làm chậm hoà tan trong dầu mỡ:

Chất làm chậm hoà tan trong dầu mỡ là hợp chất hữu cơ mà phân tử của nó có cấu tạo từ hai phần:

+ Gốc hydrocacbon có phân tử cao (thẳng hay vòng)

+ Nhóm hoạt động để bảo vệ kim loại

Công thức chung: $C_nH_{2n+1}A$.

A: -OH, -COOH, -COOMe, $-SO_3$, $--SO_3Me$, $-NO_2$, $-NH_2$.

Cơ cấu tác dụng của CLC trong dầu mỡ:

+ Ngăn cản sự khuyếch tán của nước và khí ăn mòn qua dầu mỡ.

+ Tạo trên bề mặt điện cực màng hấp thụ ghét nước, không cho nước đi qua, không bị nước phân huỷ.

Một số chất CLC trong dầu mỡ hiện nay được sử dụng:

Nitro hoá mỡ khoáng (có gắn gốc $-NO_2$), hợp chất hydrocacbon mạch cao có gắn các gốc $-SO_3$, $-NO_2$, $-NH_2$, hoặc hỗn hợp một số mỡ có nhiều gốc hoạt động thì hiệu quả bảo vệ cao hơn so với đơn chất.

CHƯƠNG 7
LỚP PHỦ BẢO VỆ

Lớp phủ bảo vệ là một trong những phương pháp phổ biến nhất hiện nay để chống ăn mòn kim loại.

Có ba loại lớp phủ bảo vệ:

- Lớp phủ kim loại
- Lớp phủ phi kim loại
- Lớp phủ bằng các hợp chất hoá học.

A. Lớp phủ kim loại:

I. Cơ cấu:

1.1. Lớp phủ anod:

Điện thế kim loại phủ âm hơn kim loại chính, do đó kim loại phủ đóng vai trò anod của pin ăn mòn. Ví dụ : Zn, Sn, Cd, ... lên trên nền sắt, thép.

1.2. Lớp phủ catod:

Điện thế kim loại phủ dương hơn kim loại chính, do đó kim loại phủ đóng vai trò catod và kim loại chính đóng vai trò là anod. Do đó, muốn bảo vệ kim loại chính lớp phủ phải đảm bảo các yêu cầu:

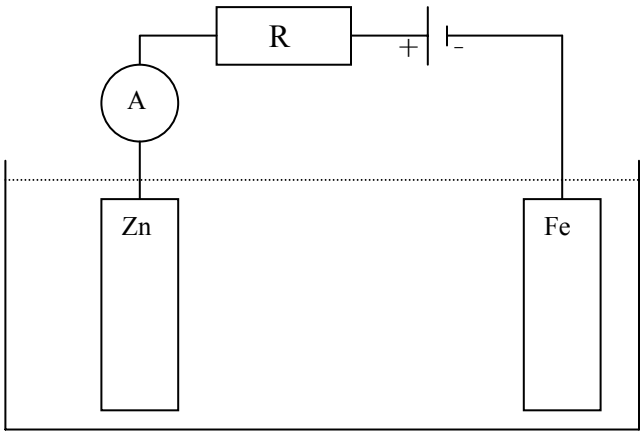
- Bền trong môi trường ăn mòn.
- Sít chặc, không có lỗ xốp, không có vết nứt.
- Bám chặc vào kim loại chính.

Ví dụ: Cu, Cr, Ni lên trên nền sắt, thép.

II. Phương pháp phủ:

2.1. Phương pháp điện: sử dụng nguồn điện một chiều

Bản chất của phương pháp này là kết tủa điện hoá từ các kim loại khác.



Hình 7.1.

2.2. Phương pháp nhiệt:

Bản chất của phương pháp này là nhúng kim loại cần bảo vệ vào kim loại khác ở dạng nóng chảy và kim loại nóng chảy bám lên bề mặt kim loại cần bảo vệ.

Những yêu cầu cơ bản để tạo thành lớp phủ:

- Kim loại nóng chảy có khả năng thấm ướt và dàng đều trên bề mặt kim loại cần bảo vệ.
- Tạo thành hợp kim giữa hai kim loại.
- Nhiệt độ nóng chảy thấp hơn kim loại cần bảo vệ.

* ***Ưu điểm***: đơn giản, năng suất cao.

* ***Nhược điểm***:

+ Chiều dày lớp phủ không ổn định, phụ thuộc vào nhiệt độ và thời gian nhúng.
+ Tiêu hao kim loại khá lớn (làm việc ở nhiệt độ cao nên kim loại dễ bị oxy hoá)
+ Lớp phủ không đều, không bằng phẳng
+ Không thể thực hiện được với các chi tiết phức tạp (lỗ, khe)

2.1.1. Nhúng kẽm:

Zn có điện thế âm hơn Fe nên có thể bảo vệ sắt khỏi ăn mòn trong không khí và trong nước.

a. Các bước tiến hành:

- Tẩy dầu mỡ trong dung dịch 6-10% NaOH, 2-5% Na_3PO_4 ở 80°C.
- Tẩy gỉ hoá học trong dung dịch 5-10% H_2SO_4 thời gian 30-35' (có thể tẩy gỉ điện hoá)
- Hoạt động hoá bề mặt Fe trong dung dịch 0.5-3% HCl hay trong dung dịch NH_4Cl đã acid hoá.
- Trợ dung hoá bề mặt kim loại.
- Sấy ở nhiệt độ 120-200°C.
- Nhúng vào dung dịch Zn nóng chảy.

b. Vai trò của chất trợ dung:

Mục đích của công đoạn này là làm sạch các chất bẩn trên bề mặt kim loại để tránh cho kim loại khỏi bị oxy hoá và làm cho kim loại thấm ướt tốt với kim loại nóng chảy.

Chất trợ dung chia làm hai loại:

* ***Trợ dung ướt***: 42-43% NH_4Cl + 13-14% ZnO + 42-43% $ZnCl_2$.

Chất trợ dung nóng chảy trên kim loại nóng chảy.

Các phản ứng có thể xảy ra như sau:

- Khi chất trợ dung tác dụng với Zn nóng chảy:

$$Zn + 2NH_4Cl \rightarrow Zn(NH_3)_2Cl_2$$

$$Zn(NH_3)_2Cl_2 \rightarrow ZnNH_3Cl_2 + NH_3$$

- Oxyt sắt bị khử theo phản ứng:

$$FeO + NH_4Cl \rightarrow FeOHCl + NH_3$$

$$FeOHCl + ZnNH_3Cl_2 \rightarrow FeCl_2 + ZnOHCl + NH_3$$

ZnOCl đóng vai trò chính trong việc thấm ướt bề mặt Fe. Vi vậy, $ZnCl_2$ có vai trò quan trọng trong chất trợ dung vì:

$$ZnCl_2 + H_2O \rightarrow [Zn(OH)_2Cl_2]H_2$$

- Ngoài ra có các phản ứng sau:

$$FeCl_2 + Zn \rightarrow ZnCl_2 + Fe\downarrow$$

$$ZnO + 2NH_4Cl \rightarrow ZnCl_2 + 2NH_3 + H_2O$$

* ***Trợ dungkhô***: 50% $ZnCl_2$ được hoà tan trong thiết bị riêng, trước khi nhúng Zn, cho kim loại Fe nhúng vào $ZnCl_2$, sau đó sấy khô, nhúng vào Zn nóng chảy.

2.1.2. Cấu tạo của lớp Zn:

Nhúng Fe vào Zn nóng chảy tạo thành lớp phủ Zn. Lớp phủ này có nhiều lớp, qua nghiên cứu cấu tạo của nó có thể chia làm 6 lớp:

- ***Lớp*** α: là lớp dung dich rắn chúa khoảng 95% trong lượng Fe.
- ***Lớp*** γ: có dạng Fe_5Zn_{21} hay Fe_3Zn_{10} chứa khoảng 18-20% trọng lượng Fe.
- ***Lớp*** δ: có dạng $FeZn_7$ chứa 7-12% trọng lượng Fe.
- ***Lớp*** σ: có dạng FeZn13 chứa 6% trọng lượng Fe.
- ***Lớp*** η: hàm lượng Zn khá nhiều, hàm lượng Fe chỉ còn 0.003%.
- ***Lớp*** ξ: là lớp trung gian giữa lớp η và lớp σ. Lớp này dòn làm giảm độ bền của lớp phủ.

Lớp $\eta + \sigma$: chiều dày của lớp Zn chiếm 50-60% chiều dày của lớp phủ.

2.1.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ và tạp chất:

* ***Ảnh hưởng của nhiệt độ***: nhiệt độ càng cao lớp phủ càng mỏng, chiều dày của lớp η càng nhỏ, nên Zn bị oxy hoá càng cao gây tổn thất lớn. Ngược lại, nhiệt độ càng thấp chiều dày lớp phủ càng lớn, nhưng lớp phủ ít bằng phẳng và khó thao tác.

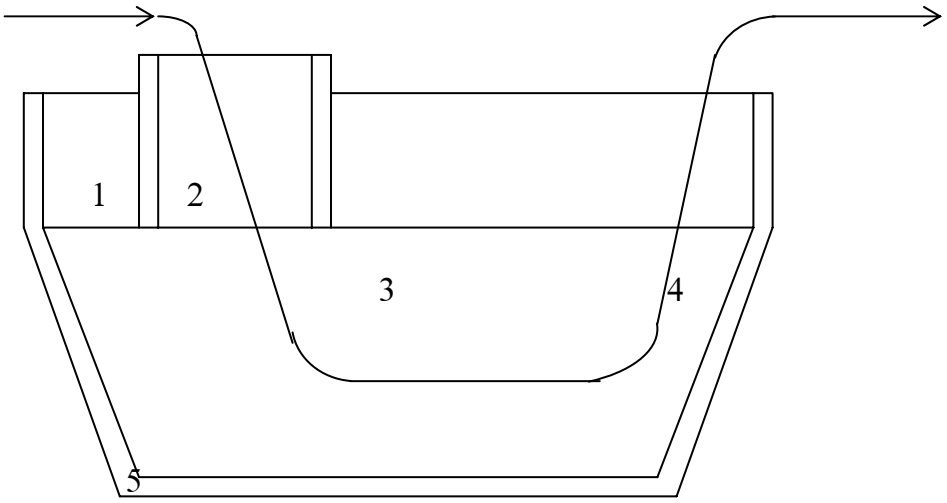
Thông thường khống chế nhiệt độ khoảng 435-470^oC.

* ***Ảnh hưởng của tạp chất***: Al là nguyên tố khá quan trọng, nếu trong Zn nóng chảy có khoảng 0.2-0.4% Al thì dù phương pháp trợ dung ướt hay khô đều cho lớp Zn bóng. Nhưng nếu hàm lượng Al nhiều hơn sẽ làm thay đổi tính chất cơ học của lớp phủ.

Tăng hàm lượng Al thì chiều dày của lớp σ sẽ giảm, làm cho chiều dày chung giảm. Khi hàm lượng Al đạt đến một giới hạn nào đó thì lớp trung gian biến mất và nếu hàm lượng Al vượt quá 0.4% thì $AlCl_3$ được tạo thành và làm cản trổ phản

ứng giữa Fe và Zn. Ngoài ra, các tạp chất khác như: Pb, Cd, Bi cũng ảnh hưởng đến chiều dày của lớp phủ Zn.

2.1.4. Cấu tạo của thùng nhúng Zn:



Hình 7.2.

1. Lớp Zn nóng chảy; 2. Chất trợ dung nóng chảy; 3. Lớp Pb nóng chảy
4. Vật tráng; 5. Vỏ thùng (bằng thép có lót lớp gạch samốt)

2.2. Nhúng thiếc: (đọc tài liệu)

B. Lớp phủ phi kim loại:

Có hai loại phổ biến hơn cả là sơn và tráng men.

I. Tráng men:

Dùng để bao phủ các thiết bị phản ứng có vỏ bọc gia nhiệt, tháp hấp thụ, ống trao đổi nhiệt (ruột gà), ...

1.1. Cơ cấu bảo vệ của lớp men:

Lớp men bám chắc vào kim loại, hoàn toàn không có lỗ xốp. Nước và không khí không thể thấm qua được. Độ bền của kim loại chính là độ bền của lớp men. Kim loại được tráng men có những ưu, nhược điểm như sau:

* ***Ưu điểm***:

- Lớp men tương đối bền trong môi trường xâm thực: khí quyển, dung dich muối trung tính, trong nước, trong acid có tính oxy hoá, kiềm yếu.
- Giữ vẻ đẹp và ổn định trong một thời gian dài.
- Công nghệ tráng men đơn giản, nguyên liệu dễ tìm.

* ***Nhược điểm***:

- Không thể bóc lớp phủ ra được, do đó khi lớp men hư thì không thể phục hồi chi tiết như ban đầu được.
- Lớp men dễ vỡ do tác dụng cơ học.

- Không thể thực hiện được cho các chi tiết phức tạp.
- trong môi trường kiềm mạnh, hoặc môi trường HF lớp men sẽ bị phá huỷ:

$$SiO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2SiO_3 + H_2O$$
$$SiO_2 + HF \rightarrow SiF_4 + 2H_2O$$

1.2. Nguyên liệu sản xuất men: có 2 nhóm chính

* ***Vật liệu tạo thành thuỷ tinh***: cát thach anh là vật liệu chính để sản xuất ra men. Thành phần SiO_2 chiếm từ 95-98.8%, nhiệt độ nóng chảy cao 1600-1700^oC, cho nên cần phải thêm một số chất phụ gia.

* ***Các chất phụ gia***: tuỳ thuộc vào tính chất của men mà cho các chất phụ gia khác nhau:

- Hạ thấp nhiệt độ nóng chảy dùng $Na_2O.PbO$
- Men bền hoá thêm các loại oxyt $B_2O_3.PbO$
- Ảnh hưởng hệ số giản nở nhiệt thêm $Na_2O.K_2O$
- Chất làm đục CaF_2, $3NaF.AlF_3$ (criolit Na_2AlF_6)
- Chất oxy hoá để oxy hoá cacbon ở dạng bẩn: $NaNO_3$, KNO_3, MnO_2.
- Chất tạo màu:

$Pb_2Pb_4O_7$: màu vàng
$C_oO + Cr_2O_3$: màu xanh nước biển
Cr_2O_3 : màu xanh lá cây

1.3. Tráng men:

* ***Men nền***: phải đảm bảo men bám chắc vào kim loại, không cho kim loại tác dụng với môi trường xâm thực. Chiều dày của lớp men này 0.1-0.2 mm.

* ***Men ngoài***: trang trí và bền cơ học.

Tráng men có thể dùng hai phương pháp ướt hay khô.

II. Sơn:

Sơn là loại chất lỏng được cấu tạo từ chất tạo màng và một số chất hoà tan trong dung môi dễ bay hơi. Tuỳ thuộc vào chất tạo màng mà có nhiều loại sơn khác nhau.

2.1. Vai trò của lớp sơn:

- Chống gỉ
- Trang trí
- Cách điện, sơn chịu nhiệt, chịu hà, chịu acid, chịu kiềm, chịu xưng dầu.

2.2. Yêu cầu của màng sơn:

- Sơn phải bám chắc vào kim loại nền.
- Phải ổn định hoá học
- Không thấm nước, thấm khí, không bị nước phân huỷ.

- Phải chậm lão hoá.

2.3. Thành phần màng sơn:

**** Chất tạo màng***: là thành chủ yếu, chất tạo màng có thể là: dầu thảo mộc, nhựa thiên nhiên, nhựa tổng hợp.

* ***Dung môi***: chất lỏng dễ bay hơi, dùng để hoà tan chất tạo màng.

* ***Bột màu***: các oxyt kim loại mịn hoặc các bột màu hữu cơ, không hoà tan trong nước, có tác dụng làm cho màng sơn nhẵn, có màu đẹp, có độ bền cơ học cao. Lượng bột màu chiếm khoảng 10% trọng lượng sơn.

2.4. quá trình gia công màng sơn:

- Xử lí bề mặt trước khi sơn
- Chọn sơn
- Các lớp sơn
  + Sơn nền: làm cho bề mặt không gỉ và làm nền
  + Sơn lót: làm phẳng bề mặt lớp sơn nền
  + Sơn phủ: tuỳ theo yêu cầu và tác dụng mà chọn sơn.

- Sấy khô màng sơn.

C. Lớp phủ hợp chất hoá học:

I. Oxy hoá và nhuộm màu kim loại:

1.1. Oxy hoá kim loại đen:

Để bảo vệ kim loại đen khỏi ăn mòn thường người ta tạo trên bề mặt kim loại đó một lớp oxyt theo phương pháp hoá học hay điện hoá. Phương pháp điện hoá ít được sử dụng và không được đề cập trong phần này.

a. Oxy hoá theo phương pháp hoá học:

Quá trình này thường được tiến hành trong dung dịch kiềm đặc có chứa các chất oxy hoá.

Phương pháp hoá học được dùng phổ biến hơn phương pháp điện hoá.

Cơ cấu tạo màng oxyt như sau:

- Hoà tan Fe trong kiềm tạo thành màng oxyt (muối oxyt thấp):

$$Fe \rightarrow Na_2FeO_2$$

- Oxy hoá muối oxyt thấp thành muối oxyt cao:

$$Na_2FeO_2 \rightarrow Na_2Fe_2O_4$$

- Tác dụng hai muối trên tạo oxyt sắt từ:

$$Na_2FeO_2 + Na_2Fe_2O_4 \rightarrow Fe_3O_4$$

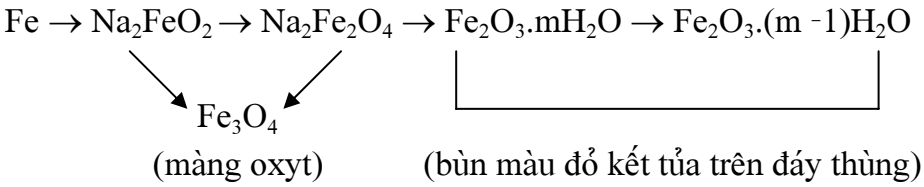
- Thuỷ phân muối oxyt cao:

$$Na_2Fe_2O_4 + (m+1)H_2O \rightarrow Fe_2O_3.mH_2O$$

- Khử hydrat hoá một phần:

$$Fe_2O_3.mH_2O \rightarrow Fe_2O_3.(m-1)H_2O$$

Các giai đoạn trên có thể được tổng quát như sau:



Cấu tạo màng và chiều dày màng phụ thuộc vào tốc độ tạo thành trung tâm kết tinh và tốc độ phát triển màng. Nếu tốc độ tạo trung tâm kết tinh lớn hơn tốc độ phát triển màng (nồng độ chất oxy hoá cao) thì màng tạo thành nhanh, sít chặc, nhưng mỏng. Ngược lại, Nếu tốc độ tạo trung tâm kết tinh bé hơn tốc độ phát triển màng (nồng độ kiềm cao) thì màng tạo thành dày nhưng xốp.

Chất oxy hoá được sử dụng ở đây là các muối nitric và nitrat. Dùng muối nitric cho màu xanh sáng, còn muối nitrat cho màu đen.

Bảng 7.1. Thành phần và chế độ oxy hóa

STT	Thành phần		Chế độ oxy hoá	
1	NaOH $NaNO_3$ $NaNO_2$	700-800 g/l 200-250 g/l 50-70 g/l	138-140°C (khi nhúng) 142-146°C (khi lấy ra)	20-120 phút
2	NaOH $NaNO_3$	1000-1100 g/l 130-140 g/l	145-150°C (khi nhúng) 160-165°C (khi lấy ra)	60-90 phút

Dung dịch 1 cho màng oxyt bóng, dung dịch 2 cho màng oxut mờ.

Ngoài ra có thể tiến hành oxy hoá kim loại đen trong dung dịch acid H_3PO_4 thì cho màng oxyt tốt hơn về cả tính chất cơ học và độ bền liên kết, độ bền ăn mòn so với dung dịch kiềm. Đặc biệt, quá trình này có thể tiến hành oxy hoá cho cả kim loại đen và kim loại màu. Quá trình tiến hành nhanh, ít tốn nhiệt lượng.

Bẳng 7.2. Thành phần và chế độ oxy hóa

Cấu tử	Thành phần (g/l)			Nhiệt độ	Thời gian
H_3PO_4	4-10	4-10	2-10		
$Ca(NO_3)_2.4H_2O$	70-100	-	-		
$Ba(NO_3)_2$	-	70-100	70-100	100°C	40-45 phút
MnO_2	1.0-2.0	1.0-2.0	1.0-2.0		
Ni	-	8-10	-		
$Fe(H_2PO_4)_2$	-	-	30-40		
$Mn(H_2PO_4)_2$					

1.2. Oxy hoá kim loại màu:

Để bảo vệ và trang trí kim loại màu, người ta thường tạo trên bề mặt kim loại đó một lớp oxyt theo phương pháp hoá học hay điện hoá.

1.2.1. Oxy hoá đồng:

Oxy hoá đồng để chống ăn mòn, trang trí trong công nghiệp và thiết bị quang học.

a. Oxy hoá theo phương pháp hoá học:

Màng oxyt tạo thành dày khoảng 1μm, có thành phần chủ yếu là CuO.

Thành phần và chế độ oxy hoá như sau:

NaOH	50 g/l
$K_2S_2O_8$	15 g/l
Nhiệt độ	60-65°C
Thời gian	5 phút

b. Oxy hoá theo phương pháp điện hoá:

Màng oxyt tạo thành dày khoảng 1-2μm, có độ bền cơ học và độ bền ăn mòn cao và có thể oxy hoá các loại hợp kim của Cu.

Thành phần và chế độ oxy hoá như sau:

NaOH	100-250 g/l
Nhiệt độ	80-90°C (Cu)
60-70 °C (đồng thau)	
i_a	0.5 A/dm^2
Điện thế	2-6 Volt
Thời gian	30 phút

Để oxy hoá và nhuộm màu vàng của đồng, người ta không sử dụng dòng điện ngoài mà chỉ cho Cu tiếp xúc với Al. Giữa Cu và Al sẽ xuất hiện một hiệu điện thế.

Thành phần và chế độ oxy hoá:

$CuSO_4$	50 g/l
NaOH	35 g/l
$C_2H_2O_4$	30 g/l
pH	9.2-9.6
Nhiệt độ	20-32°C
Thời gian	7 phút

Tỉ lệ bề mặt Cu:Al = 4:1

Dung dịch khác nhau cho màu khác nhau và thời gian khác nhau cũng cho màu khác nhau.

1.2.2. Oxy hoá nhôm:

a. Oxy hoá theo phương pháp hoá học:

Oxy hoá Al theo phương pháp này, chiều dày màng oxyt Al đạt được không cao khoảng 0.5 - 1μm và có độ bền kém.

Thành phần và chế độ oxy hoá:

Na_2CO_3	50 g/l
NaOH	2-2.5 g/l
Na_2CrO_4	15 g/l
Nhiệt độ	80-100°C
Thời gian	5-30 phút

b. Oxy hoá theo phương pháp điện hoá:

- Cơ cấu tạo màng oxyt:

+ Quá trình anod:

$$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e \quad (1)$$

$$OH^- \rightarrow O_2 + H_2O + 4e \quad (2)$$

Quá trình này có thể chia làm nhiều giai đoạn:

$$2OH^- \rightarrow O^{2-} + H_2O$$

$$O^{2-} \rightarrow O^- + e$$

$$O^- \rightarrow O + e$$

$$2O \rightarrow O_2$$

$$2Al^{3+} + 3O^{2-} \rightarrow Al_2O_3 \quad (3)$$

$$2Al + 3O \rightarrow Al_2O_3 \quad (4)$$

+ Quá trình catốt:

$$H^+ + 2e \rightarrow H_2 \quad (5)$$

Nhôm khi mới cho vào dung dịch điện li có thể xảy ra phản ứng sau:

$$2Al + 3H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3H_2 \quad (6)$$

Màng được hình thành sẽ tác dụng với dung dịch điện li:

$$Al_2O_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3H_2O \quad (7)$$

- Cơ cấu phát triển màng oxyt và hình thành các lỗ xốp:

Quá trình tạo màng oxyt xảy ra theo phản ứng (3) và (4). Lớp oxyt nhôm mới hình thành mỏng sít và chiều dày hầu như không thay đổi. Khi đã tạo màng oxyt thì cũng tồn tại hai quá trình là phát triển màng và hoà tan màng (phản ứng 7). Quá trình hoà tan này để lại trên bề mặt lớp oxyt nhôm nhiều lỗ xốp, lúc này oxy nguyên tử và ion oxy khuyếch tán qua màng dưới đáy các lỗ xốp đó để tiếp tục oxy hoá nhôm. Lớp oxyt mới lại được hình thành, lớp này nằm giữa bề mặt phân chia kim loại và oxyt, phần này sẽ phát triển về mọi hướng là làm cho lớp oxyt dày thêm. Mặt khác, trên dáy lỗ xốp phía ngoài màng sẽ xảy ra quá trình hoà tan màng oxyt. Hai quá trình xảy ra đồng thời và cạnh tranh nhau. Nếu tốc độ phát triển màng lớn hơn tốc độ hoà tan màng thì lớp oxyt dày sẽ được tạo thành. Ngược lại, tốc độ phát triển màng nhỏ hơn hoặc bằng tốc độ hoà tan màng thì lớp oxyt sẽ không được tạo thành hoặc bị hoà tan.

Tóm lại, lớp oxyt bao gồm hai lớp: lớp trong cùng mỏng sít, lớp ngoài dày có nhiều lỗ xốp (chính lỗ xốp là các trung tâm phát triển màng).

Ngoài ra, trên thành các lỗ xốp ngoài cùng có cá phản ứng hydrat:

$$Al_2O_3 + H_2O \rightarrow Al_2O_3.H_2O \quad (8)$$

Hay $$Al_2O_3 + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3.3H_2O \quad (9)$$

Và cũng có quá trình hoà tan:

$$Al_2O_3.nH_2O + 3H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + (n+3)H_2O \quad (10)$$

Chú ý:

- Sự phát triển màng oxyt phụ thuộc vào tỉ lệ tốc độ của hai quá trình diễn biến đồng thời: sự hình thành màng nhờ oxy hoá điện hoá và hoà tan màng do tác dụng của chất điện li.

- Tốc độ tạo màng được xác định bằng mật độ dòng (i_a cao tạo màng nhanh). Tốc độ hoà tan màng phụ thuộc vào bản chất và nhiệt độ của dung dịch điện li (nhiệt độ cao, tốc độ hoà tan màng lớn).

- Thành phần và chế độ oxy hoá:

Có thể sử dụng nhiều loại chất điện li khác nhau tuỳ thuộc vào mục đích sử dụng màng oxyt, nhưng thông thường người ta hay sử dụng dung dịch H_2SO_4 làm chất điện li.

Dòng điện sử dụng có thể là dòng xoay chiều hay một chiều, nhưng dùng dòng một chiều cho màng oxyt cứng, sít hơn.

Bảng 7.3. Thành phần và chế độ oxy hóa

Thành phần và chế độ	Dòng một chiều	Dòng xoay chiều
H_2SO_4 (g/l)	180-200	125-130
Nhiệt độ (^oC)	15-23	12-25
i_a (A/dm^2) Al	1.5-2	1.5-2
i_a (A/dm^2) Dura	0.8-1.2	1.5-2
Điện thế (Volt) Al	12-13	21-28
Điện thế (Volt) Dura	13-28	19-26
Thời gian (phút)	40-50	40-50 (Al) 30-40 (Dura)

Chú ý: muốn có màng oxyt dày, chịu mài mòn phải oxy hoá trong dung dịch lạnh 1÷3^{o}C, i_a =2÷2.3 A/dm^2, thời gian = 3÷4 h.

1.2.3. Nhuộm màu nhôm và hợp kim nhôm:

Do màng oxyt có nhiều lỗ xốp nên có khả năng hấp phụ các chất màu hữu cơ, vô cơ, dôi khi các chất màu này tác dụng với màng oxyt tạo thành các hợp chất hoá học. Ngoài ra, các phản ứng tạo màu có thể xảy ra trên lỗ xốp làm cho màng oxyt có màu.

Ví dụ: muốn nhuộm màu vàng da cam cho nhôm, người ta nhúng mẫu nhôm đã anốt hoá vào dung dịch 5÷10g/l $K_2Cr_2O_4$ thời gian khoảng 30 phút, rửa sạch, sau đó đem nhúng vào trong dung dịch 50÷100g/l $AgNO_3$ cũng trong thời gian 30 phút. Màu của màng oxyt sẽ xuất hiện do phản ứng sau

$$K_2Cr_2O_4 + AgNO_3 = Ag_2Cr_2O_4\downarrow + 2KNO_3$$

vàng da cam

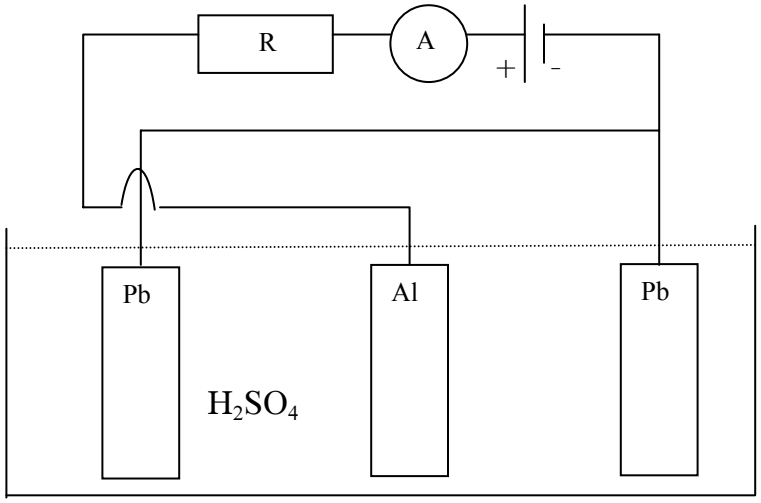
Bảng 7.4. Thành phần dung dịch khi nhuộm màu các hợp chất vô cơ.

Màu nhuộm	Dung dịch 1		Dung dịch 2		Hợp chất màu
	Muối	Nồng độ (g/l)	Muối	Nồng độ (g/l)	
Xanh	$FeCl_2$	10-100	$K_4Fe(CN)_6$	10-50	Xanh da trời
Da lương	$CuSO_4$	10-100	$K_4Fe(CN)_6$	10-50	$CuFe(CN)_6$
Vàng	$Pb(CH_3COO)_2$	100-200	$K_2Cr_2O_7$	50-100	$PbCr_2O_7$
Trắng	$Pb(CH_3COO)_2$	10-50	Na_2SO_4	10-50	$PbSO_4$
Vàng ánh	Na_2SO_3	10-50	$KMnO_4$	10-50	MnO
Đen	$Co(CH_3COO)_2$	10-100	$KMnO_4$	15-25	CoO

Bảng 7.5. Thành phần dung dịch khi nhuộm màu các hợp chất hữu cơ.

Tên chất màu	Nồng độ (g/l)	pH	Nhiệt độ (^oC)
Alizarin vàng	5		50
Vàng da cam cho nhôm	1-3	4-5	20-25
Màu tím cho nhôm	1	4-7	50-60
Vàng 53 cho nhôm	1	6-7	50-60
Xanh cho nhôm	1	3-4	50-60
Alizarin đỏ	2		50-60

1.2.4. Sơ đồ mạch:



Hình 7.3.

II. Phốt phát hoá kim loại:

Là tạo trên bề mặt kim loại màng phốt phát không tan bám chặc với kim loại nền. Màng phốt phát không chịu được trong dung dịch axit và kiềm mạnh. Ở nhiệt độ cao (400-500^{o}C) màng phốt phát cũng không chịu được lâu.

2.1. Phốt phát hoá nóng:

2.1.1. Phốt phát hoá thường:

Nhúng mẫu thép vào dung dịch muối phốt phát ở dạng hoà tan, thường sử dụng là muối Majef: $Mn(H_2PO_4)_2.H_2O$, $Mn(HPO_4)$, $Fe(H_2PO_4)_2$ hay monophotphat Zn. Có dạng tổng quát như sau: $Me(H_2PO_4)_2$

Muối này ở nhiệt độ thường bị phân huỷ nhưng không đáng kể:

$$Me(H_2PO_4)_2 \Leftrightarrow Me(HPO_4) + H_3PO_4 \qquad (1)$$

Đun nóng sẽ phân huỷ triệt để hơn:

$$4Me(H_2PO_4)_2 \Leftrightarrow Me(HPO_4) + Me_3(PO_4)_2 + 5H_3PO_4 \quad (2)$$

Khi nhúng thép vào dung dịch phôt phát sẽ xảy ra hai quá trình sau:

* Quá trình anốt: $Fe \rightarrow Fe^{2+}$

* Quá trình catốt: $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$

Ion H^+ do sự phân li của H_3PO_4 tự do hay do các phản ứng sau:

$$Me(H_2PO_4)_2 \Leftrightarrow Me^{2+} + 2H_2PO_4^- \quad (3)$$

$$H_2PO_4^- \Leftrightarrow H^+ + HPO_4^{2-} \quad (4)$$

$$HPO_4^{2-} \Leftrightarrow H^+ + PO_4^{3-} \quad (5)$$

Kết quả là lớp dung dịch gần sát bề mặt mẫu thép giàu ion Fe^{2+} cũng như các ion HPO_4^- và PO_4^{3-}. Tích số tan của $FeHPO_4$, $MnHPO_4$, cũng như $Fe_3(PO_4)_2$, $Mn_3(PO_4)_2$ rất nhỏ. Do vậy, lớp dung dịch gần sát bề mặt mẫu thép đạt đến quá bảo hoà và kết tinh lên bề mặt thép tạo thành lớp phủ phốt phát theo phản ứng:

$$Fe^{2+} + HPO_4^{2-} = FeHPO_4 \quad (6)$$

$$Mn^{2+} + HPO_4^{2-} = MnHPO_4 \quad (7)$$

$$Zn^{2+} + HPO_4^{2-} = ZnHPO_4 \quad (8)$$

$$3Fe^{2+} + 2PO_4^{3-} = Fe_3(PO_4)_2 \quad (9)$$

$$3Mn^{2+} + 2PO_4^{3-} = Mn_3(PO_4)_2 \quad (10)$$

$$3Zn^{2+} + 2PO_4^{3-} = Zn_3(PO_4)_2 \quad (11)$$

Thời gian phốt phát hoá khoảng 35-50 phút, nhiệt độ dung dịch duy trì khoảng 96-98$_o$C. Nhiệt độ cao, muối sẽ bị phân huỷ theo phản ứng (1) và (2). Do đó, $MeHPO_4$ và $Me_3(PO_4)_2$ có thể kết tủa lên bề mặt thép và cả ngoài dung dịch. Ngược lại, nếu nhiệt độ thấp thì thời gian phốt phát hoá sẽ kéo dài.

Thời gian, chiều dày, cấu trúc của lớp phốt phát hoá phụ thuộc vào các yếu tố sau:

- Kim loại.
- Phương pháp gia công bề mặt trước khi phốt phát hoá.
- Nhiệt độ.
- Tạp chất có trong dung dịch (SO_4^{2-}, Cl^-)
- Tỉ số axit chung và axit tự do.

- ***Độ axit tự do*** được xác định bằng phép chuẩn độ với metyldacam. Cứ 10ml dung dịch thì mất 3-4ml NaOH 0.1N
- ***Độ axit chung*** được xác định bằng phép chuẩn độ với phenolphtalein. Cứ 10ml dung dịch thì mất 28-30ml NaOH 0.1N

Lượng dung dịch NaOH 0.1N chuẩn này được biểu thị bằng điểm. Vì vậy, chỉ số axit chung 28-30 điểm và chỉ số axit tự do 3-4 điểm.

Thành phần và chế độ làm việc:

Majef	32g/l
Nhiệt độ	98-100°C
Thời gian	40-65 phút
Axit chung/Axit tự do	7-8

2.1.2. Phốt phát hoá nhanh:

Để giảm thời gian phốt phát hoá xuống còn 10-15 phút, người ta thêm vào dung dịch phốt phát các chất khử phân cực: muối bisunphit, sunphit hay các hợp chất hữu cơ: hydroxylamin, nitrobenzen, thioure'.

2.2. Phốt phát hoá lạnh:

Là phốt phát hoá ở nhiệt độ thường, không tốn nhiệt năng, không cần khống chế nhiệt độ một cách nghiêm ngặt. Tuy nhiên, màng phốt phát thu được mỏng thường được dùng làm nền cho lớp sơn.

Thành phần và chế độ làm việc:

Dung dịch 1:

Majef	35-45g/l
$Zn(NO_3)_2$	70-90g/l
NaF	4-6g/l
Thời gian	20-40 phút
Axit chung/Axit tự do	10-13

Dung dịch 2:

H_3PO_4	35-45g/l
ZnO	15-17g/l
$NaNO_2$	4-6g/l
Thời gian	15-20 phút
pH	2-3

PHỤ LỤC

ĐƠN VỊ & CÁCH TÍNH TỐC ĐỘ ĂN MÒN:

Tốc độ ăn mòn được tính bằng **mils (1mils = 0.001 inch; 1inch = 2.54cm)** tức là mức độ xuyên thủng trên một năm (**MPY: penetration per year**) có thể tính theo công thức sau:

$$MPY = \frac{534 \times W}{D \times A \times T} \quad \text{(cm/h)}$$

534: hằng số

W: khối lượng mất đi (mg)

D: tỉ khối (g/cm^3)

A: diện tích mẫu (cm^2)

T: thời gian (h)

1MPY = 0.0254 mm/năm = 25.4 μm/năm = 2.90 nm/h = 0.805 pm/s

$1m = 10^3$ mm = 10^6 μm = 10^9 nm = 10^{12} pm

Bảng 8.1. Độ bền ăn mòn

Độ bền ăn mòn	MPY
Không bị ăn mòn	<1
Đặc biệt	1-5
Tốt	5-20
Khá tốt	20-50
Kém	50-200
Không chấp nhận được	>200

TÀI LIỆU THAM KHẢO:

1/ W.A. SChultze; Phan Lương Cầm. *Ăn mòn & bảo vệ kim loại*. 1985.

2/ Nguyễn Đình Luyện. *Ăn mòn và bảo vệ kim loại*. NXB Công nhân kỹ thuật, 1980.

3/ Nguyễn Đình Phổ. *Ăn mòn và bảo vệ kim loại*. NXB T.P. Hồ Chí Minh, 1980.

4/ Nguyễn văn Tuế. *Ăn mòn và bảo vệ kim loại*. NXB Khoa học kỹ thuật, 2001.

5/ H.H. VHLIG. *Corrosion and corrosion control*. New York, 1971.

6/ L.L. SHREIR. *Corrosion I and II.* London, 1976.

7/ DENNY A. JONES. *Principle and prevention of Corrosion.* New York, 1992.

8/ B. COTTIS. *Introduction to corrosion*. 2002.

9/ M. Pourbaix. *Atlas of Electrochemical Equilibria in aqueous Solution*. Oxford, 1966.

10/ http://www.cp.umist.ac.uk/CPC/Courses

11/ http://www. umist.ac.uk/corrosion/lecturenotes/Echem

MỤC LỤC

CHƯƠNG 1: MỞ ĐẦU

I. Tình hình ăn mòn và bảo vệ kim loại của thế giới và Việt Nam.

II. Đại cương ăn mòn

2.1. Định nghĩa

2.2. Phân loại

CHƯƠNG 2: ĂN MÒN ĐIỆN HOÁ

I. Khái niệm

1.1. Giới thiệu

1.2. Phản ứng điện hóa

1.3. Định luật Faraday

II. Điện thế điện cực

2.1. Lớp điện tích kép

2.2. Nguyên nhân xuất hiện lớp điện tích kép

2.3. Các loại điện cực so sánh

III. Phương trình động học cơ bản của quá trình điện cực

3.1. Năng lượng hoạt hóa tự do

3.2. Quá trình phân cực hoạt hóa ở trạng thái cân bằng
3.3. Quá trình phân cực hoạt hóa ở trạng thái không cân bằng

IV. Động học các quá trình điện cực
4.1. Phản ứng điện cực bị khống chế bởi giai đoạn chuyển điện tích
4.2. Phản ứng điện cực bị khống chế bởi giai đoạn khuếch tán
4.3. Sự phân cực liên hợp

CHƯƠNG 3: LÝ THUYẾT ĂN MÒN HỖN HỢP

I. Cơ cấu ăn mòn điện hóa
II. Điều kiện nhiệt động của quá trình ăn mòn
III. Ăn mòn với sự khử phân cực hydro và oxy
3.1. Ăn mòn với sự khử phân cực hydro
3.2. Ăn mòn với sự khử phân cực oxy
IV. Lý thuyết điện thế hỗn hợp

CHƯƠNG 4: GIẢN ĐỒ ĐIỆN THẾ - pH (GIẢN ĐỒ POURBAIX)

I. Giới thiệu
II. Giản đồ E-pH của nước sạch ở 25°C
III. Giản đồ E-pH của hệ Fe-H_2O ở 25°C
IV. Công dụng của giản đồ E-pH

CHƯƠNG 5: THỤ ĐỘNG HOÁ VÀ PHƯƠNG PHÁP BẢO VỆ ĐIỆN HOÁ

I. Thụ động hóa kim loại
1.1. Khái niệm
1.2. Động học của quá trình thụ động hóa kim loại
1.3. Bảo vệ anốt
II. Bảo vệ điện hóa bằng cách thay đổi điện thế điện cực
2.1. Khái niệm
2.2. Bảo vệ bằng Protector
2.3. Bảo vệ bằng dòng điện ngoài

CHƯƠNG 6: NHỮNG NHÂN TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN TỐC ĐỘ ĂN MÒN

I. Những nhân tố bên trong
   1.1. Tính bền nhiệt động của kim loại
   1.2. Vị trí của kim loại trong bảng hệ thống tuần hoàn
II. Những nhân tố bên ngoài
   2.1. Ảnh hưởng của pH
   2.2. Ảnh hưởng thành phần và nồng độ của dung dịch muối
   2.3. Ảnh hưởng của nồng độ oxy
   2.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ
   2.5. Ảnh hưởng của tốc độ chuyển động của dung dịch
   2.6. Ảnh hưởng của dòng điện rò
   2.7. Ảnh hưởng của các nhân tố khác
III. Chất làm chậm ăn mòn
   3.1. Khái niệm
   3.2. Chất làm chậm anốt
   3.3. Chất làm chậm catốt
   3.4. Chất làm chậm hữu cơ
   3.5. Chất làm chậm bay hơi
   3.6. Chất làm chậm hòa tan trong dầu mỏ

CHƯƠNG 7: LỚP PHỦ BẢO VỆ

A. Lớp phủ kim loại

I. Cơ cấu
   1.1. Lớp phủ anốt
   1.2. Lớp phủ catốt
II. Phương pháp phủ
   2.1. Phương pháp điện
   2.2. Phương pháp nhiệt

B. Lớp phủ phi kim loại

I. Tráng men
   1.1. Cơ cấu bảo vệ của lớp men
   1.2. Nguyên liệu sản xuất men
   1.3. Tráng men
II. Sơn

2.1. Vai trò của lớp sơn
2.2. Yêu cầu của màng sơn
2.3. Thành phần của màng sơn
2.4. Quá trình gia công màng sơn

C. Lớp phủ các hợp chất yhóa học

I. Oxy hóa và nhuộm màu kim loại
1.1. Oxy hóa kim loại đen
1.2. Oxy hóa kim loại màu

II. Phốt phát hóa kim loại
2.1. Phốt phát hóa nóng
2.2. Phốt phát hóa lạnh

LỜI GIỚI THIỆU

Ăn mòn và bảo vệ kim loại là một ngành khoa học có liên quan đến nhiều lĩnh vực khác nhau: kim loại học, hoá lí, hoá phân tích, hoá polimer, hoá môi trường, hoá silicat .... Giáo trình được soản thảo ngắn gọn, súc tích nhằm giúp cho giáo viên và sinh viên dễ đọc và nắm bắt được vấn đề một cách dễ dàng. Nhìn chung, các chương được thiết kế từ phần định tính, mô tả bao gồm nguyên lí và các tính chất nhiệt động đến phần định lượng bao gồm các phương pháp ngăn cản và các phương pháp kiểm tra. Đặc biệt, phần cuối cùng đề cập đến một số ứng dụng mang tính thực tế cao. Thật vậy, giáo trình này có thể cung cấp thông tin cho bạn đọc một số kiến thức mong muốn.

Một số kiến thức về điện hoá đã được trình bày khá chi tiết trong các chương 2, chương 3 và chương 4, nhằm giúp cho sinh viên có một công cụ để nghiên cứu về những vấn đề phân tích và bảo vệ kim loại khỏi ăn mòn. Chương 5 đề cập đến vấn đề thụ động hoá kim loại và các phương pháp điện hoá chống ăn mòn. Chương 1 giới thiệu tổng quan về các dạng ăn mòn thường gặp trong thực tế. Hai chương cuối đề cập đến các nhân tố ảnh hưởng đến tốc độ ăn mòn và một số phương pháp có hiệu quả được sử dụng để chống ăn mòn trong thực tế.

Giáo trình này không phải là một cẩm nang cho vấn đề ăn mòn và chống ăn mòn. Điều cần nhấn mạnh là đề cập đến nguyên lí và một số phương pháp đã được nghiên cứu để làm giảm tính ăn mòn của kim loại trong thực thế công nghiệp hiện nay. Thật vậy, mục đích của giáo trình này nhằm giới thiệu một cách khái quát về nguyên lý và cách phòng chống ăn mòn kim loại cho các sinh viên không thuộc chuyên ngành điện hoá và ăn mòn kim loại ở các trường Đại học và Cao đẳng kỹ thuật ở các năm thứ hai và thứ ba hoặc có thể làm cơ sổ cho các người bắt đầu nghiên cứu về ngành khoa học này.

Tác giả xin chân thành cảm ơn Bộ môn Công nghệ hoá học, Khoa Hoá kỹ thuật, lãnh đạo trường Đại Học Bách Khoa Đà Nẵng cũng như Đại Học Đà Nẵng đã tạo mọi điều kiện thuận lợi trong quá trình biên soạn và xuất bản giáo trình này.

Tuy vậy, giáo trình này còn rất nhiều khiếm khuyết, rất mong được sự góp ý của các độc giả đặc biệt là của đồng nghiệp, sinh viên và các nhà nghiên cứu trong lĩnh vực ăn mòn và chống ăn mòn để giáo trình ngày một hoàn thiện hơn.

Xin chân thành cảm ơn.

Đà Nẵng, ngày 20 thàng 06 năm 2003

ThS. LÊ NGỌC TRUNG

CHƯƠNG 1

MỞ ĐẦU

I/ Tình hình ăn mòn và bảo vệ kim loại của thế giới và Việt Nam.

II/ Đại cương ăn mòn:

3. Định nghĩa:

Ăn mòn kim loại là sự tự phá huỷ kim loại do tác dụng hoá học và điện hoá giữa chúng với môi trường bên ngoài.

Nói một cách khác ăn mòn là quá trình chuyển biến kim loại từ dạng nguyên tố thành dạng hợp chất. Sự ăn mòn thường bắt đầu xảy ra trên bề mặt kim loại, rồi quá trình phát triển vào sâu kèm theo sự biến đổi thành phần và tính chất hoá lí của kim loại và hợp kim. Kim loại có thể hoà tan một phần hay toàn bộ tạo ra các sản phẩm ăn mòn dưới dạng kết tủa trên bề mặt kim loại (lớp gỉ, oxyt, hydrat, ...)

4. Phân loại

2.1. Theo cơ cấu của quá trình ăn mòn

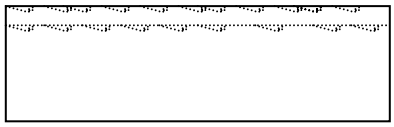
- Ăn mòn hoá học
- Ăn mòn điện hoá

2.4. Theo điều kiện của quá trình ăn mòn

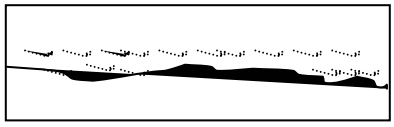
- Ăn mòn khí
- Ăn mòn khí quyển
- Ăn mòn trong chất điện giải
- Ăn mòn trong đất
- Ăn mòn do dòng điện ngoài
- Ăn mòn do tiếp xúc
- Ăn mòn do ứng suất
- Ăn mòn do vi sinh vật

2.5. Theo đặc trưng của dạng ăn mòn (Hình 1.1)

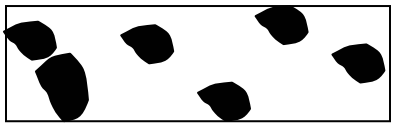
- Ăn mòn đều (thép cacbon trong dung dịch axit sunphuaric)



- Ăn mòn không đều (thép cacbon trong nước biển)



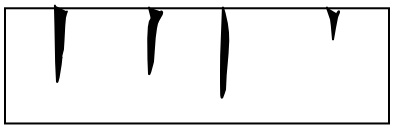
- Ăn mòn chọn lựa, tức chỉ một pha bị phá huỷ (gang trong axit)



- Ăn mòn vết, tạo thành những vết dài trên bề mặt (đồng thau trong nước biển)

- Ăn mòn hố (ăn mòn trong đất)

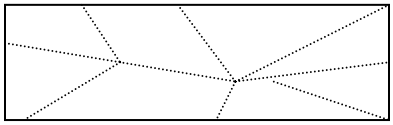
- Ăn mòn điểm, đường kính từ 0.1 ÷ 2 mm (thép không gỉ trong nước biển)



- Ăn mòn dưới bề mặt

- Ăn mòn giữa các tinh thể (thép crom ở 500 ^{o}C ÷ 800^{o}C)

- Ăn mòn nứt, do tác động đồng thời giữa ăn mòn và cơ học (ăn mòn cánh tuốc bin)



Hình 1.1

CHƯƠNG 2
ĂN MÒN ĐIỆN HOÁ

I/ Khái niệm

1.1. Giới thiệu:

Khi nghiên cứu sự làm việc của pin Cu-Zn trong dung dịch điện giải nào đó ta thấy phía Zn mòn dần do hiện tượng hoà tan. Như vậy Zn đóng vai trò anod trong pin Cu-Zn. Các phản ứng điện cực xảy ra như sau:

$$Cu^{2+}(l) + Zn(r) \Leftrightarrow Cu(r) + Zn^{2+}(l)$$

$Zn \mid ZnSO_4$ || $CuSO_4 \mid Cu$ (r)

Quá trình anod Cầu nối **Quá trình catod**

Trong thực tế quá trình ăn mòn xảy ra trên cùng một kim loại, nghĩa là trên đó đồng thời xảy ra quá trình anod và catod, đưa đến sự phá huỷ kim loại.

Hình 2.1.

1.2. Phản ứng điện hoá:

Kỹ thuật điện hoá được sử dụng rộng rãi trong kĩ thuật và đời sống. Tuy nhiên, trong ăn mòn và trong ngành mạ điện vấn đề cần quan tâm đó là đặc tính của bề mặt phân pha giữa kim loại-dung dịch: ví dụ, tốc độ phản ứng tại bề mặt, tính chất của lớp màng trên bề mặt hoặc hình dạng của bề mặt. Công cụ để khảo sát và nghiên cứu các tính chất trên là thế và dòng. Từ hai thông số này chúng ta có thể suy luận mọi thứ có thể xảy ra trên bề mặt phân pha. Khi chúng ta nhúng một thanh kim loại vào dung dịch điện li, thì kim loại có khuynh hướng phản ứng với dung dịch điện li đó: kim loại có thể hoà tan để tạo thành cation hoặc các cation trong dung dịch có thể kết tủa thành kim loại:

Ví dụ: $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$

Hoặc $Fe^{2+} + 2e \rightarrow Fe$

Kết quả của những phản ứng này là kim loại có khuynh hướng tích tụ điện tích âm hoặc dương. Sự tích tụ những điện tích này sẽ làm thay đổi điện thế của

kim loại và điện thế sẽ đạt đến giá trị khi tốc độ của hai phản ứng đạt cân bằng. Điện thế này gọi là điện thế cân bằng.

Một điều quan trọng, khi cho một mảnh kim loại vào dung dịch điện li ở điện thế cân bằng của nó, điều này không có nghiã là tốc độ hoà tan kim loại và phản ứng kết tủa kim loại là bằng không. Phản ứng điện hoá luôn luôn là một quá trình chuyển điện tích, chúng ta có thể định nghĩa tốc độ của các phản ứng này bằng *mật độ dòng*. Khi tốc độ phản ứng hoà tan kim loại bằng tốc độ phản ứng kết tủa kim loại thì chúng ta có thể định nghĩa tốc độ của các phản ứng này bằng *mật độ dòng trao đổi.*

Trong ăn mòn kim loại có hai phản ứng quan trọng khác là phản ứng khử oxy hoà tan để tạo thành ion hydroxyl và phản ứng khử ion hydro hoặc phân tử nước để tạo thành khí hydro:

$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$$

$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$$

$$2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$$

Sự cân bằng giữa một hoặc nhiều phản ứng catod với phản ứng anod hoà tan kim loại thì ta xác định được *mật độ dòng ăn mòn*. Một trong những ứng dụng phương pháp điện hoá để nghiên cứu ăn mòn là xác định độ lớn của mật độ dòng ăn mòn và cơ chế của quá trình ăn mòn.

1.3. Định luật Faraday:

Các phản ứng điện hoá hoặc sản xuất ra electron hoặc tiêu thụ electron. Dòng electron được đo bằng dòng I (A). Theo định luật Faraday tỉ lệ giữa khối lượng chất phản ứng *m*, với dòng *I*, được xác định như sau:

$$m = \frac{Ita}{nF} \qquad (1)$$

F: hằng số Faraday (=96500 coulomb)

n: số electron trao đổi

a: khối lượng nguyên tử

t: thời gian

Chia phương trình (1) cho thời gian t và diện tích bề mặt A, ta xác định được tốc độ ăn mòn r:

$$r = \frac{m}{tA} = \frac{ia}{nF} \qquad (2)$$

i: mật độ dòng ($i = \frac{I}{A}$).

Phương trình (2) chỉ ra tỉ lệ giữa khối lượng kim loại mất đi trên một đơn vị diện tích trong một đơn vị thời gian (ví dụ: mg/dm^2/ngày) và mật độ dòng I (ví dụ: mA/cm^2).

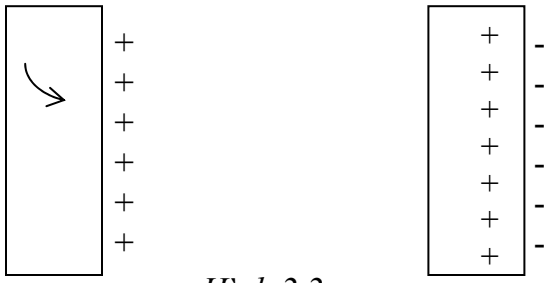
II/ Điện thế điện cực:

2.1. Lớp điện tích kép:

Khi cho kim loại tiếp xúc với chất điện giải thì xảy ra sự tác dụng giữa kim loại với chất điện giải đó. Trên giới hạn phân chia giữa hai pha điện cực-dung dịch sẽ xuất hiện lớp điện tích kép (chiều dày của lớp này <0.1nm) và bước nhảy thế được gọi là điện thế điện cực. Có nhiều lí thuyết mô tả cấu trúc của lớp điện tích kép này như lí thuyết của Helmholz, Gouy-Chapman và Gouy-Chapman-Stern.

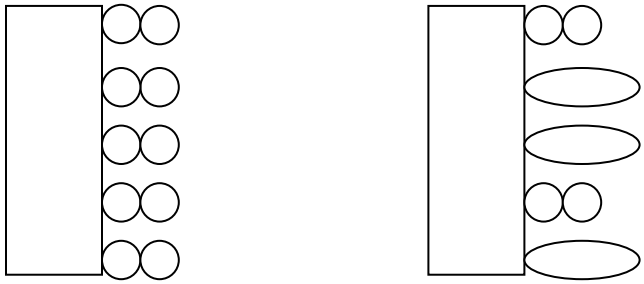
2.2. Nguyên nhân xuất hiện lớp điện tích kép:

- Chuyển điện tích từ pha này sang pha khác



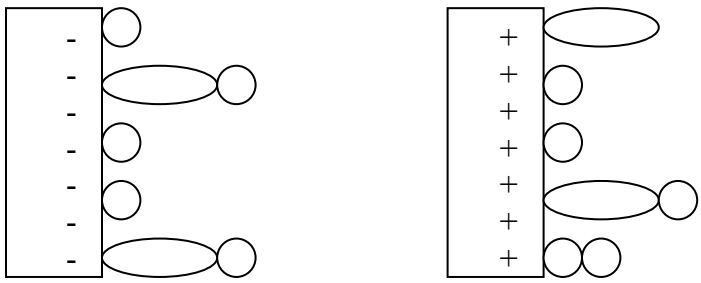
Hình 2.2.

- Hấp phụ chọn lọc các anion hay các phân tử lưỡng cực trong dung dịch



Hình 2.3.

- Do hai nguyên nhân trên



Hình 2.4.

2.3. Các loại điện cực so sánh:

- Điện cực chuẩn hydro (**S**tandard **H**ydrogen **E**lectrode: **SHE**)

Hay còn được gọi **N**ormal **H**ydrogen **E**lectrode: **NHE**

- Điện cực Calomel bão hoà (**S**aturated **C**alomel **E**lectrode: **SCE**)
- Điện cực bạc-clorua bạc (Silver-Silver Chloride Electrode: Ag/AgCl)

III/ Phương trình động học cơ bản của quá trình điện cực:

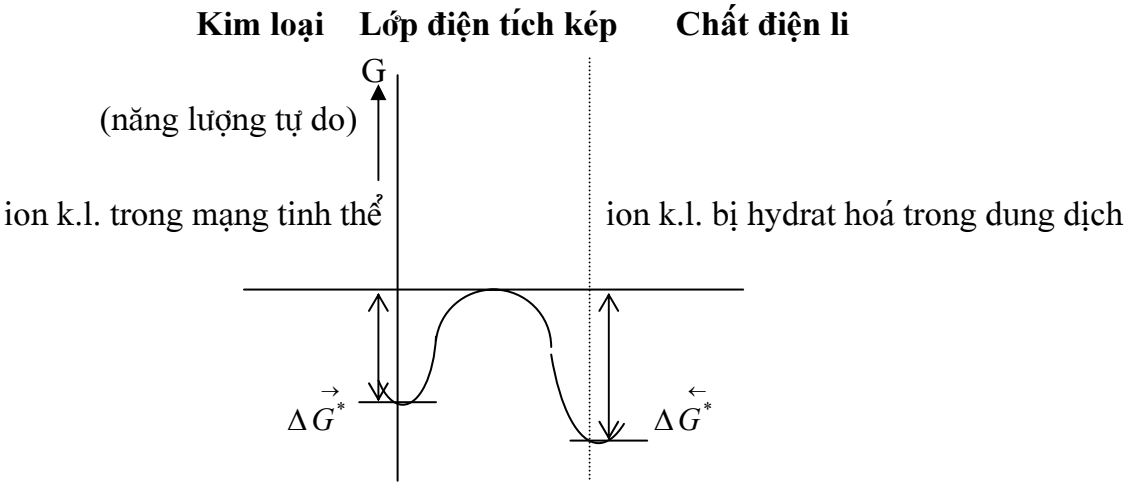
3.1. Năng lượng hoạt hoá tự do:

Xét một điện cực kim loại-ion kim loại nghĩa là điện cực kim loại nhúng vào dung dịch chỉ chứa ion kim loại đó. Trong trường hợp này chất khử (RED) là những nguyên tử kim loại trên bề mặt điện cực, còn chất oxy hoá (OX) là các ion kim loại trong dung dịch:

Quá trình oxy hoá: $RED \Leftrightarrow OX + ne$ (mất điện tử)

Quá trình khử: $OX + ne \Leftrightarrow RED$ (nhận điện tử)

Ví dụ: $Ag \Leftrightarrow Ag^+ + e$



Hình 2.5

với $\Delta G = -nFE$

3.2. Quá trình phân cực hoạt hoá ở trạng thái cân bằng:

Năng lượng hoạt điện hoá học đối với quá trình chuyển điện tích (kí hiệu $\overline{\Delta G^*}$) của một phản ứng điện cực được xác định bằng tổng của:

- Năng lượng hoạt hoá hoá học (ΔG_c^*) đối với phản ứng catod:

$$OX + ne \rightarrow RED$$

hoặc năng lượng hoạt hoá hoá học (ΔG_a^*) đối với phản ứng anod:

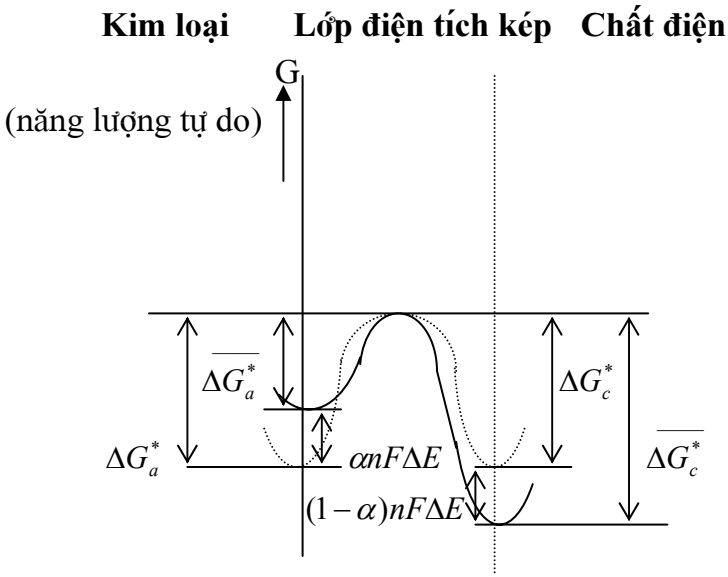
$$RED \rightarrow OX + ne$$

- Hiệu ứng điện trường trong lớp kép, yếu tố này sẽ làm tăng hay giảm năng lượng hoạt hoá để vượt qua hàng rào thế năng và nó bằng một đại lượng $\alpha nF\Delta E$.

α: hệ số chuyển điện tích, được đưa ra để đơn giản việc tính toán ảnh hưởng của điện trường đối với hàng rào thế năng (từ phía kim loại là α, còn về phía dung dịch là (1-α). Thông thường những phương trình được dùng trong động học ăn mòn thì α = 0.5).

Như vậy: $$\overline{\Delta G_a^*} = \Delta G_a^* - \alpha nF\Delta E \quad (1)$$

và $$\overline{\Delta G_c^*} = \Delta G_c^* + (1-\alpha)nF\Delta E \quad (2)$$



Hình 2.6

Tốc độ phản ứng điện cực hoàn toàn phụ thuộc vào tần số giao động của các ion có thể vượt qua hàng rào thế năng giữa hai pha điện cực-dung dịch để hoàn thành phản ứng chuyển điện tich.

Dựa vào phương trình Gibbs và định luật Faraday ta có:

* Đối với phản ứng RED → OX + ne (phản ứng anod hay quá trình oxy hóa)

$$i_a = nFf_aC_{RED}\exp[-\frac{\overline{\Delta G_a^*}}{RT}] \quad (3)$$

* Đối với phản ứng OX + ne → RED (phản ứng catod hay quá trình khử)

$$(-i_c) = nFf_cC_{OX}\exp[-\frac{\overline{\Delta G_c^*}}{RT}] \quad (4)$$

Thay giá trị (1) và (2) vào (3) và (4) ta có:

$$i_a = nFf_a C_{RED} \exp[-\frac{(\Delta G_a^* - \alpha nF\Delta E)}{RT}] \quad (5)$$

$$(-i_c) = nFf_c C_{OX} \exp\{-\frac{[\Delta G_c^* + (1-\alpha)nF\Delta E]}{RT}\} \quad (6)$$

hay

$$i_a = nFf_a^{'} C_{RED} \exp[\frac{\alpha nF\Delta E}{RT}] \quad (7)$$

$$(-i_c) = nFf_c^{'}\ C_{OX} \exp\{-\frac{(1-\alpha)nF\Delta E}{RT}\} \quad (8)$$

Với $f_a^{'} = f_a \exp(-\frac{\Delta G_a^*}{RT})$ và $f_c^{'} = f_c \exp(-\frac{\Delta G_c^*}{RT})$

Ở trạng thái cân bằng động: RED = OX + ne

Ta có: $(i_a)_{cb} = (-i_c)_{cb} = i_0$

Như vậy, ta có:

$$nFf_a^{'} C_{RED} \exp[\frac{\alpha nF\Delta E^{cb}}{RT}] = nFf_c^{'} C_{OX} \exp\{-\frac{(1-\alpha)nF\Delta E^{cb}}{RT}\} \quad (9)$$

$$\exp(\frac{nF}{RT}\Delta E^{cb}) = \frac{f_c^{'} C_{OX}}{f_a^{'} C_{RED}} \quad (10)$$

$$\frac{nF}{RT}\Delta E^{cb} = \ln\frac{f_c^{'}}{f_a^{'}} + \ln\frac{C_{OX}}{C_{RED}} \quad (11)$$

$$\Delta E^{cb} = \frac{RT}{nF}\ln\frac{f_c^{'}}{f_a^{'}} + \frac{RT}{nF}\ln\frac{C_{OX}}{C_{RED}} \quad (12)$$

Phương trình (12) có thể viết dưới dạng điện thế điện cực, trong đó E khác với ΔE một đại lượng χ nào đó:

$$E^{cb} = \Delta E^{cb} + \chi = (\frac{RT}{nF}\ln\frac{f_c^{'}}{f_a^{'}} + \chi) + \frac{RT}{nF}\ln\frac{C_{OX}}{C_{RED}} \quad (13)$$

C_{OX}, C_{RED}: nồng độ chất oxy hoá và chất khử tại điện cực ở trạng thái cân bằng.

Ở điều kiện chuẩn: $C_{OX} = C_{RED} = 1 mol/l$

$\Rightarrow$ $E^{cb} = E^0$ (điện thế điện cực chuẩn)

$\Rightarrow$ $$E^{cb} = E^0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{C_{OX}}{C_{RED}} \quad (14)$$

Đây chính là phương trình **NERNST**

3.3. Quá trình phân cực hoạt hoá ở trạng thái không cân bằng:

Khi cân bằng thì tốc độ anod bằng tốc độ catod. Khi cân bằng điện hoá bị phá vỡ bằng cách làm thay đổi năng lượng tự do của các chất phản ứng đến một

giá trị khác, nghĩa là làm cho $\Delta E \neq \Delta E^{cb}$ thì lúc đó một dòng điện anod hay catod sẽ được sinh ra do ảnh hưởng của sự di chuyển khỏi giá trị ΔE^{cb} tới năng lượng hoạt hoá của phản ứng catod hay anod. Trong trường hợp này ta có:

$$i_a = nFf_a^{'}C_{RED}^{'} \exp[\frac{\alpha nF\Delta E}{RT}] \qquad (15)$$

$$(-i_c) = nFf_c^{'}\ C_{OX}^{'} \exp\{-\frac{(1-\alpha)nF\Delta E}{RT}\} \qquad (16)$$

$C_{RED}^{'}, C_{OX}^{'}$: là nồng độ chất khử và chất oxy hoá tại bề mặt điện cực ở trạng thái không cân bằng

Phương trình (15) và (16) có thể viết lại như sau:

$$i_a = i_0 \frac{C_{RED}^{'}}{C_{RED}} \exp[\frac{\alpha nF(\Delta E - \Delta E^{cb})}{RT}] \qquad (17)$$

$$(-i_c) = i_0 \frac{C_{OX}^{'}}{C_{OX}} \exp[-\frac{(1-\alpha)nF(\Delta E - \Delta E^{cb})}{RT}] \qquad (18)$$

Lúc này C_{RED}, C_{OX} : là nồng độ chất khử và chất oxy hoá ở trong dung dịch.

Với $\Delta E - \Delta E^{cb} = E - E^{cb} = \eta$ thì lúc này mật độ dòng điện tổng i_{total} ở điện cực sẽ là: $i_{total} = i_a + i_c$

Hay $$i_{total} = i_0 \{\frac{C_{RED}^{'}}{C_{RED}} \exp[\frac{\alpha nF\eta}{RT}] - \frac{C_{OX}^{'}}{C_{OX}} \exp[-\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}]\} \qquad (19)$$

Phương trình (19) là phương trình cơ bản trong động học các quá trình điện cực, nó cho biết mối quan hệ giữa tốc độ phản ứng i với η, C_{RED}, C_{OX}, i_o, α.

Nếu như quá trình khuyếch tán nhanh thì nồng độ các cấu tử phản ứng tại bề mặt điện cực và trong thể tích dung dịch sẽ như nhau, có nghĩa là:

$C_{RED}^{'} = C_{RED}$ và $C_{OX}^{'} = C_{OX}$

Như vậy phương trình (19) sẽ trở thành:

$$\boxed{i_{total} = i_0 \{\exp[\frac{\alpha nF\eta}{RT}] - \exp[-\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}]\}} \qquad (20)$$

Phương trình này được gọi là phương trình **BUTLER-VOLMER.** Đây là phương trình cơ bản cho tất cả các quá trình động học của phản ứng điện hoá.

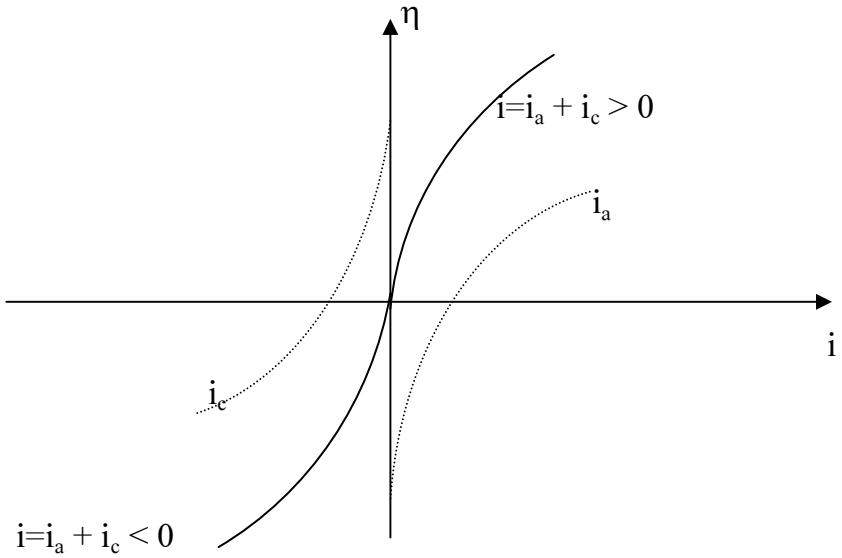
IV/ Động học của các quá trình điện cực:

4.1. Phản ứng điện cực bị khống chế bởi giai đoạn chuyển điện tích:

Như đã trình bày, nếu quá trình khuyếch tán nhanh thì nồng độ của các cấu tử phản ứng xem như bỏ qua. Lúc đó, tốc độ của quá trình anod và catod như sau và được thể hiện bằng 2 nhánh trên đồ thị i- η (Hình 2.7.)

$$i_a = i_0 \exp\frac{\alpha nF\eta}{RT} \quad (21)$$

$$-i_c = i_0 \exp[-\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}] \quad (22)$$



Hình 2.7

*** Quá thế lớn** (trên đồ thị nếu quá thế dương lớn thì phản ứng catod riêng phần có thể bỏ qua và nếu quá thế âm lớn thì phản ứng anod riêng phần có thể bỏ qua). Lúc này ta có:

$$\log i_a = \log i_0 + \frac{\alpha_a nF}{2.303RT}\eta_a \quad (\eta>50\text{mV}) \quad (22)$$

$$\log i_c = \log i_0 - \frac{(1-\alpha_c)nF}{2.303RT}\eta_c \ (\eta> -50\text{mV}) \quad (23)$$

Hay: $$\eta_a = -\frac{2.303RT}{\alpha_a nF}\log i_0 + \frac{2.303RT}{\alpha_a nF}\log i_a \quad (24)$$

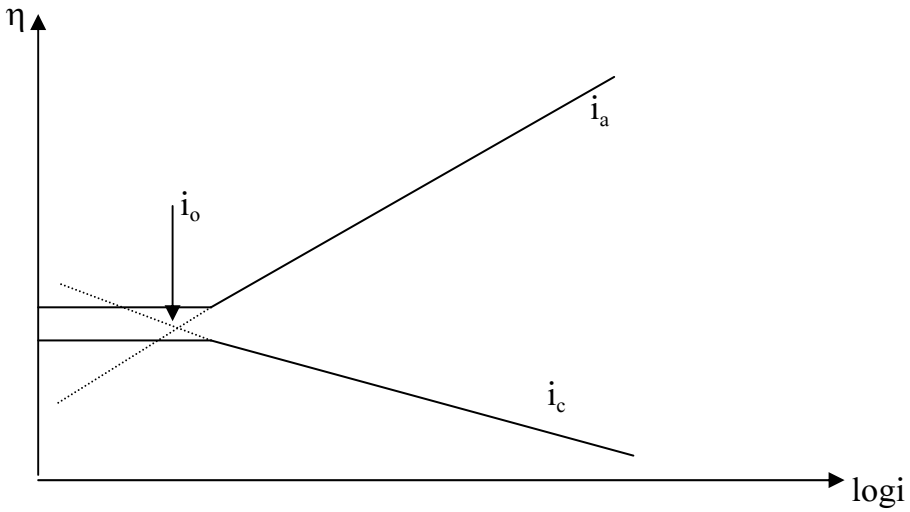
$$\eta_c = \frac{2.303RT}{(1-\alpha_c)nF}\log i_0 - \frac{2.303RT}{(1-\alpha_c)nF}\log i_c \quad (25)$$

Dạng tổng quát:

$$\eta = a + b\log i \quad (26)$$

Phương trình (26) gọi là phương trình Tafel (Hình 2.8). Độ dốc của đường thẳng $\eta(\log i)$ được gọi là độ dốc Tafel, được dùng để xác định các thông số động học của quá trình chuyển điện tích i_o, α.

Với $b_a = \frac{2.303RT}{\alpha_a nF}$ và $b_c = -\frac{2.303RT}{(1-\alpha_c)nF}$



Hình 2.8

*** Quá thế nhỏ, và giả sử rằng $\alpha_a = \alpha_c = 0.5$**

Ta có: $$i = i_0 \frac{nF}{RT}\eta \quad (27)$$

Do đó, ta có điện trở phân cực R_p:

$$R_p = \frac{\eta}{i} = \frac{RT}{nFi_0} \quad (28)$$

Thay bằng giá trị của độ dốc Tafel ta có:

$$i_0 = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)R_p} \quad (29)$$

Phương trình (29) được gọi là phương trình Stern-Geary.

Chú ý: giá trị b_c ở trên được lấy giá trị dương để cho tổng quát hoá. Thực ra b_c mang giá trị âm, và do đó phần bị chia trong phương trình Stern-Geary phải là $2.303(b_a - b_c)R_p$

4.2. Phản ứng điện cực bị khống chế bởi khuyếch tán:

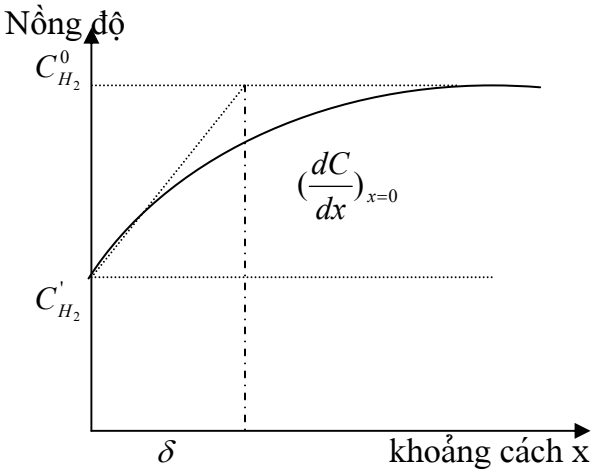
Tốc độ phản ứng điện cực cũng có thể bị khống chế bởi sự vận chuyển của các cấu tử phản ứng đến và đi khỏi bề mặt điện cực. Sự chuyển vận này có thể do:

- Sự điện di (do gradient điện thế gây ra): có thể loại trừ.
- Sự khuyếch tán (do gradient nồng độ gây ra)
- Sự đối lưu (do gradient tốc độ gây ra)

Giả sử xét một phản ứng điện cực trên đó xảy ra quá trình khử:

$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$$

Sử dụng mô hình NERNST (Hình 2.9.):



Hình 2.9.

$C^0_{H_2}$: nồng độ ion H^+ trong dung dịch

C'_{H_2} : nồng độ ion H^+ trên bề mặt điện cực

δ : chiều dày lớp khuyếch tán

Sử dụng mô hình Nernst, các định luật Fick, và định luật Faraday ta có:

$$\eta_c = \frac{2.303RT}{nF}\log(1-\frac{i_c}{i_L})$$

4.3. Sự phân cực liên hợp:

Tổng quá trình phân cực catod (kí hiệu $\eta_{T,c}$) là tổng của quá trình phân cực hoạt hoá và phân cực nồng độ:

$$\eta_{T,c} = \eta_{act,c} + \eta_{conc}$$

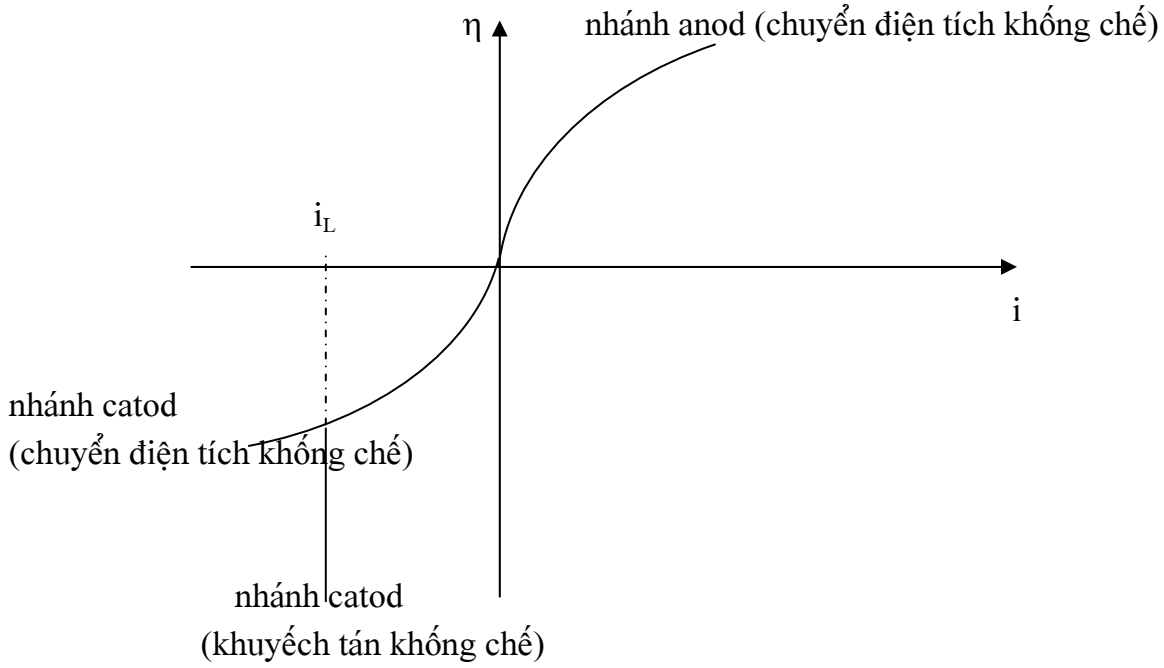
với $$\eta_{act,c} = \frac{2.303RT}{(1-\alpha_c)nF}\log i_0 - \frac{2.303RT}{(1-\alpha_c)nF}\log i_c = b_c \log\frac{i_c}{i_0}$$

$$\eta_{conc} = \frac{2.303RT}{nF}\log(1-\frac{i_c}{i_L})$$

$$\boxed{\eta_{T,c} = b_c \log\frac{i_c}{i_0} + \frac{2.303RT}{nF}\log(1-\frac{i_c}{i_L})}$$

Còn đối phản ứng anod hoà tan kim loại thì phân cực nồng độ xem như không đáng kể (có thể bỏ qua). Do đó:

$$\boxed{\eta_a = b_a \log\frac{i_a}{i_0}}$$

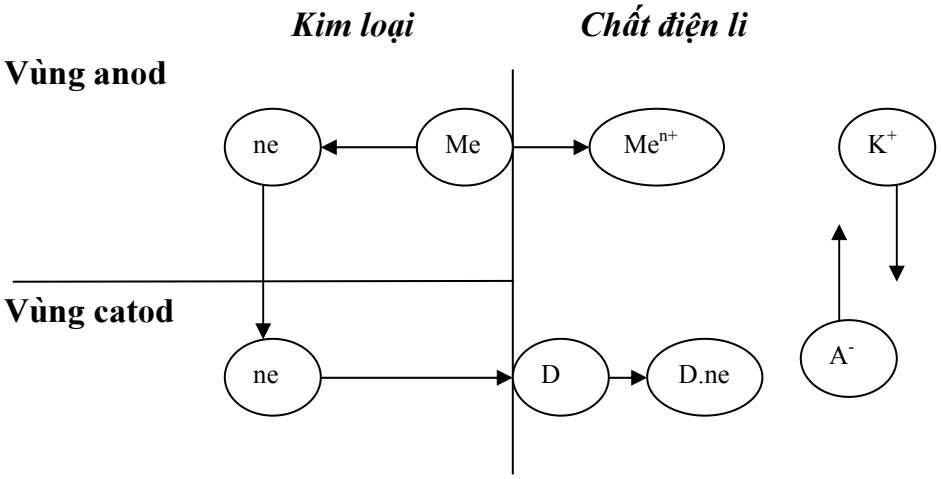

η
nhánh anod (chuyển điện tích khống chế)
i_L
i
nhánh catod
(chuyển điện tích khống chế)
nhánh catod
(khuyếch tán khống chế)

Hình 2.10.

CHƯƠNG 3

LÝ THUYẾT ĂN MÒN HỖN HỢP

I/ Cơ cấu ăn mòn điện hoá:



Hình 3.1.

Gồm 3 quá trình:

1. Quá trình anod: $ne \leftarrow Me \xrightarrow{mH_2O} Me^{n+}.mH_2O$

2. Quá trình chuyển điện tử thừa:

3. Quá trình catod: $D + ne \rightarrow [D.ne]$

II/ Điều kiện nhiệt động của sự ăn mòn:

Điều kiện để hệ nhận có thể trao đổi điện tử với hệ cho khi:

$$E_R^{cb} > E_M^{cb}$$

E_R^{cb} : điện thế cân bằng của hệ nhận

E_M^{cb} : điện thế cân bằng của hệ cho (kim loại)

Ví dụ: cho thanh sắt nhúng trong dung dịch acid với pH = 1, $C_{Fe^{2+}} = 10^{-6} mol/l$, $P_{H_2} = 1atm$

Hệ cho: $Fe \xrightleftarrows{} Fe^{2+} + 2e$

$$E_{Fe^{2+}/Fe}^{cb} = E_{Fe^{2+}/Fe}^{0} + \frac{RT}{nF} \ln C_{Fe^{2+}}$$

$$E_{Fe^{2+}/Fe}^{cb} = -0.44 + 0.03 \log 10^{-6} = -0.62V$$

Hệ nhận: $2H^+ + 2e \xrightleftarrows{} H_2$

$$E_{H^+/H_2}^{cb} = -0.059\,pH$$

$$E_{H^+/H_2}^{cb} = -0.06V$$

Vậy $E_R^{cb} > E_M^{cb}$, nên sắt bị ăn mòn và có khí hydro thoát ra.

III/ Ăn mòn với sự khử phân cực hydro và oxy:

3.1. Ăn mòn với sự khử phân cực hydro:

3.1.1. Điều kiện nhiệt động:

Những quá trình ăn mòn kim loại mà chất khử phân cực là ion H^+ và sản phẩm thoát ra ở catod là H_2, thì được gọi là ăn mòn kim loại với sự khử phân cực hydro: $H^+.H_2O + e \rightarrow H + H_2O \rightarrow \frac{1}{2}H_2 + H_2O$

Điều kiện cơ bản: $E_{H_2}^{cb} > E_M^{cb}$

3.1.2. Quá trình điện cực:

Gồm 6 giai đoạn:

1/ Các ion H+ bị hydrat hoá tạo thành các ion hydroxon và khuyếch tán đến bề mặt catod.

2/ Phóng điện của ion hydroxon tạo thành ion hấp thụ:

$$H^+.H_2O + e \rightarrow H_{hp} + H_2O$$

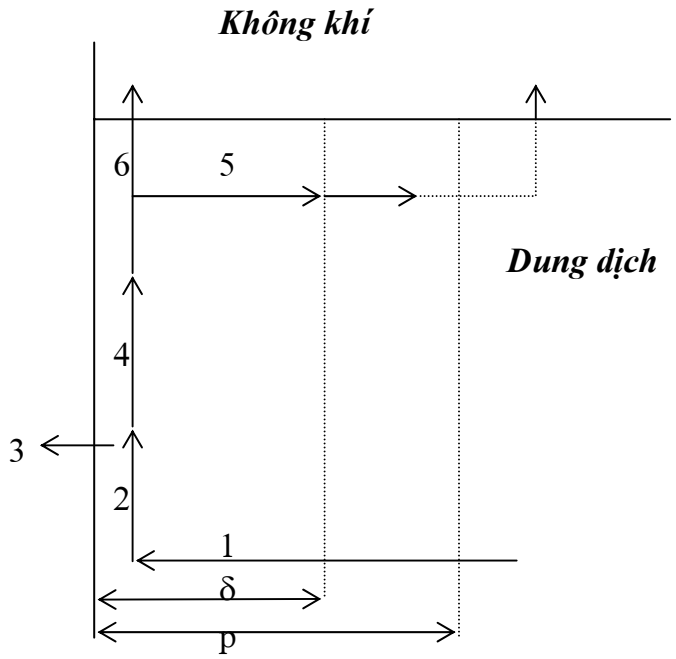
3/ Một phần nguyên tử hydro tạo thành hoà tan vào kim loại

4/ Kết hợp các nguyên tử hấp phụ: $H_{hp} + H_{hp} = H_2$ hay khử hấp phụ điện hoá: $H_{hp} + H^+.H_2O + e \rightarrow H_2 + H_2O$

5/ Khuyếch tán các phẩn tử H_2 vào dung dịch sau đó khuyếch tán vào không khí.

6/ Các phẩn tử H_2 trên bề mặt catod tập hợp lại thành bọt khí và thoát ra khỏi bề mặt kim loại:

$$H_2 + H_2 + H_2 + H_2 + H_2 + H_2 + ... = nH_2$$



Hình 3.2.

3.1.3. Đặc điểm của sự khử phân cực hydro:

- Ăn mòn với sự khử phân cực hydro có kèm theo sự khử phân cực oxy.
- Sự khử phân cực hydro phụ thuộc nhiều vào pH.
- Sự khử phân cực hydro phụ thuộc voà bề mặt kim loại, các tạp chất.
- Ăn mòn với sự khử phân cực hydro có kèm theo sự dòn của thép.

3.2. Ăn mòn với sự khử phân cực oxy:

3.2.1. Điều kiện nhiệt động:

Những quá trình ăn mòn kim loại mà chất khử phân cực là oxy hoà tan trong dung dịch theo phản ứng sau, gọi là ăn mòn kim loại với sự khử phân cực oxy: $O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$

Điều kiện cơ bản: $E^{cb}_{O_2} > E^{cb}_{M}$

3.1.2. Quá trình điện cực:

Gồm 6 giai đoạn:

1/ Oxy trong không khí khuyếch tán vào dung dịch qua bề mặt K-L

2/ Oxy hoà tan vào dung dịch nhờ chuyển động đối lưu tự nhiên hay cưỡng bức.

3/ Chuyển oxy qua lớp Pran.

4/ Chuyển oxy qua lớp khuyếch tán δ.

5/ Ion hoá oxy

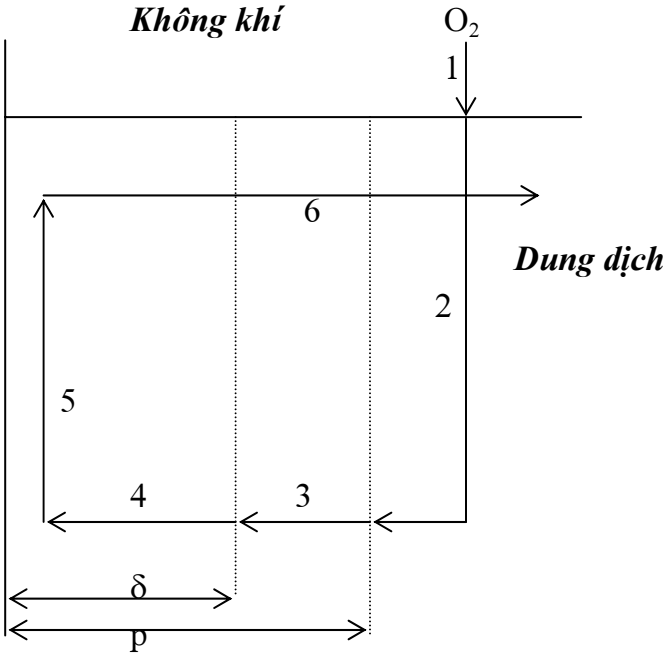
* Trong môi trường trung tính-kiềm:

$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$$

* Trong môi trường acid:

$$O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O$$

6/ Khuyếch tán ion OH^- ra dung dịch.



Hình 3.3.

IV/ Lý thuyết điện thế hỗn hợp:

Ăn mòn kim loại trong dung dịch "nước" là kết quả của 2 hay nhiều phản ứng điện cực xảy ra trên bề mặt kim loại, trong đó có một phản ứng anod (oxy hoá kim loại thành ion của nó thành dạng oxýt hay hydroxyt), đồng thời cũng xảy ra một hoặc nhiều phản ứng catod (khử các cấu tử oxy hoá có mặt trong dung dịch).

Lý thuyết hỗn hợp được đề cập trong phần này đối với quá trình ăn mòn kim loại trong môi trường acid, trung tính hay kiềm yếu. Các ví dụ sau sẽ cho thấy tốc độ ăn mòn được quyết định bởi tốc độ của giai đoạn chậm nhất trong quá trình chuyển điện tích hoặc quá trình khuyếch tán của phản ứng anod hay catod.

Ví dụ: Nhúng một thanh sắt sạch vào dung dịch acid (pH < 2)

Trong hệ này có 5 phản ứng điện cực được xét đến:

$$Fe \underset{i_{c,Fe}}{\overset{i_{a,Fe}}{\rightleftharpoons}} Fe^{2+} + 2e \qquad (1)$$

$$2H^+ + 2e \underset{i_{a,H+}}{\overset{i_{c,H+}}{\rightleftharpoons}} H_2 \qquad (2) \qquad \text{(dd acid)}$$

$$2H_2O + 2e \underset{i_{a,H2O}}{\overset{i_{c,H2O}}{\rightleftharpoons}} H_2 + 2OH^- \quad (2a) \quad \text{(dd trung tính-kiềm)}$$

$$O_2 + 4H^+ + 4e \underset{i_{a,O2}}{\overset{i_{c,O2}}{\rightleftharpoons}} 2H_2O \quad (3) \quad \text{(dd acid)}$$

$$O_2 + 2H_2O + 4e \underset{i_{a,O2}}{\overset{i_{c,O2}}{\rightleftharpoons}} 4OH^- \quad (3a) \quad \text{(dd trung tính-kiềm)}$$

Theo quan điểm nhiệt động học thì phản ứng (2) và (2a); (3) và (3a) là như nhau, chúng có cùng điện thế điện cực cân bằng.

Giả sử rằng dung dịch đã đuổi hết khí để loại trừ khả năng phản ứng (3) và (3a) xảy ra. Ngoài ra phản ứng (2a) có mật độ dòng trao đổi thấp. Vì vậy, phản ứng khử nước khó có thể xảy ra. Như vậy, trong hệ sắt - acid ở trạng thái ổn định ta có sắt bị hoà tan và khí H_2 thoát ra:

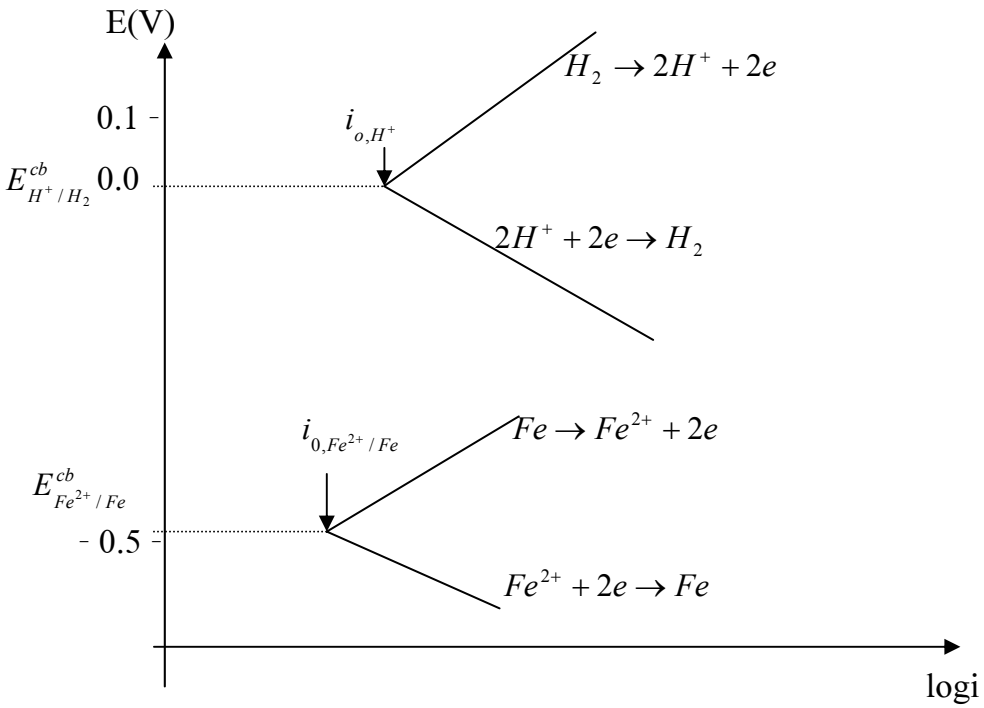
Ở anod:

$$Fe \underset{i_{c,Fe}}{\overset{i_{a,Fe}}{\rightleftharpoons}} Fe^{2+} + 2e$$

Ở catod:

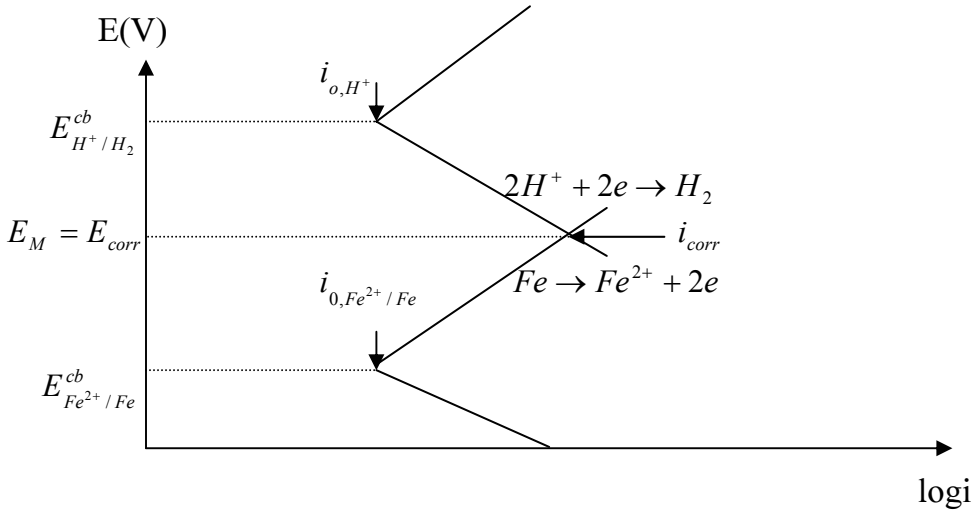
$$2H^+ + 2e \underset{i_{a,H+}}{\overset{i_{c,H+}}{\rightleftharpoons}} H_2$$

Hai phản ứng này xảy ra đồng thời trên cùng một bề mặt. Mỗi phản ứng có điện thế điện cực và mật độ dòng trao đổi riêng (Hình 3.4.).



Hình 3.4.

Hai điện thế điện cực $E^{cb}_{H^+/H_2}$ và $E^{cb}_{Fe^{2+}/Fe}$ cùng tồn tại trên cùng một bề mặt và cả hai phải phân cực đến một giá trị điện thế trung gian chung E_{corr}, gọi là *điện thế ăn mòn*. E_{corr} được coi như một điện thế hỗn hợp vì nó là điện thế điện cực liên kết của hai điện cực riêng phần của phản ứng (1) và (2). Tại E_{corr} tốc độ của phản ứng anod (1) cân bằng với tốc độ phản ứng catod (2). Vậy tốc độ hoà tan anod i_a xem như *tốc độ ăn mòn* i_{corr} : $-i_c = i_a = i_{corr}$ (Hình 3.5.)



Hình 3.5

.

Vậy $i_{corr} = (i_{a,Fe})_{corr} = i_{0,Fe} \exp[\frac{\alpha_{Fe} nF}{RT}(E_{corr} - E^{cb}_{Fe})]$

Và $i_{corr} = (-i_{c,H^+})_{corr} = i_{0,H^+} \exp[-\frac{(1-\alpha_{H^+})nF}{RT}(E_{corr} - E^{cb}_{H^+})]$

Phương trình đường cong phân cực tổng (Hình 3.5.) của phản ứng ăn mòn:

$$i_{total} = i_{a,Fe} + i_{c,H^+}$$

Trong đó:

$$i_{a,Fe} = i_{0,Fe} \exp[\frac{\alpha_{Fe} nF}{RT}(E - E_{corr}) + (E_{corr} - E^{cb}_{Fe})]$$

$$i_{a,Fe} = i_{0,Fe} \exp[\frac{\alpha_{Fe} nF}{RT}(E - E_{corr})] \times \exp[\frac{\alpha_{Fe} nF}{RT}(E_{corr} - E^{cb}_{Fe})]$$

$$i_{a,Fe} = i_{corr} \exp[\frac{\alpha_{Fe} nF}{RT}(E - E_{corr})]$$

Tương tự ta có: $-i_{c,H^+} = i_{corr} \exp[-\frac{(1-\alpha_{H^+})nF}{RT}(E - E_{corr})]$

$E - E_{corr}$: là giá trị phân cực của điện cực bị ăn mòn. Kí hiệu π.

Vậy $i_{total} = i_{corr}[\exp\frac{\alpha_{Fe} nF}{RT}\pi - \exp\{-\frac{(1-\alpha_{H^+})nF}{RT}\pi\}]$

*** π lớn**: tương tự như chương 2, ta có phương trình Tafel dạng tổng quát

$$\eta = a + \beta \log i$$

Với $\beta_a = \frac{2.303RT}{\alpha_a nF}$ và $\beta_c = -\frac{2.303RT}{(1-\alpha_c)nF}$

*** π bé**: tương tự như chương 2, ta có:

$$i = i_{corr}\frac{nF}{RT}\pi$$

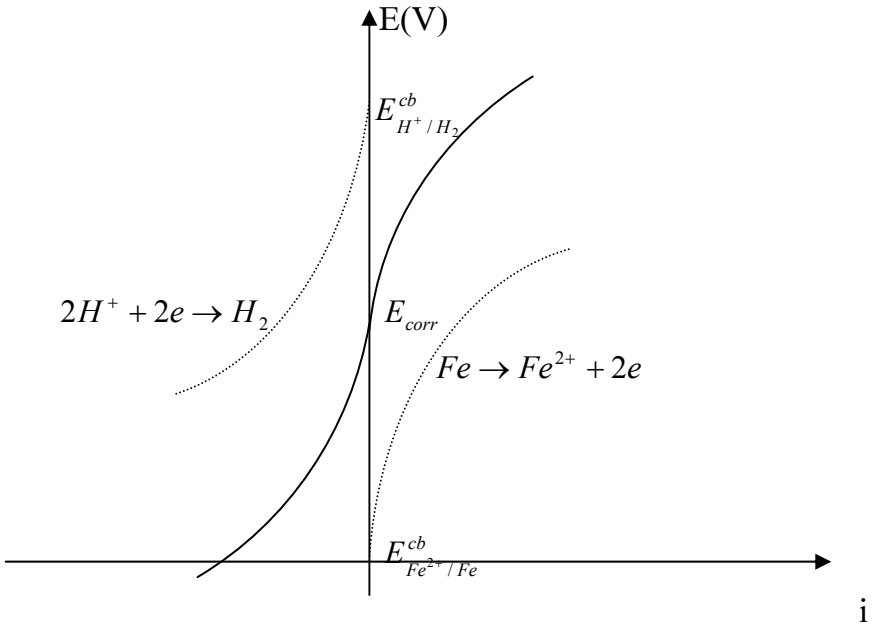
hay $$\pi = \frac{RT}{nF}\frac{i}{i_{corr}}$$

Gọi R_p là điện trở phân cực, ta có:

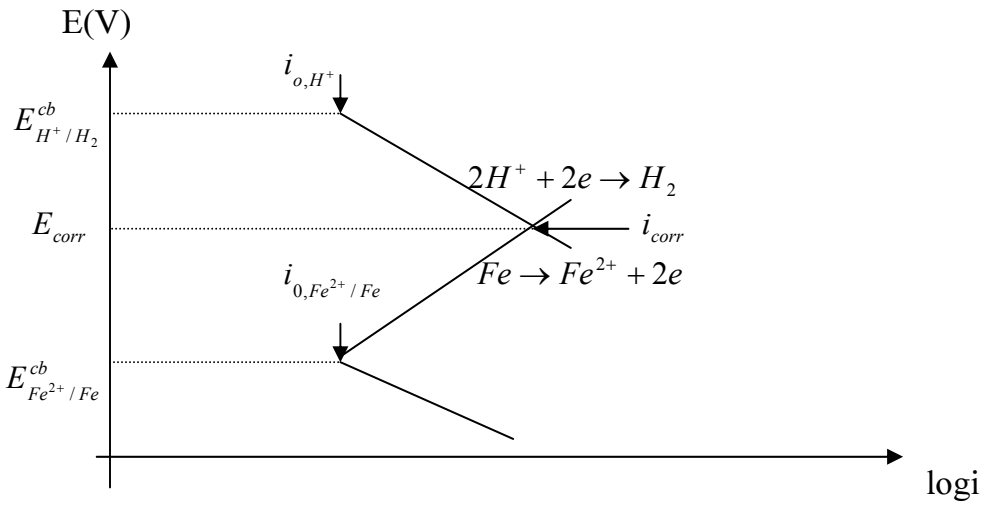
$$R_p = (\frac{d\pi}{di})_{\pi=0} = \frac{RT}{nFi_{corr}}$$

Thay bằng giá trị của độ dốc Tafel ta có:

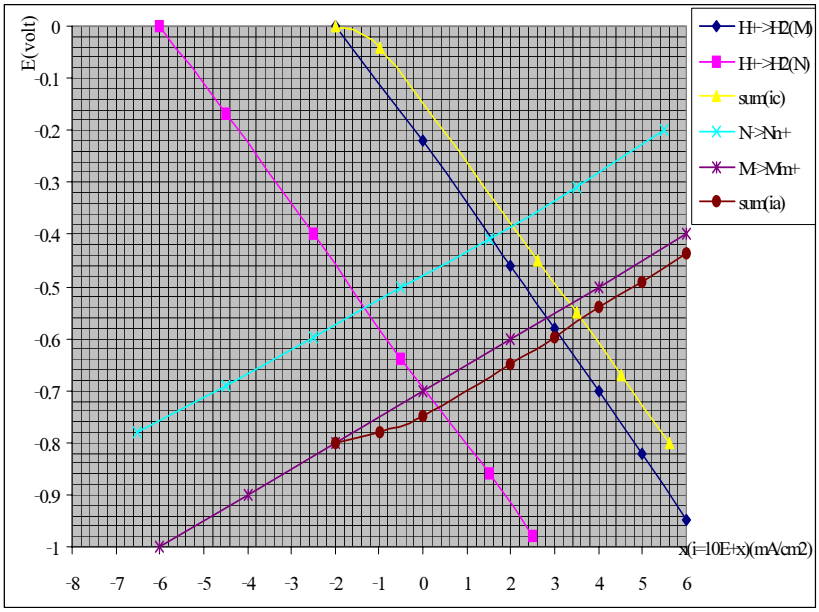
$$i_{corr} = \frac{\beta_a\beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c)R_p}$$



Hình 3.6.



Hình 3.7.



Hình 3.8.

CHƯƠNG 4
GIẢN ĐỒ ĐIỆN THẾ-pH (POURBAIX)

I/ Giới thiệu:

Ăn mòn kim loại trong dung dịch "nước" là kết quả của phản ứng anod oxy hoá kim loại cùng với một hoặc nhiều phản ứng catod khử ion hydro hoặc nước, hoặc oxy hoà tan. Việc xảy ra các phản ứng riêng phần này phụ thuộc vào điện thế cân bằng của anod và catod riêng phần đó: $E^{cb}_{Me^{n+}/Me}$, $E^{cb}_{H^+/H_2}$, và $E^{cb}_{O_2/H_2O}$.

Theo phương trình NERNST ở 25°C:

$$E^{cb}_{H^+/H_2} = -0.059\,pH - 0.030\log P_{H_2} \qquad (1)$$

$$E^{cb}_{O_2/H_2O} = E^{0}_{O_2/H_2O} - 0.059\,pH + 0.015\log P_{O_2} \qquad (2)$$

Cả hai phương trình trên đều phụ thuộc vào pH và áp suất riêng phần của khí tương ứng.

Mặt khác phản ứng anod riêng phần cũng phụ thuộc vào pH:

$$Me + OH^- \rightleftharpoons Me(OH)_2 + 2e$$

Để dễ dàng khảo sát mối quan hệ giữa E-pH ta có thể vẽ giản đồ E-pH gọi là là giản đồ POURBAIX.

Trên giản đồ POURBAIX có 3 vùng:

1/ Khi kim loại ở trạng thái ổn định về mặt nhiệt động, lúc này ta nói rằng kim loại sẽ không bị ăn mòn.

2/ Khi tạo thành các sản phẩm ăn mòn có khả năng hoà tan, ta nói rằng kim loại ở trạng thái hoạt động và tốc độ ăn mòn sẽ tăng mạnh.

3/ Khi tạo thành các sản phẩm ăn mòn không bị hoà tan, ta nói rằng kim loại ở trạng thái thụ động và tốc độ ăn mòn sẽ xảy ra chậm.

II/ Giản đồ E-pH của nước sạch ở 25°C:

Trong nước sạch khi tiếp xúc với không khí, ngoài các phân tử H_2O ra còn có một lượng rất nhỏ ion H^+ và OH^-, cùng với khí hoà tan mà quan trọng là là khí O_2.

* Đối với phản ứng: $2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$

Phản ứng trên cũng có thể viết lại dưới dạng sau (trong môi trường trung tính hay kiềm)

$$2H_2O + 2e \rightleftharpoons H_2 + 2OH^-$$

($E^0_{H_2O/H_2} = -0.83V$)

Ở $P_{H_2} = 1at$ theo phương trình NERNST ta có: $E^{cb}_{H^+/H_2} = -0.059\,pH$ (đường a)

* Đối với phản ứng: $O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons 2H_2O$

$(E^0_{O_2/H_2O} = +1.237V)$

Phản ứng trên cũng có thể viết lại dưới dạng sau (trong môi trường trung tính hay kiềm)

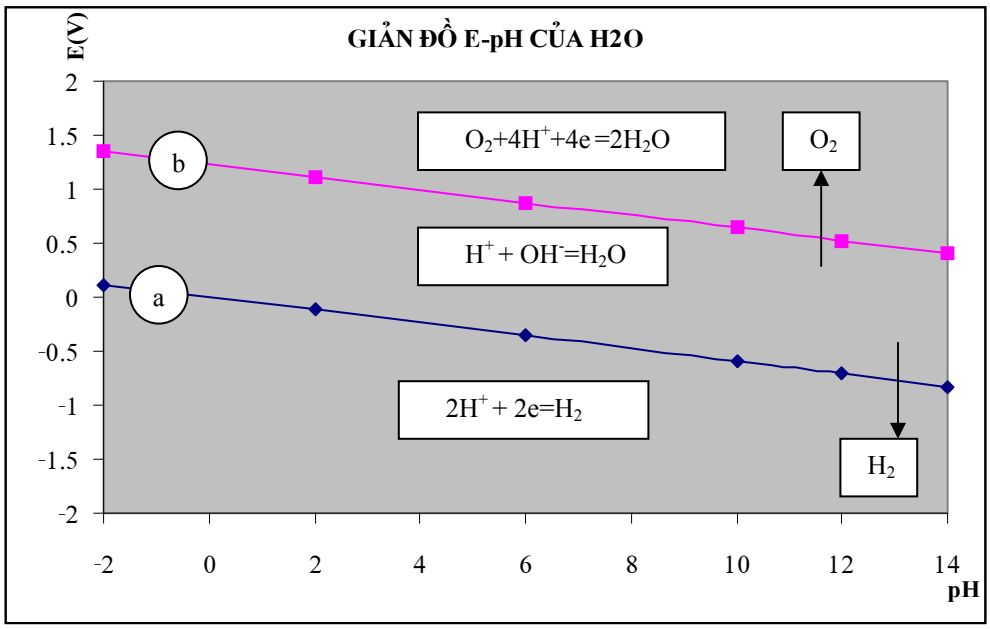
$O_2 + 2H_2O + 4e \rightleftharpoons 4OH^-$

$(E^0_{O_2/OH^-} = +0.411V)$

Ở $P_{O_2} = 1at$ theo phương trình NERNST ta có: $E^{cb}_{O_2} = 1.23 - 0.059\,pH$ (đường b)

* Đối với phản ứng: $H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$

Với $C_{H^+} * C_{OH^-} = 14$ hay $pOH + pH = 14$



Hình 4.1.

Đường a và b chia giản đồ thành 3 vùng. Vùng trên cùng (ở điện thế cao) nước có thể bị oxy hoá tạo thành oxy, vùng thấp nhất (ở điện thế thấp) nước có thể bị khử thành hydro. Còn vùng ở giữa (vùng trung gian) ứng với trạng thái bền của nước.

III/ Giản đồ E-pH của hệ Fe-H_2O ở 25°C:

Ngoài các cấu tử đã kể đến: H_2O, H^+, OH^-, O_2 và H_2, còn phải kể đến các cấu tử khác như: Fe, Fe^{2+}, Fe^{3+}, $HFeO_2^-$, $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$.

Bảng 4.1. chỉ ra những phản ứng quan trọng nhất và các phương trình cân bằng ở điều kiện:

$C_{Fe^{2+}} = C_{Fe^{3+}} = C_{HFeO_2^-} = 10^{-6}\, mol/l;$

$C_{Fe^{2+}} \times (C_{OH^-})^2 = 1.9 \times 10^{-15}; C_{Fe^{3+}} \times (C_{OH^-})^3 = 7 \times 10^{-38}$

$E^0_{Fe^{2+}/Fe} = -0.44V; E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = +0.77V$

Bảng 4.1.

Phản ứng	Phương trình	đường
$H_2 \Leftrightarrow 2H^+ + 2e$	$E = -0.059\,pH$	a
$2H_2O \Leftrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e$	$E = +1.23 - 0.059\,pH$	b
$Fe \Leftrightarrow Fe^{2+} + 2e$	$E = -0.44 + 0.0295\log(Fe^{2+}) = -0.62$	1
$Fe^{2+} \Leftrightarrow Fe^{3+} + e$	$E = +0.77$	2
$Fe^{2+} + 2H_2O \Leftrightarrow Fe(OH)_2 + 2H^+$	$pH = 6.65 - 0.5\log(Fe^{2+}) = 9.65$	3
$Fe^{3+} + 3H_2O \Leftrightarrow Fe(OH)_3 + 3H^+$	$pH = +1.613 - \frac{1}{3}\log(Fe^{3+}) = 3.61$	4
$Fe + 2H_2O \Leftrightarrow Fe(OH)_2 + 2H^+ + 2e$	$E = -0.05 - 0.059\,pH$	5
$Fe(OH)_2 + OH^- \Leftrightarrow Fe(OH)_3 + e$	$E = +0.27 - 0.059\,pH$	6
$Fe^{2+} + 3H_2O \Leftrightarrow Fe(OH)_3 + 3H^+ + e$	$E = +1.41 - 0.177\,pH$	7
$Fe + 2H_2O \Leftrightarrow HFeO_2^- + 3H^+ + 3e$	$E = +0.316 - 0.0886\,pH$	8
$Fe(OH)_2 \Leftrightarrow HFeO_2^- + H^+$	$pH = 18.3 + \log(HFeO_2^-) = 12.3$	9
$HFeO_2^- \Leftrightarrow Fe(OH)_3 + 2e$	$E = -0.81 - 0.059\log(HFeO_2^-) = -0.46$	10

Đường 1 được tính bằng:

$$E^{cb}_{Fe^{2+}/Fe} = E^0_{Fe^{2+}/Fe} + \frac{0.059}{2}\log(Fe^{2+}) = -0.44 - 0.059 \times 3 = -0.62V$$

Đường 5 được tính như sau:

Từ phản ứng: $Fe \Leftrightarrow Fe^{2+} + 2e$ (1)

Ta có phương trình: $E^{cb}_{Fe^{2+}/Fe} = E^0_{Fe^{2+}/Fe} + \frac{0.059}{2}\log(Fe^{2+})$

Với phản ứng: $Fe^{2+} + 2H_2O \Leftrightarrow Fe(OH)_2 + 2H^+$ (2)

Ta có: $T_{Fe(OH)_2} = (Fe^{2+})(OH^-)^2$

Cộng phản ứng (1) và (2) ta có phương trình đường 5:

$$Fe + 2H_2O \Leftrightarrow Fe(OH)_2 + 2H^+ + 2e$$

Với: $E^{cb}_{Fe(OH)_2/Fe} = E^0_{Fe(OH)_2/Fe} + 0.059\log(H^+)$

Vì: $E^{cb}_{Fe(OH)_2/Fe} = E^{cb}_{Fe^{2+}/Fe}$

Do đó: $E^{cb}_{Fe^{2+}/Fe} = E^0_{Fe^{2+}/Fe} + \frac{0.059}{2}\log(\frac{T_{Fe(OH)_2/Fe}}{(OH^-)^2})$

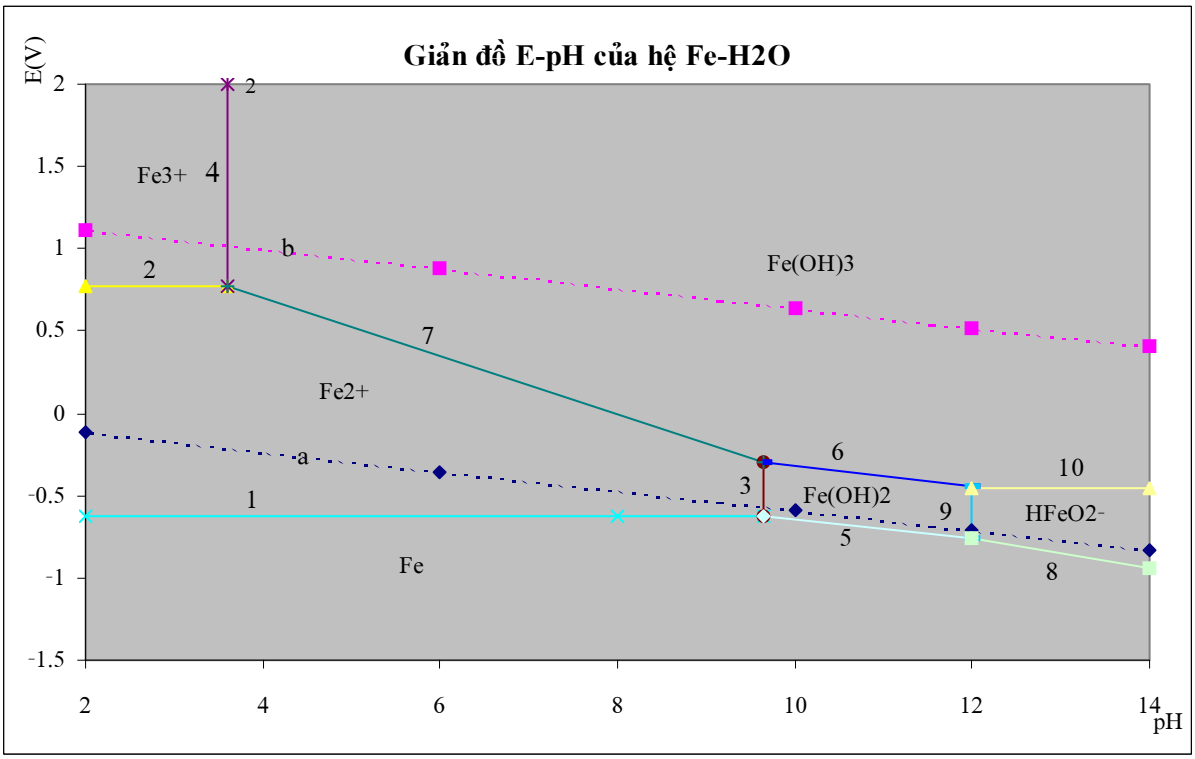
$$E^{cb}_{Fe^{2+}/Fe} = E^{0}_{Fe^{2+}/Fe} + \frac{0.059}{2}\log(T_{Fe(OH)_2/Fe}) - 0.059\log(OH^-)^2$$

hay $$E^{cb}_{Fe^{2+}/Fe} = E^{0}_{Fe^{2+}/Fe} + \frac{0.059}{2}\log(T_{Fe(OH)_2/Fe}) + 0.059\times 14 + 0.059\log(H^+)$$

Vậy: $$E^{0}_{Fe(OH)_2/Fe} = E^{0}_{Fe^{2+}/Fe} + \frac{0.059}{2}\log(T_{Fe(OH)_2/Fe}) + 0.059\times 14$$

Thay số vào ta có: $E^{0}_{Fe(OH)_2/Fe} == -0.05$

Và phương trình đường 5 như sau: $E = -0.05 - 0.059\,pH$



IV/ Công dụng của giản đồ E-pH:

1/ Giản đồ E-pH của hệ ***kim loại-nước*** có 3 vùng đặc trưng:

a/ Vùng kim loại cân bằng với ion kim loại ở nồng độ ≤ 10^{-6}mol/l. Theo quan điểm ăn mòn vùng này được gọi là ***vùng an toàn***.

b/ Vùng hydroxyt kim loại (hay oxyt kim loại) cân bằng với ion kim loại có nồng độ ≤ 10^{-6}mol/l. Vùng này thường kết tủa dày đặc và được gọi là ***vùng thụ động***.

c/ Vùng kim loại hay hydroxyt kim loại (oxyt kim loại) cân bằng với ion kim loại có nồng độ ≥ 10^{-6}mol/l. Vùng này xảy ra các phản ứng ăn mòn và được gọi là ***vùng ăn mòn***.

2/ Trong một giới hạn nào đó, giản đồ POURBAIX được đưa ra để dự đoán ăn mòn. Tuy nhiên, trên giản đồ POURBAIX không cho biết gì về tốc độ ăn mòn và bản chất bảo vệ của lớp hydroxyt hay oxyt tạo thành trong vùng thụ động.

3/ Về nguyên tắc có 3 phương pháp chống ăn mòn được rút ra từ giản đồ POURBAIX:

a/ Điện thế điện cực có thể làm âm hơn so với điện thế ăn mòn và ở điện thế đó kim loại nằm trong vùng an toàn. Phương pháp này gọi là bảo vệ catod (phân cực catod).

b/ Điện thế điện cực có thể làm dương hơn so với điện thế ăn mòn và ở điện thế đó kim loại nằm trong vùng thụ động. Phương pháp này gọi là bảo vệ anod (phân cực anod).

c/ Có thể chuyển pH sang phải để cho kim loại rơi vào vùng thụ động. Nghĩa là thay đổi môi trường có thể dẫn đến ngừng ăn mòn.

CHƯƠNG 5
THỤ ĐỘNG HOÁ VÀ PHƯƠNG PHÁP BẢO VỆ ĐIỆN HOÁ

I/ Thụ động hoá kim loại:

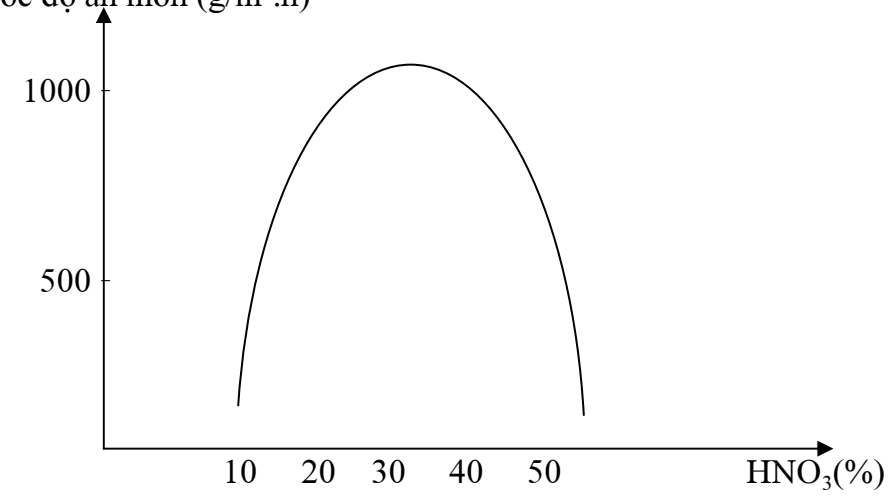
1.2. Khái niệm:

- Trạng thái thụ động của kim loại hay hợp kim là trạng thái mà trên bề mặt của nó hình thành một lớp màng mỏng có tính chất bảo vệ kim loại hay hợp kim trong dung dịch ăn mòn. Lớp màng này có thể dày vài A^o đến vài trăm A^o và được hình thành do quá trình oxy hoá.

Ví dụ: $Fe + 2H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + 2H^+ + 2e$

- Đặc trưng cho trạng thái thụ động là khi kim loại bị thụ động thì điện thế điện cực của nó chuyển về phía dương hơn (phân cực anod lớn) và điện trở ăn mòn lớn, nên tốc độ ăn mòn giảm nhanh.

- Hiện tượng thụ động do Lomonoxov tìm ra năm 1738 và sau đó được Faraday phát triển thêm vào năm 1840, khi ông nghiên cứu sự ăn mòn Fe trong dung dịch HNO_3.



Hình 5.1.

- Có hai cách để chuyển kim loại vào trạng thái thụ động:

* Phân cực anod (bằng dòng ngoài)

* Nhúng vào dung dich điện li có chứa cấu tử thích hợp.

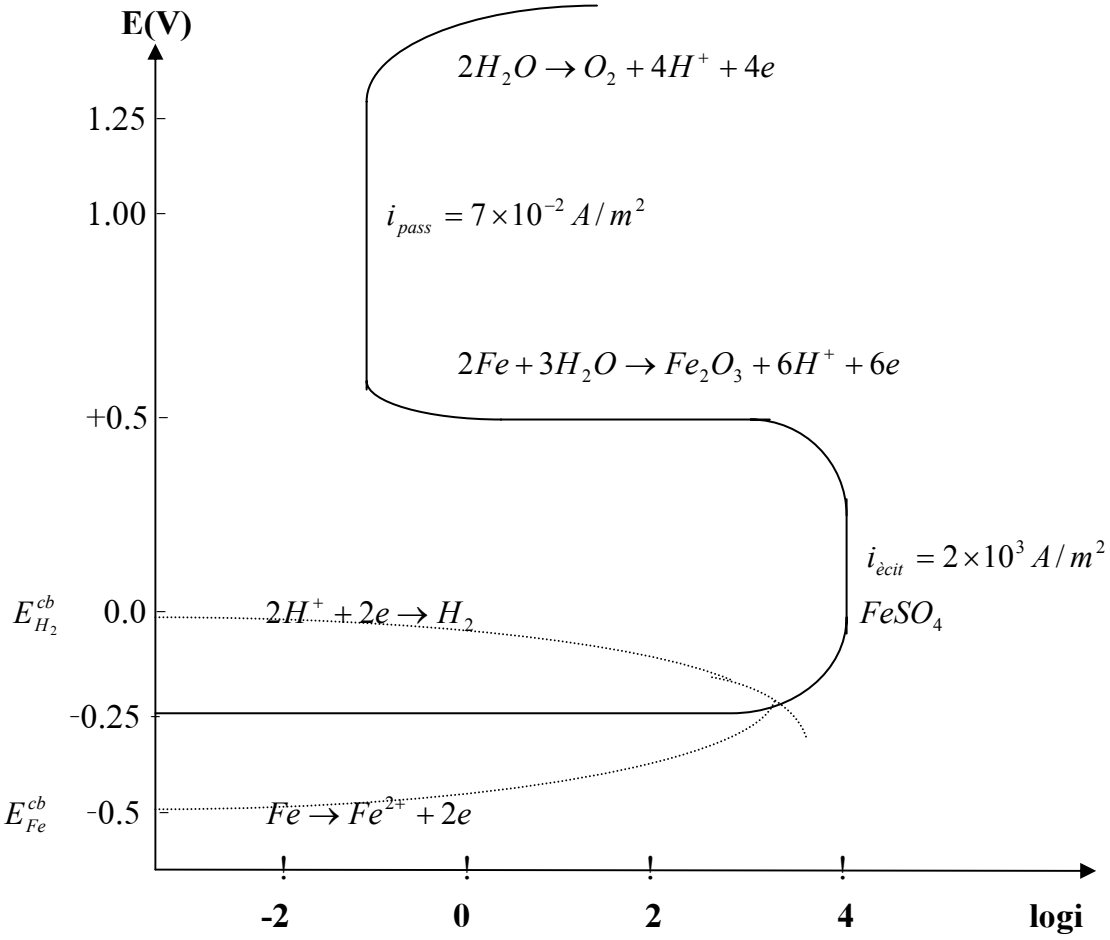
1.2. Động học của quá trình thụ động kim loại:

Giả sử rằng có một số kim loại ở trong dung dịch điện li ở một điện thế đủ dương sẽ xảy ra phản ứng sau:

$$xMe + yH_2O \rightarrow Me_xO_y + 2yH^+ + 2ye \qquad (1)$$

a/ Phân cực anod:

Ví dụ: Fe bị phân cực anod trong dung dịch 0.5M H_2SO_4, bắt đầu phân cực từ điện thế ăn mòn E_{corr}. (Hình 5.2.)



Hình 5.2.

b/ Nhúng kim loại vào chất điện li có chất oxy hoá thích hợp:

Muốn thụ động một kim loại Me nào đó thì đem nhúng nó vào trong dung dịch điện li có chứa các cấu tử oxy hoá của hệ oxy hoá khử (**redox**) có điện thế cân bằng E^{cb}_{redox} dương hơn E_p. Trong trường hợp ta có một phản ứng đa điện cực với điện thế hỗn hợp (E_{corr}) được xác định bằng phản ứng anod của kim loại hoặc oxyt kim loại với phản ứng khử của chất oxy hoá.

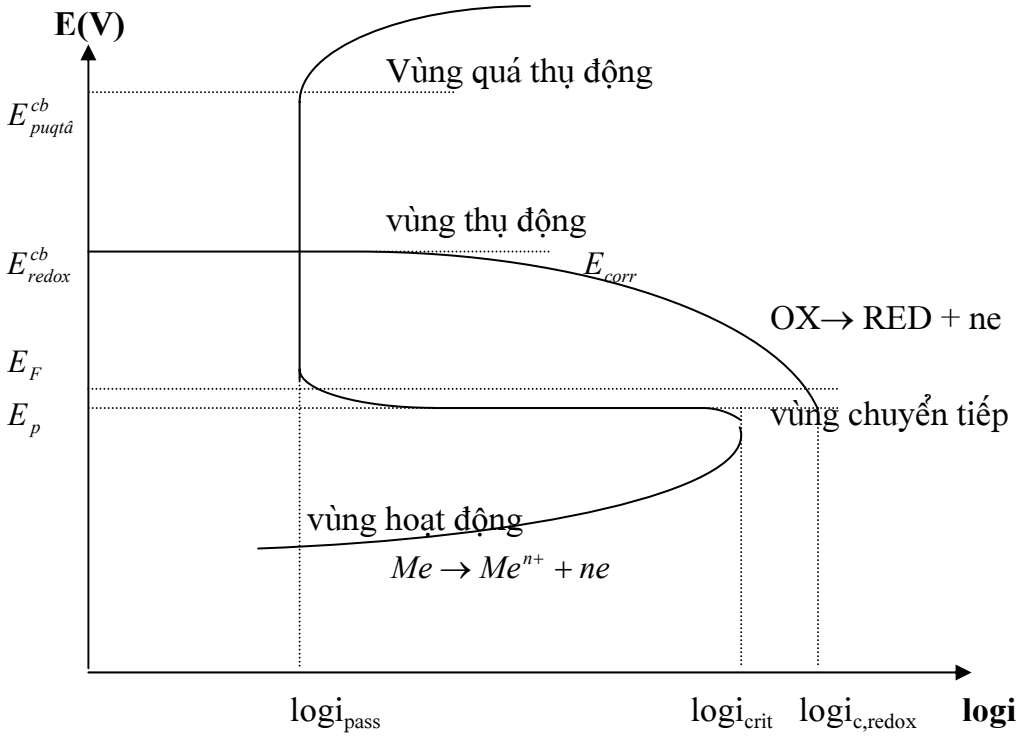
Nếu tốc độ của phản ứng khử ở E_p lớn hơn tốc độ phản ứng anod (i_{crit}) thì kim loại sẽ bị thụ động.

Các điều kiện để thụ động kim loại bằng hệ oxy hoá khử. Hệ oxy hoá khử thích hợp cho sự thụ động kim loại cần có những yêu cầu sau:

1/ $E^{cb}_{puqtd} > E^{cb}_{redox} > E_p$ (5a)

2/ $\left|i_{c,redox}\right|_{E_p} > i_{crit}$ (5b)

Trong thực tế các hệ oxy hoá khử đáp ứng điều kiện (5a), (5b) có thể được dùng như một chất ức chế thụ động trong dung dịch ăn mòn, chẳng hạn như Na_2CrO_4. Mặt khác, những kim loại hoàn toàn bị thụ động có thể có hiện tượng ăn mòn cục bộ. Hiện tượng này là do sự phá huỷ cục bộ màng thụ động hoặc bằng hoá học hoặc bằng cơ học. Ví dụ như sự phá huỷ màng thụ động bằng các yếu tố hoá học do ảnh hưởng của các ion halogen đặc biệt là Cl^-, Br^-, I^- có mặt trong môi trường.



Hình 5.3.

1.3. Bảo vệ anod:

Trên cơ sở phân tích sự làm việc của hệ thống ăn mòn ta có thể kết luận rằng nhiều trường hợp kim loại bị thụ động có thể nâng cao độ bền của nó bằng cách chuyển điện thế điện cực về phía dương hơn. Muốn thực hiện điều này ta nối kim loại cần bảo vệ với cực dương của nguồn một chiều hay nối kim loại cần bảo vệ với kim loại có điện thế điện cực dương hơn. Nhưng hiện nay việc ứng dụng bảo vệ anod vào thực tế còn nhiều hạn chế. Phương pháp bảo vệ anod chủ yếu để nâng cao độ bền của thép cacbon, thép không gỉ, hay titan trong một số môi trường như xút đặc, axit sunphuaric có nồng độ cao.

Dòng bảo vệ phải duy trì thường xuyên khi dòng điện chính bị ngắt thì phải có dòng phụ.

Muốn tiến hành bảo vệ anod phải tuân theo các điều kiện sau đây:

- Trong môi trường đó kim loại phải có khả năng thụ động khi phân cực anod.

- Dòng điện bé khi duy trì trạng thái thụ động để đảm bảo độ bền ăn mòn cao, tiêu hao năng lượng ít. Tuy nhiên lúc đầu phải cần mật độ dòng lớn để vượt qua dòng giới hạn đến vùng thụ động của kim loại.

- Đảm bảo có dòng điện thường xuyên khi bảo vệ anod.

- vùng điện thế hiệu quả phải lớn.

Tuy nhiên việc bảo vệ anod thường gặp một số khó khăn như sau:

- Bảo vệ anod không thực hiện được ở phần kim loại không tiếp xúc với dung dịch.

- Dòng điện ban đầu cho sự thụ động anod lớn nên cần phải có dụng cụ khống chế điện thế và duy trì dòng điện.

- Rất khó khăn bảo vệ cho các đường ống dẫn dài.

- Trong dung dịch có chứa các ion hoạt động như Cl^-, thì phải dùng ổn áp để khống chế điện thế điện cực của kim loại ở vùng thụ động nhưng phải dưới điện thế ăn mòn lỗ.

II/ Bảo vệ điện hoá bằng cách thay đổi điện thế điện cực:

2.1. Khái niệm:

Dựa trên đồ thị đường cong phân cực trong điều kiện nào đó ta có thể chuyển điện thế điện cực về phía dương hơn hay âm hơn so với điện thế ăn mòn thì dòng điện ăn mòn có thể giảm. Như vậy, bảo vệ điện hoá là phân cực hoá điện cực.

a/ Phân cực anod:

Chuyển điện thế điện cực về phía dương hơn so với điện thế ăn mòn cho đến khi kim loại rơi vào trạng thái thụ động. Muốn thực hiện điều này ta nối kim loại cần bảo vệ với cực dương của nguồn một chiều hay nối kim loại cần bảo vệ với kim loại có điện thế điện cực dương hơn. Trong cả hai trường hợp kim loại cần bảo vệ đóng vai trò là anod. Cho nên tốc độ ăn mòn chỉ giảm khi môi trường đó kim loại bị thụ động.

b/ Phân cực catod:

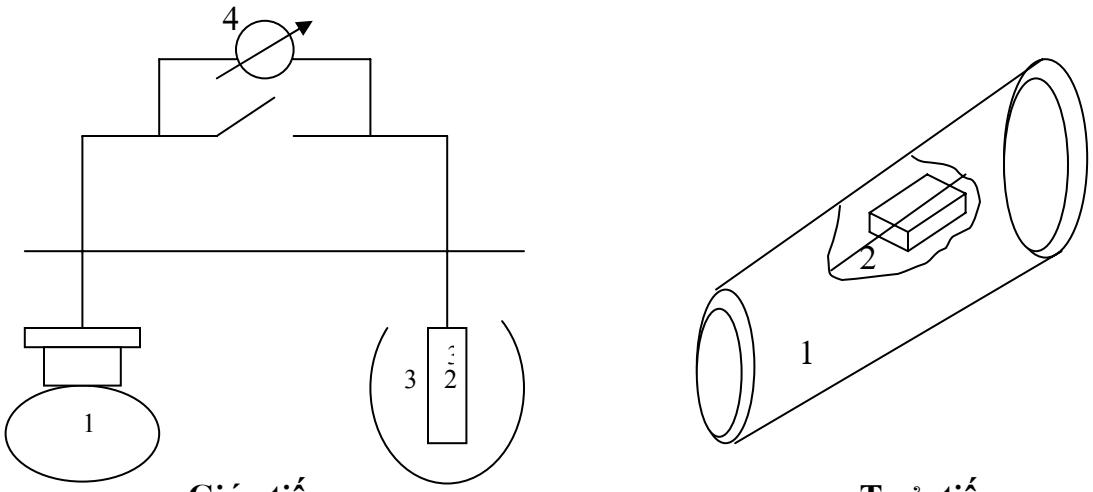
Chuyển điện thế điện cực về phía âm hơn so với điện thế ăn mòn thì hầu như phản ứng hoà tan kim loại ngừng hẳn. Muốn thực hiện điều này ta nối kim loại cần bảo vệ với cực âm của nguồn một chiều hay nối kim loại cần bảo vệ với kim loại có điện thế điện cực âm hơn. Trong cả hai trường hợp kim loại cần bảo vệ đều đóng vai trò catod, nên tốc độ ăn mòn sẽ giảm.

* Phân cực catod bằng cách nối kim loại cần bảo vệ với cực âm của nguồn một chiều, được gọi là ***bảo vệ catod điện phân***.

* Phân cực catod bằng cách nối kim loại cần bảo vệ với kim loại khác có điện thế điện cực âm hơn, được gọi là ***bảo vệ bằng Protector (anod hy sinh)***.

2.2. Bảo vệ bằng Protector:

Bảo vệ bằng Protector có thể thực hiện bằng hai cách (**Hình 5.4.**)



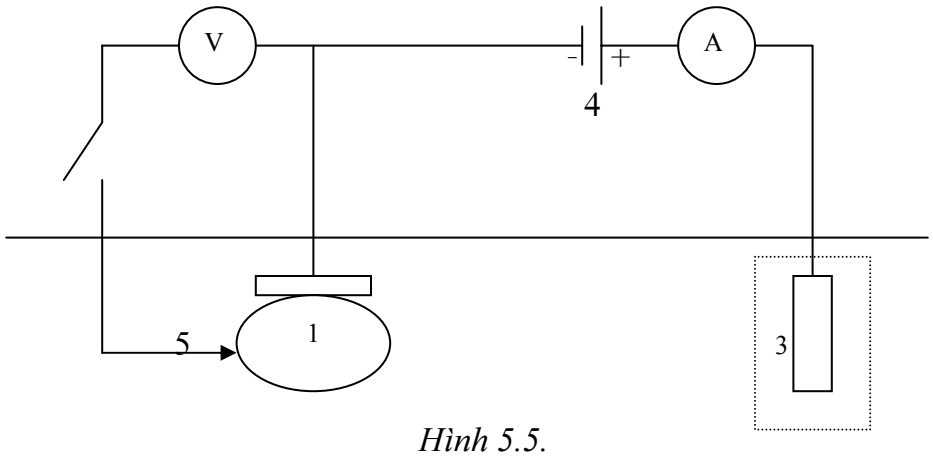
Gián tiếp **Trực tiếp**

1. Thiết bị cần bảo vệ; 2. Protector Zn; 3. Chất bọc Protector; 4. Dụng cụ kiểm tra

Hình 5.4.

2.3. Bảo vệ catod bằng dòng điện ngoài:

Bảo vệ catod bằng dòng ngoài có thể lắp đặt như sau (**Hình 5.5.**)



Hình 5.5.

1. Kim loại cần bảo vệ 2. Anod phụ 3. Chất bọc
4. Nguồn điện một chiều 5. Điện cực so sánh

Anod phụ được chế tạo từ thép phế liệu, rẻ tiền. Tuy nhiên thường sử dụng anod phụ là điện cực không tan.

Một số vật liệu được dùng làm anod phụ như sau (**Bảng 5.1.**)

Bảng 5.1.

Loại vật liệu	**Dòng cực đại (A/m^2)**	**Dung lượng (kg/A.năm)**
Thép phế liệu	5	10
Gang	35	0.1
Graphit	20	0.5
Chì (1%Ag; 6%Sb)	150	-
Ti, Ta, Nb + Pt	10.000	-

Tóm lại, chọn cách bảo vệ bằng protector hay bằng dòng ngoài phụ thuộc chủ yếu vào công trình cần được bảo vệ. Đối với công trình nhỏ phương pháp dùng protector kinh tế hơn. Phương pháp này có ưu điểm là điện thế bảo vệ phân bố đều.

Bảo vệ catod bằng dòng ngoài được dùng để bảo vệ những diện tích lớn, nhưng phương pháp này có thể xảy ra nguy cơ "quá bảo vệ". Nghĩa là, điện thế điện cực cục bộ của công trình trở nên quá âm đến nổi tốc độ của phản ứng: $2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$ trở nên đáng kể.

Các phương pháp bảo vệ trên thường được dùng kết hợp với các lớp phủ cách điện, nên vùng tác dụng bảo vệ của protector tăng lên rất nhiều.

CHƯƠNG 6
NHỮNG NHÂN TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN TỐC ĐỘ ĂN MÒN

I/ Những nhân tố bên trong:

1.1. Tính bền nhiệt động của kim loại:

Điện thế điện cực tiêu chuẩn có thể đánh gía gần đúng tính bền nhiệt động của kim loại. Tốc độ ăn mòn cũng có thể tính theo công thức như sau:

$$I = \frac{E_c^{cb} - E_a^{cb}}{R}$$

I phụ thuộc vào E_c^{cb} và E_a^{cb}, tức phụ thuộc vào bản chất của kim loại.

Ví dụ: - Trong môi trường trung tính $E_{H_2}^{cb} = -0.41V$ những kim loại nào có điện thế điện cực âm hơn sẽ bị hoà tan: Na, K, Zn, Al, Fe ...Những kim loại nào có điện thế dương hơn không thể hoà tan: Cu, Ag, Au, Hg, ...

- Trong môi trường axit $E_{H_2}^{cb} \approx 0$ những kim loại nào có điện thế điện cực âm hơn sẽ bị hoà tan: Zn, Al, Fe, Pb ...Những kim loại nào có điện thế dương hơn không thể hoà tan: Cu, Ag, Au, Hg, ... nhưng khi trong dung dịch có oxy hoà tan thì Cu, Hg, Ag lại bị ăn mòn do sự khử phân cực oxy.

2.2. Vị trí của kim loại trong bảng hệ thống tuần hoàn:

Không phản ánh rõ nét tính bền chung của kim loại vì nó còn phụ thuộc vào tính chất bên trong và bên ngoài nữa. Nó chỉ phản ánh một số tính chất có tính qui luật mà thôi.

Ví dụ: - Độ bền nhiệt động của kim loại tăng từ trên xuống đối với các nhóm IB, IIB, VIIIB.

- Những kim loại dễ bị thụ động là những kim loại thuộc nhóm IVB, VIB, VIIIB.

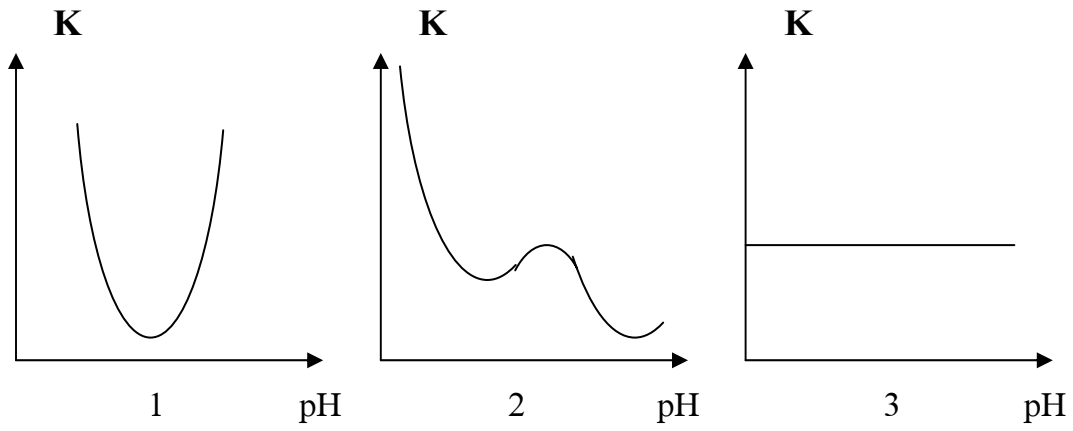
II/ Những nhân tố bên ngoài:

2.1. Ảnh hưởng của pH:

a/Ảnh hưởng trực tiếp: đó là ảnh hưởng do các phản ứng khử phân cực hydro và oxy. Khi thay đổi pH một giá trị đơn vị thì điện thế sẽ thay đổi 0.059V.

b/ Ảnh hưởng gián tiếp: thay đổi pH có thể hoà tan sản phẩm ăn mòn hay tạo thành màng bảo vệ trên bề mặt điện cực.

Người ta chia thành 3 nhóm (*Hình 6.1*)



Hình 6.1.

* Những kim loại mà màng oxyt của nó hoà tan trong axit và trong kiềm: Al, Zn, Sn, Pb. Trong môi trường axit nó tạo thành các ion kim loại Al^{3+}, Zn^{2+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}, ...Trong môi trường kiềm tạo thành phức chất ZnO_2^{2-}, AlO_2^-, ...(dạng 1).

* Những kim loại mà màng oxyt của nó hoà tan trong axit mà không bị hoà tan trong kiềm (do tạo thành các oxyt khó tan): Ni, Co, Cu, Cr, Mn, Fe (dạng 2).

* Những kim loại mà màng oxyt của nó không hoà tan trong axit và trong kiềm. Tốc độ ăn mòn không phụ thuộc vào pH: Pt, Au, Ti, ... (dạng 3).

Đối với mỗi kim loại ở độ pH khác nhau có tốc độ ăn mòn khác nhau.

Bảng 6.1.

Kim loại	Al	Pb	Sn	Zn	Fe
Độ pH để có tốc độ ăn mòn cực tiểu	6.6	8	8.5	11.5	14

2.2. Ảnh hưởng của thành phần và nồng độ của dung dịch muối:

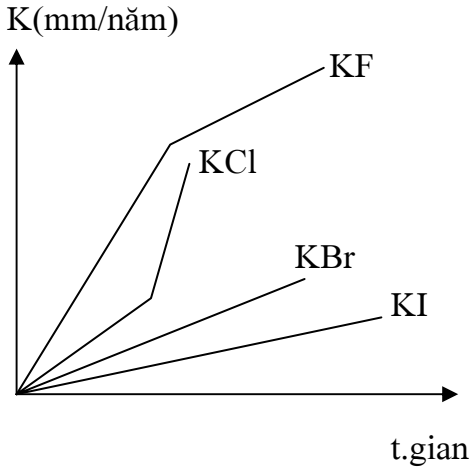
Tốc độ ăn mòn điện hoá phụ thuộc vào bản chất của dung dịch muối hoà tan và nồng độ của nó trong dung dịch.

- Muối có tính oxy hoá làm chậm tốc độ ăn mòn, có khi ngăn cản hoàn toàn quá trình ăn mòn do kim loại bị thụ động: $KClO_3$, K_2CrO_4, KNO_2, ...Ngược lại nếu muối có tính oxy hoá là chất khử phân cực thì sẽ làm tăng tốc độ ăn mòn: $S_2O_8^{2-}$,...

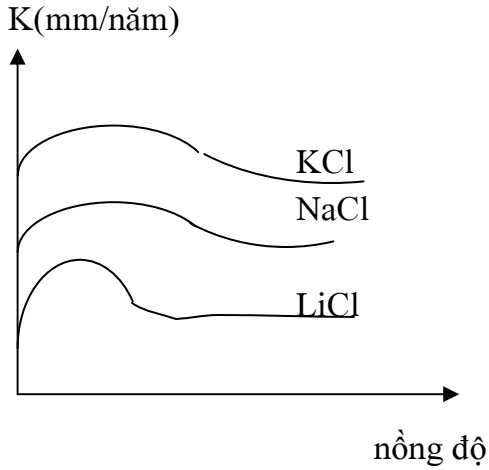
- Những muối có tính axit hay bazơ khi tăng nồng độ của nó thì pH tăng nên có ảnh hưởng như pH: Na_2CO_3, $AlCl_3$, ...Tuy nhiên, cũng có những loại muối axit khi tác dụng với kim loại tạo thành muối không tan trên anod hay catod sẽ làm giảm tốc độ ăn mòn: MeH_2PO_4, $Me(HPO_4)_2$, ...

- Tốc độ ăn mòn còn phụ thuộc vào bản chất, nồng độ của cation và anion của muối hoà tan. Nếu các anion của muối có khả năng hấp phụ trên bề mặt kim loại làm thay đổi cơ cấu lớp điện tích kép, làm giảm điện thế điện cực của kim loại

làm cho tốc độ ăn mòn giảm. Nhưng nếu anion có hoạt tính lớn sẽ phá vỡ màng thụ động nên tốc độ ăn mòn tăng.



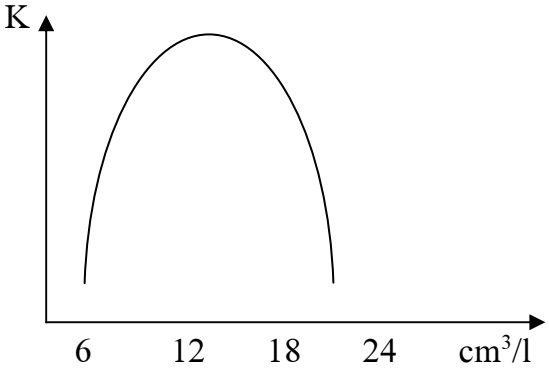
Hình 6.2. Tốc độ ăn mòn phụ thuộc vào Dạng anion có trong dung dịch



Hình 6.3. Tốc độ ăn mòn phụ thuộc vào dạng cation và nồng độ của muối

2.3. Ảnh hưởng của nồng độ oxy:

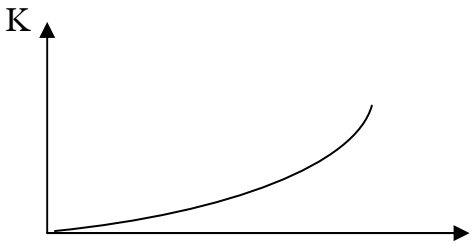
Ăn mòn kim loại trong đa số các trường hợp do sự khử phân cực của oxy, cho nên tốc độ ăn mòn phụ thuộc vào tốc độ hoà tan của oxy.



Hình 6.4.

2.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ:

Nhiệt độ ảnh hưởng lớn đến tốc độ ăn mòn. Trong dung dịch điện li tốc độ ăn mòn tăng khi tăng nhiệt độ.



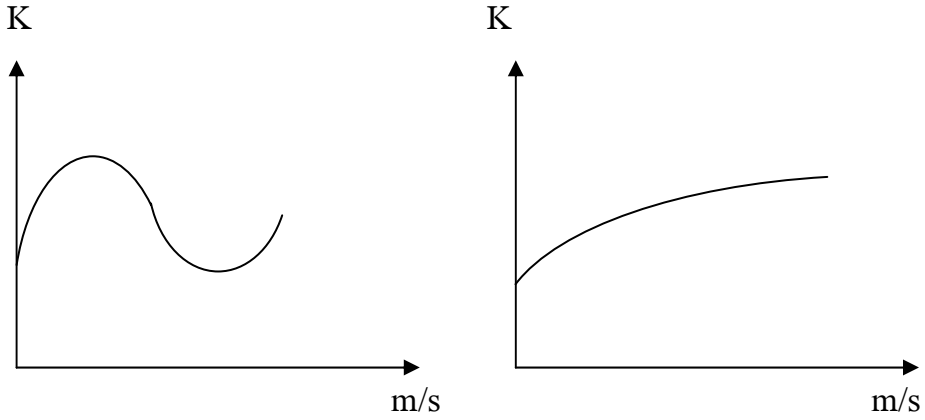
Hình 6.5.

2.5. Ảnh hưởng của tốc độ chuyển động dung dịch:

Trong công nghiệp hoá chất có rất nhiều thiết bị làm việc trong môi trường chất điện giải chuyển động như bơm, van, đường ống, tháp hấp thụ, hấp phụ, cánh khuấy,... trong môi trường này tốc độ ăn mòn có thể tăng hay giảm.

- Nếu chất lỏng không chứa anion hoạt động: F^-, Cl^-, Br^-, I^- thì ban đầu tăng tốc độ chuyển động của chất lỏng thì tốc độ ăn mòn tăng, nhưng sau đó giảm. Nếu tăng mạnh tốc độ chuyển động của dòng chất lỏng thì tốc độ ăn mòn tăng.

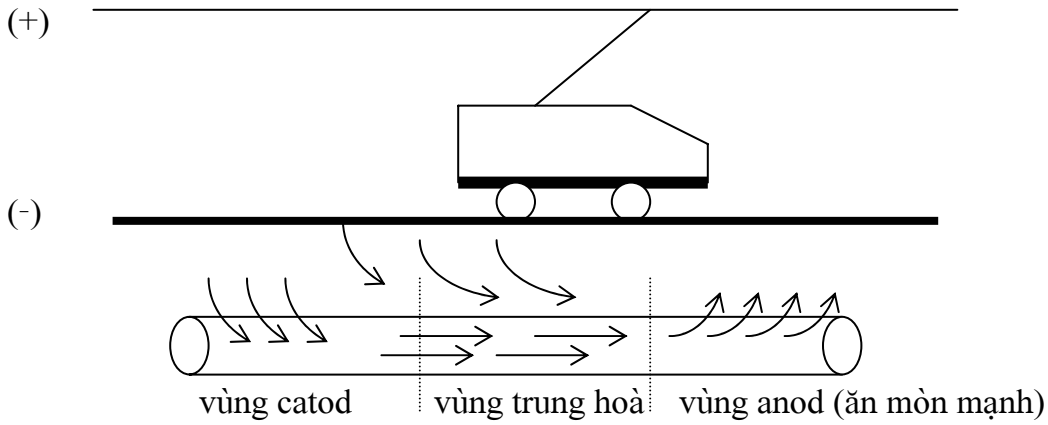
- Nếu trong chất điện giải có chứa các anion hoạt động thì không thể nào tạo màng thụ động. Do đó, tốc độ ăn mòn tiếp tục tăng.



Hình 6.6.

2.6. Ảnh hưởng của dòng điện rò:

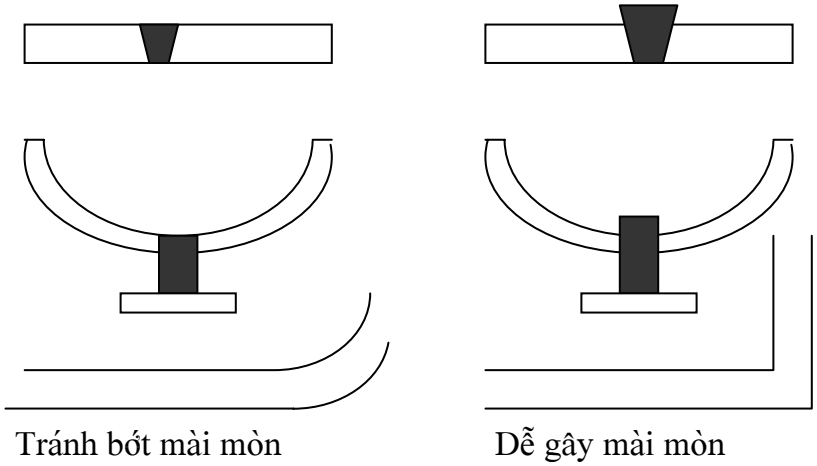
Rất nhiều thiết bị và đường ống làm việc ngầm dưới đất bị ăn mòn do tác động của dòng điện rò (chủ yếu là dòng một chiều, dòng xoay chiều không ảnh hưởng)



Hình 6.7.

2.7. Ảnh hưởng của các nhân tố khác:

Do một vài khâu trong chi tiết không đúng qui cách, gây nên ăn mòn. Nguy hiểm nhất là các chỗ nối, chỗ hàn, các mối hàn. (**Hình 6.8.**)



Hình 6.8.

III/ Chất làm chậm ăn mòn: (CLC)

3.1. Khái niệm:

Chất làm chậm ăn mòn là chất khi thêm vào môi trường một lượng nhỏ thì tốc độ ăn mòn điện hoá của kim loại và hợp kim giảm đi rất lớn. Cơ cấu tác dụng của chất làm chậm là ngăn cản quá trình anod và catod hay tạo màng.

Theo Balezin chất làm chậm có thể chia làm các loại sau:

Kiểu A: Chất làm chậm tạo trên bề mặt hợp kim một lớp màng mỏng.

Kiểu B: Chất làm chậm làm giảm sự xâm thực của môi trường.

Kiểu AB: kết hợp hai loại trên.

Ngoài ra theo một số tác giả khác chất làm chậm gồm có các loại sau:

- Dựa vào thành phần: CLC vô cơ, CLC hữu cơ.

- Dựa vào tính chất sử dụng: CLC trong dung dịch, CLC bay hơi.
- Dựa vào tính chất môi trường: CLC axit, CLC kiềm, CLC trung tính.

Để dánh giá CLC dựa vào hai chỉ số sau:

+ Hệ số tác dụng bảo vệ (Z):

$$Z = \frac{K_0 - K_1}{K_0}(\%)$$

K_o: Tốc độ ăn mòn kim loại trong dung dịch chưa có CLC (g/m^2.h).

K_1: Tốc độ ăn mòn kim loại trong dung dịch khi có CLC (g/m^2.h).

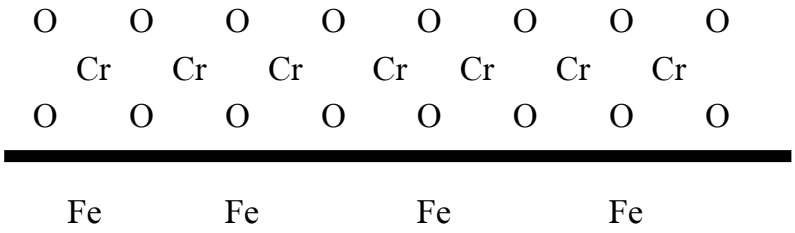
+ Hiệu quả bảo vệ (θ):

$$\theta = \frac{K_0}{K_0}(\%)$$

2.2. Chất làm chậm anod:

Thường là những chất oxy hoá, những chất này ngăn cản quá trình anod, nó làm thụ động hoá bề mặt anod và làm giảm quá trình anod. Những CLC anod thường được sử dụng: Na_2CrO_4, $NaNO_2$, hỗn hợp của ($NaNO_2$ + $NaCO_3$), ...

Ví dụ: Cromat hoá bề mặt sắt, thép:



Hình 6.9.

3.3. Chất làm chậm catod:

Thường là những chất hấp thụ oxy, do đó làm giảm tốc độ ăn mòn do sự khử phân cực oxy. Ngoài ra những chất này làm giảm hiệu ứng của catod hay giảm bề mặt catod. Những CLC catod thường được sử dụng: Na_2SO_3, $Ca(HCO_3)_2$, NH_2-NH_2, $ZnSO_4$, ... Ngoài ra, cũng có một số ion kim loại như As^{3+}, Bi^{3+} trong môi trường axit chúng sẽ phòng điện trên catod để tạo thành As hay Bi. Quá thế hydro trên các kim loại này cao hơn quá thế hydro trên thép.

3.4. Chất làm chậm hữu cơ:

Ngày nay, người ta đã tìm ra trên 3000 CLC, trong đó đa số là CLC hữu cơ. Tác dụng của CLC hữu cơ là hấp phụ lên bề mặt kim loại và làm giảm tốc độ ăn mòn.

Ảnh hưởng chất hấp phụ đến tốc độ ăn mòn do hai nhân tố chính:

+ Mức độ bao phủ bề mặt bởi ion hay phân tử của CLC hữu cơ.

+ Thay đổi điện thế khi bị hấp phụ.

Một số CLC hữu cơ thường được sử dụng trong môi trường axit H_2SO_4 22% như sau:

Bảng 6.2.

Tên chất	Công thức	Nồng độ	Z(%)	θ(%)
Utrotropin	$(CH_2)_6N_4$	1÷1.2%	96.7÷98	31÷47
Thioure'	$(NH_2)_2CS$	0.005÷0.01%	96	24÷25
Pyridin	C_5H_5N	1.5÷2%	40	1.7
Kaliiodua	KI	0.1÷1%	65	98.5
Benzidin	$NH_2C_5H_6$	9g/l	87.7	96.5

3.5. Chất làm chậm bay hơi:

Chất làm chậm bay hơi dùng để bảo vệ kim loại khi tiếp kim loại đó tiếp xúc với khói hoặc hơi, nên được gọi là CLC bay hơi. CLC bay hơi có áp suất hơi bão hoà cao, hơi của nó nhanh chóng chiếm đầy thể tích không gian kín, sau đó được hấp thụ lên bề mặt kim loại và bảo vệ kim loại trong một thời gian dài.

Những đặc trưng quan trọng của CLC bay hơi là:

+ $P_{hbh} = 10^{-2} \div 10^{-4}$ mmHg ở 20÷25°C.

+ Có tác dụng bảo vệ kim loại làm việc trong không gian kín.

Tác dụng của CLC bay hơi:

Chất làm chậm bay hơi có thể tác dụng với các chất khử phân cực, làm giảm độ ẩm của môi trường, làm cho bề mặt kim loại ghét nước, hay có thể tạo màng thụ động.

Phương pháp sử dụng CLC bay hơi:

+ Cho CLC bay hơi trong không gian kín: phòng, hòm kín.

+ Quét CLC bay hơi trên giấy bao gói.

Một số CLC bay hơi thường được sử dụng:

+ CLC phôtphat, loại này thường được dùng để bảo vệ thép, gang, crom, niken, thiếc. Phối liệu như sau:

77% $NaNO_2$ + 5.5% $(NH_4)_2HPO_4$ + 1% Na_2CO_3 (trọng lượng)

Hỗn hợp này ở dạng bột, cho vào bao bì và cứ $1m^3$ không gian cần 1.5kg bột.

+ CLC bay hơi trên cơ sổ natrinitrit và benzoat.

32.5% Benzoat + 16.5% $NaNO_2$ + 1% $(NH_4)_2CO_3$ (trọng lượng)

3.6. Chất làm chậm hoà tan trong dầu mỡ:

Chất làm chậm hoà tan trong dầu mỡ là hợp chất hữu cơ mà phân tử của nó có cấu tạo từ hai phần:

+ Gốc hydrocacbon có phân tử cao (thẳng hay vòng)

+ Nhóm hoạt động để bảo vệ kim loại

Công thức chung: $C_nH_{2n+1}A$.

A: -OH, -COOH, -COOMe, $-SO_3$, $--SO_3Me$, $-NO_2$, $-NH_2$.

Cơ cấu tác dụng của CLC trong dầu mỡ:

+ Ngăn cản sự khuyếch tán của nước và khí ăn mòn qua dầu mỡ.

+ Tạo trên bề mặt điện cực màng hấp thụ ghét nước, không cho nước đi qua, không bị nước phân huỷ.

Một số chất CLC trong dầu mỡ hiện nay được sử dụng:

Nitro hoá mỡ khoáng (có gắn gốc $-NO_2$), hợp chất hydrocacbon mạch cao có gắn các gốc $-SO_3$, $-NO_2$, $-NH_2$, hoặc hỗn hợp một số mỡ có nhiều gốc hoạt động thì hiệu quả bảo vệ cao hơn so với đơn chất.

CHƯƠNG 7
LỚP PHỦ BẢO VỆ

Lớp phủ bảo vệ là một trong những phương pháp phổ biến nhất hiện nay để chống ăn mòn kim loại.

Có ba loại lớp phủ bảo vệ:

- Lớp phủ kim loại
- Lớp phủ phi kim loại
- Lớp phủ bằng các hợp chất hoá học.

A. Lớp phủ kim loại:

I. Cơ cấu:

1.1. Lớp phủ anod:

Điện thế kim loại phủ âm hơn kim loại chính, do đó kim loại phủ đóng vai trò anod của pin ăn mòn. Ví dụ : Zn, Sn, Cd, ... lên trên nền sắt, thép.

1.2. Lớp phủ catod:

Điện thế kim loại phủ dương hơn kim loại chính, do đó kim loại phủ đóng vai trò catod và kim loại chính đóng vai trò là anod. Do đó, muốn bảo vệ kim loại chính lớp phủ phải đảm bảo các yêu cầu:

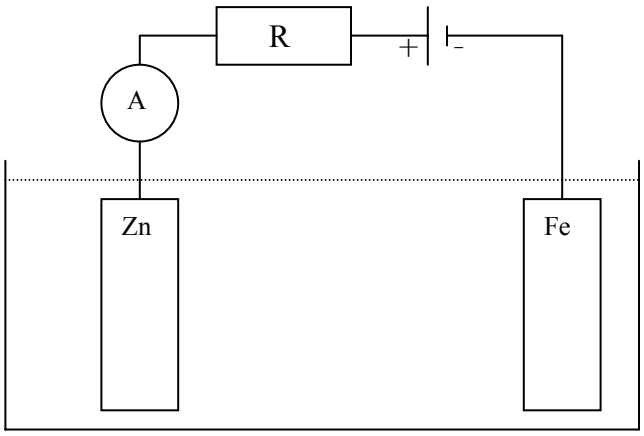
- Bền trong môi trường ăn mòn.
- Sít chặc, không có lỗ xốp, không có vết nứt.
- Bám chặc vào kim loại chính.

Ví dụ: Cu, Cr, Ni lên trên nền sắt, thép.

II. Phương pháp phủ:

2.1. Phương pháp điện: sử dụng nguồn điện một chiều

Bản chất của phương pháp này là kết tủa điện hoá từ các kim loại khác.



Hình 7.1.

2.2. Phương pháp nhiệt:

Bản chất của phương pháp này là nhúng kim loại cần bảo vệ vào kim loại khác ở dạng nóng chảy và kim loại nóng chảy bám lên bề mặt kim loại cần bảo vệ.

Những yêu cầu cơ bản để tạo thành lớp phủ:

- Kim loại nóng chảy có khả năng thấm ướt và dàng đều trên bề mặt kim loại cần bảo vệ.
- Tạo thành hợp kim giữa hai kim loại.
- Nhiệt độ nóng chảy thấp hơn kim loại cần bảo vệ.

* ***Ưu điểm***: đơn giản, năng suất cao.

* ***Nhược điểm***:

+ Chiều dày lớp phủ không ổn định, phụ thuộc vào nhiệt độ và thời gian nhúng.
+ Tiêu hao kim loại khá lớn (làm việc ở nhiệt độ cao nên kim loại dễ bị oxy hoá)
+ Lớp phủ không đều, không bằng phẳng
+ Không thể thực hiện được với các chi tiết phức tạp (lỗ, khe)

2.1.1. Nhúng kẽm:

Zn có điện thế âm hơn Fe nên có thể bảo vệ sắt khỏi ăn mòn trong không khí và trong nước.

a. Các bước tiến hành:

- Tẩy dầu mỡ trong dung dịch 6-10% NaOH, 2-5% Na_3PO_4 ở 80°C.
- Tẩy gỉ hoá học trong dung dịch 5-10% H_2SO_4 thời gian 30-35' (có thể tẩy gỉ điện hoá)
- Hoạt động hoá bề mặt Fe trong dung dịch 0.5-3% HCl hay trong dung dịch NH_4Cl đã acid hoá.
- Trợ dung hoá bề mặt kim loại.
- Sấy ở nhiệt độ 120-200°C.
- Nhúng vào dung dịch Zn nóng chảy.

b. Vai trò của chất trợ dung:

Mục đích của công đoạn này là làm sạch các chất bẩn trên bề mặt kim loại để tránh cho kim loại khỏi bị oxy hoá và làm cho kim loại thấm ướt tốt với kim loại nóng chảy.

Chất trợ dung chia làm hai loại:

* ***Trợ dung ướt***: 42-43% NH_4Cl + 13-14% ZnO + 42-43% $ZnCl_2$.

Chất trợ dung nóng chảy trên kim loại nóng chảy.

Các phản ứng có thể xảy ra như sau:

- Khi chất trợ dung tác dụng với Zn nóng chảy:

$$Zn + 2NH_4Cl \rightarrow Zn(NH_3)_2Cl_2$$

$$Zn(NH_3)_2Cl_2 \rightarrow ZnNH_3Cl_2 + NH_3$$

- Oxyt sắt bị khử theo phản ứng:

$$FeO + NH_4Cl \rightarrow FeOHCl + NH_3$$

$$FeOHCl + ZnNH_3Cl_2 \rightarrow FeCl_2 + ZnOHCl + NH_3$$

ZnOCl đóng vai trò chính trong việc thấm ướt bề mặt Fe. Vi vậy, $ZnCl_2$ có vai trò quan trọng trong chất trợ dung vì:

$$ZnCl_2 + H_2O \rightarrow [Zn(OH)_2Cl_2]H_2$$

- Ngoài ra có các phản ứng sau:

$$FeCl_2 + Zn \rightarrow ZnCl_2 + Fe\downarrow$$

$$ZnO + 2NH_4Cl \rightarrow ZnCl_2 + 2NH_3 + H_2O$$

* ***Trợ dungkhô***: 50% $ZnCl_2$ được hoà tan trong thiết bị riêng, trước khi nhúng Zn, cho kim loại Fe nhúng vào $ZnCl_2$, sau đó sấy khô, nhúng vào Zn nóng chảy.

2.1.2. Cấu tạo của lớp Zn:

Nhúng Fe vào Zn nóng chảy tạo thành lớp phủ Zn. Lớp phủ này có nhiều lớp, qua nghiên cứu cấu tạo của nó có thể chia làm 6 lớp:

- ***Lớp*** α: là lớp dung dich rắn chúa khoảng 95% trong lượng Fe.
- ***Lớp*** γ: có dạng Fe_5Zn_{21} hay Fe_3Zn_{10} chứa khoảng 18-20% trọng lượng Fe.
- ***Lớp*** δ: có dạng $FeZn_7$ chứa 7-12% trọng lượng Fe.
- ***Lớp*** σ: có dạng FeZn13 chứa 6% trọng lượng Fe.
- ***Lớp*** η: hàm lượng Zn khá nhiều, hàm lượng Fe chỉ còn 0.003%.
- ***Lớp*** ξ: là lớp trung gian giữa lớp η và lớp σ. Lớp này dòn làm giảm độ bền của lớp phủ.

Lớp $\eta + \sigma$: chiều dày của lớp Zn chiếm 50-60% chiều dày của lớp phủ.

2.1.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ và tạp chất:

* ***Ảnh hưởng của nhiệt độ***: nhiệt độ càng cao lớp phủ càng mỏng, chiều dày của lớp η càng nhỏ, nên Zn bị oxy hoá càng cao gây tổn thất lớn. Ngược lại, nhiệt độ càng thấp chiều dày lớp phủ càng lớn, nhưng lớp phủ ít bằng phẳng và khó thao tác.

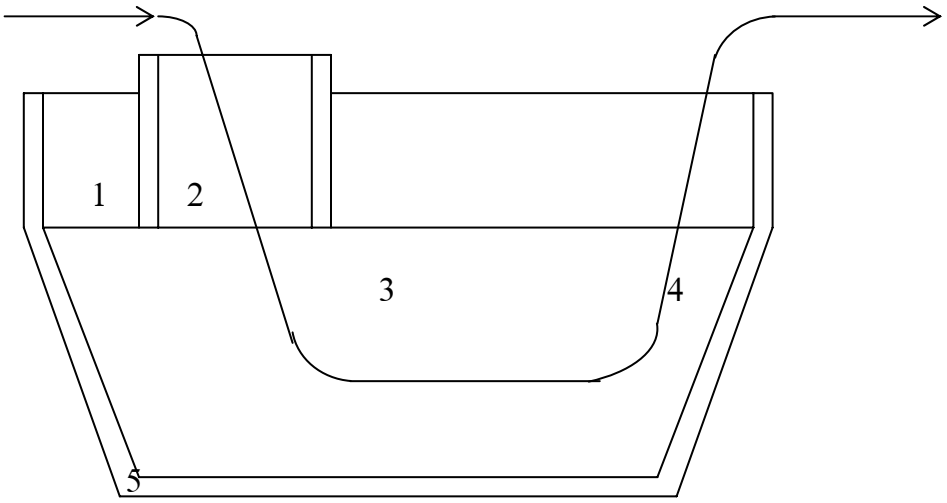
Thông thường khống chế nhiệt độ khoảng 435-470^oC.

* ***Ảnh hưởng của tạp chất***: Al là nguyên tố khá quan trọng, nếu trong Zn nóng chảy có khoảng 0.2-0.4% Al thì dù phương pháp trợ dung ướt hay khô đều cho lớp Zn bóng. Nhưng nếu hàm lượng Al nhiều hơn sẽ làm thay đổi tính chất cơ học của lớp phủ.

Tăng hàm lượng Al thì chiều dày của lớp σ sẽ giảm, làm cho chiều dày chung giảm. Khi hàm lượng Al đạt đến một giới hạn nào đó thì lớp trung gian biến mất và nếu hàm lượng Al vượt quá 0.4% thì $AlCl_3$ được tạo thành và làm cản trổ phản

ứng giữa Fe và Zn. Ngoài ra, các tạp chất khác như: Pb, Cd, Bi cũng ảnh hưởng đến chiều dày của lớp phủ Zn.

2.1.4. Cấu tạo của thùng nhúng Zn:



Hình 7.2.

1. Lớp Zn nóng chảy; 2. Chất trợ dung nóng chảy; 3. Lớp Pb nóng chảy
4. Vật tráng; 5. Vỏ thùng (bằng thép có lót lớp gạch samốt)

2.2. Nhúng thiếc: (đọc tài liệu)

B. Lớp phủ phi kim loại:

Có hai loại phổ biến hơn cả là sơn và tráng men.

I. Tráng men:

Dùng để bao phủ các thiết bị phản ứng có vỏ bọc gia nhiệt, tháp hấp thụ, ống trao đổi nhiệt (ruột gà), ...

1.1. Cơ cấu bảo vệ của lớp men:

Lớp men bám chắc vào kim loại, hoàn toàn không có lỗ xốp. Nước và không khí không thể thấm qua được. Độ bền của kim loại chính là độ bền của lớp men. Kim loại được tráng men có những ưu, nhược điểm như sau:

* ***Ưu điểm***:

- Lớp men tương đối bền trong môi trường xâm thực: khí quyển, dung dich muối trung tính, trong nước, trong acid có tính oxy hoá, kiềm yếu.
- Giữ vẻ đẹp và ổn định trong một thời gian dài.
- Công nghệ tráng men đơn giản, nguyên liệu dễ tìm.

* ***Nhược điểm***:

- Không thể bóc lớp phủ ra được, do đó khi lớp men hư thì không thể phục hồi chi tiết như ban đầu được.
- Lớp men dễ vỡ do tác dụng cơ học.

- Không thể thực hiện được cho các chi tiết phức tạp.
- trong môi trường kiềm mạnh, hoặc môi trường HF lớp men sẽ bị phá huỷ:

$$SiO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2SiO_3 + H_2O$$
$$SiO_2 + HF \rightarrow SiF_4 + 2H_2O$$

1.2. Nguyên liệu sản xuất men: có 2 nhóm chính

* ***Vật liệu tạo thành thuỷ tinh***: cát thach anh là vật liệu chính để sản xuất ra men. Thành phần SiO_2 chiếm từ 95-98.8%, nhiệt độ nóng chảy cao 1600-1700^oC, cho nên cần phải thêm một số chất phụ gia.

* ***Các chất phụ gia***: tuỳ thuộc vào tính chất của men mà cho các chất phụ gia khác nhau:

- Hạ thấp nhiệt độ nóng chảy dùng $Na_2O.PbO$
- Men bền hoá thêm các loại oxyt $B_2O_3.PbO$
- Ảnh hưởng hệ số giản nở nhiệt thêm $Na_2O.K_2O$
- Chất làm đục CaF_2, $3NaF.AlF_3$ (criolit Na_2AlF_6)
- Chất oxy hoá để oxy hoá cacbon ở dạng bẩn: $NaNO_3$, KNO_3, MnO_2.
- Chất tạo màu:

$Pb_2Pb_4O_7$: màu vàng
$C_oO + Cr_2O_3$: màu xanh nước biển
Cr_2O_3 : màu xanh lá cây

1.3. Tráng men:

* ***Men nền***: phải đảm bảo men bám chắc vào kim loại, không cho kim loại tác dụng với môi trường xâm thực. Chiều dày của lớp men này 0.1-0.2 mm.

* ***Men ngoài***: trang trí và bền cơ học.

Tráng men có thể dùng hai phương pháp ướt hay khô.

II. Sơn:

Sơn là loại chất lỏng được cấu tạo từ chất tạo màng và một số chất hoà tan trong dung môi dễ bay hơi. Tuỳ thuộc vào chất tạo màng mà có nhiều loại sơn khác nhau.

2.1. Vai trò của lớp sơn:

- Chống gỉ
- Trang trí
- Cách điện, sơn chịu nhiệt, chịu hà, chịu acid, chịu kiềm, chịu xưng dầu.

2.2. Yêu cầu của màng sơn:

- Sơn phải bám chắc vào kim loại nền.
- Phải ổn định hoá học
- Không thấm nước, thấm khí, không bị nước phân huỷ.

- Phải chậm lão hoá.

2.3. Thành phần màng sơn:

**** Chất tạo màng***: là thành chủ yếu, chất tạo màng có thể là: dầu thảo mộc, nhựa thiên nhiên, nhựa tổng hợp.

* ***Dung môi***: chất lỏng dễ bay hơi, dùng để hoà tan chất tạo màng.

* ***Bột màu***: các oxyt kim loại mịn hoặc các bột màu hữu cơ, không hoà tan trong nước, có tác dụng làm cho màng sơn nhẵn, có màu đẹp, có độ bền cơ học cao. Lượng bột màu chiếm khoảng 10% trọng lượng sơn.

2.4. quá trình gia công màng sơn:

- Xử lí bề mặt trước khi sơn
- Chọn sơn
- Các lớp sơn
  + Sơn nền: làm cho bề mặt không gỉ và làm nền
  + Sơn lót: làm phẳng bề mặt lớp sơn nền
  + Sơn phủ: tuỳ theo yêu cầu và tác dụng mà chọn sơn.

- Sấy khô màng sơn.

C. Lớp phủ hợp chất hoá học:

I. Oxy hoá và nhuộm màu kim loại:

1.1. Oxy hoá kim loại đen:

Để bảo vệ kim loại đen khỏi ăn mòn thường người ta tạo trên bề mặt kim loại đó một lớp oxyt theo phương pháp hoá học hay điện hoá. Phương pháp điện hoá ít được sử dụng và không được đề cập trong phần này.

a. Oxy hoá theo phương pháp hoá học:

Quá trình này thường được tiến hành trong dung dịch kiềm đặc có chứa các chất oxy hoá.

Phương pháp hoá học được dùng phổ biến hơn phương pháp điện hoá.

Cơ cấu tạo màng oxyt như sau:

- Hoà tan Fe trong kiềm tạo thành màng oxyt (muối oxyt thấp):

$$Fe \rightarrow Na_2FeO_2$$

- Oxy hoá muối oxyt thấp thành muối oxyt cao:

$$Na_2FeO_2 \rightarrow Na_2Fe_2O_4$$

- Tác dụng hai muối trên tạo oxyt sắt từ:

$$Na_2FeO_2 + Na_2Fe_2O_4 \rightarrow Fe_3O_4$$

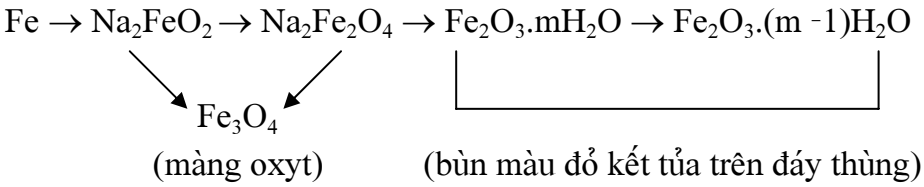
- Thuỷ phân muối oxyt cao:

$$Na_2Fe_2O_4 + (m+1)H_2O \rightarrow Fe_2O_3.mH_2O$$

- Khử hydrat hoá một phần:

$$Fe_2O_3.mH_2O \rightarrow Fe_2O_3.(m-1)H_2O$$

Các giai đoạn trên có thể được tổng quát như sau:



(màng oxyt) (bùn màu đỏ kết tủa trên đáy thùng)

Cấu tạo màng và chiều dày màng phụ thuộc vào tốc độ tạo thành trung tâm kết tinh và tốc độ phát triển màng. Nếu tốc độ tạo trung tâm kết tinh lớn hơn tốc độ phát triển màng (nồng độ chất oxy hoá cao) thì màng tạo thành nhanh, sít chặc, nhưng mỏng. Ngược lại, Nếu tốc độ tạo trung tâm kết tinh bé hơn tốc độ phát triển màng (nồng độ kiềm cao) thì màng tạo thành dày nhưng xốp.

Chất oxy hoá được sử dụng ở đây là các muối nitric và nitrat. Dùng muối nitric cho màu xanh sáng, còn muối nitrat cho màu đen.

Bảng 7.1. Thành phần và chế độ oxy hóa

STT	Thành phần		Chế độ oxy hoá	
1	NaOH $NaNO_3$ $NaNO_2$	700-800 g/l 200-250 g/l 50-70 g/l	138-140°C (khi nhúng) 142-146°C (khi lấy ra)	20-120 phút
2	NaOH $NaNO_3$	1000-1100 g/l 130-140 g/l	145-150°C (khi nhúng) 160-165°C (khi lấy ra)	60-90 phút

Dung dịch 1 cho màng oxyt bóng, dung dịch 2 cho màng oxut mờ.

Ngoài ra có thể tiến hành oxy hoá kim loại đen trong dung dịch acid H_3PO_4 thì cho màng oxyt tốt hơn về cả tính chất cơ học và độ bền liên kết, độ bền ăn mòn so với dung dịch kiềm. Đặc biệt, quá trình này có thể tiến hành oxy hoá cho cả kim loại đen và kim loại màu. Quá trình tiến hành nhanh, ít tốn nhiệt lượng.

Bảng 7.2. Thành phần và chế độ oxy hóa

Cấu tử	Thành phần (g/l)			Nhiệt độ	Thời gian
H_3PO_4	4-10	4-10	2-10		
$Ca(NO_3)_2.4H_2O$	70-100	-	-		
$Ba(NO_3)_2$	-	70-100	70-100	100°C	40-45 phút
MnO_2	1.0-2.0	1.0-2.0	1.0-2.0		
Ni	-	8-10	-		
$Fe(H_2PO_4)_2$	-	-	30-40		
$Mn(H_2PO_4)_2$					

1.2. Oxy hoá kim loại màu:

Để bảo vệ và trang trí kim loại màu, người ta thường tạo trên bề mặt kim loại đó một lớp oxyt theo phương pháp hoá học hay điện hoá.

1.2.1. Oxy hoá đồng:

Oxy hoá đồng để chống ăn mòn, trang trí trong công nghiệp và thiết bị quang học.

a. Oxy hoá theo phương pháp hoá học:

Màng oxyt tạo thành dày khoảng 1μm, có thành phần chủ yếu là CuO.

Thành phần và chế độ oxy hoá như sau:

NaOH	50 g/l
$K_2S_2O_8$	15 g/l
Nhiệt độ	60-65°C
Thời gian	5 phút

b. Oxy hoá theo phương pháp điện hoá:

Màng oxyt tạo thành dày khoảng 1-2μm, có độ bền cơ học và độ bền ăn mòn cao và có thể oxy hoá các loại hợp kim của Cu.

Thành phần và chế độ oxy hoá như sau:

NaOH	100-250 g/l
Nhiệt độ	80-90°C (Cu)
60-70 °C (đồng thau)	
i_a	0.5 A/dm^2
Điện thế	2-6 Volt
Thời gian	30 phút

Để oxy hoá và nhuộm màu vàng của đồng, người ta không sử dụng dòng điện ngoài mà chỉ cho Cu tiếp xúc với Al. Giữa Cu và Al sẽ xuất hiện một hiệu điện thế.

Thành phần và chế độ oxy hoá:

$CuSO_4$	50 g/l
NaOH	35 g/l
$C_2H_2O_4$	30 g/l
pH	9.2-9.6
Nhiệt độ	20-32°C
Thời gian	7 phút

Tỉ lệ bề mặt Cu:Al = 4:1

Dung dịch khác nhau cho màu khác nhau và thời gian khác nhau cũng cho màu khác nhau.

1.2.2. Oxy hoá nhôm:

a. Oxy hoá theo phương pháp hoá học:

Oxy hoá Al theo phương pháp này, chiều dày màng oxyt Al đạt được không cao khoảng 0.5 - 1μm và có độ bền kém.

Thành phần và chế độ oxy hoá:

Na_2CO_3	50 g/l
NaOH	2-2.5 g/l
Na_2CrO_4	15 g/l
Nhiệt độ	80-100°C
Thời gian	5-30 phút

b. Oxy hoá theo phương pháp điện hoá:

- Cơ cấu tạo màng oxyt:

+ Quá trình anod:

$$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e \quad (1)$$

$$OH^- \rightarrow O_2 + H_2O + 4e \quad (2)$$

Quá trình này có thể chia làm nhiều giai đoạn:

$$2OH^- \rightarrow O^{2-} + H_2O$$

$$O^{2-} \rightarrow O^- + e$$

$$O^- \rightarrow O + e$$

$$2O \rightarrow O_2$$

$$2Al^{3+} + 3O^{2-} \rightarrow Al_2O_3 \quad (3)$$

$$2Al + 3O \rightarrow Al_2O_3 \quad (4)$$

+ Quá trình catốt:

$$H^+ + 2e \rightarrow H_2 \quad (5)$$

Nhôm khi mới cho vào dung dịch điện li có thể xảy ra phản ứng sau:

$$2Al + 3H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3H_2 \quad (6)$$

Màng được hình thành sẽ tác dụng với dung dịch điện li:

$$Al_2O_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3H_2O \quad (7)$$

- Cơ cấu phát triển màng oxyt và hình thành các lỗ xốp:

Quá trình tạo màng oxyt xảy ra theo phản ứng (3) và (4). Lớp oxyt nhôm mới hình thành mỏng sít và chiều dày hầu như không thay đổi. Khi đã tạo màng oxyt thì cũng tồn tại hai quá trình là phát triển màng và hoà tan màng (phản ứng 7). Quá trình hoà tan này để lại trên bề mặt lớp oxyt nhôm nhiều lỗ xốp, lúc này oxy nguyên tử và ion oxy khuyếch tán qua màng dưới đáy các lỗ xốp đó để tiếp tục oxy hoá nhôm. Lớp oxyt mới lại được hình thành, lớp này nằm giữa bề mặt phân chia kim loại và oxyt, phần này sẽ phát triển về mọi hướng là làm cho lớp oxyt dày thêm. Mặt khác, trên dáy lỗ xốp phía ngoài màng sẽ xảy ra quá trình hoà tan màng oxyt. Hai quá trình xảy ra đồng thời và cạnh tranh nhau. Nếu tốc độ phát triển màng lớn hơn tốc độ hoà tan màng thì lớp oxyt dày sẽ được tạo thành. Ngược lại, tốc độ phát triển màng nhỏ hơn hoặc bằng tốc độ hoà tan màng thì lớp oxyt sẽ không được tạo thành hoặc bị hoà tan.

Tóm lại, lớp oxyt bao gồm hai lớp: lớp trong cùng mỏng sít, lớp ngoài dày có nhiều lỗ xốp (chính lỗ xốp là các trung tâm phát triển màng).

Ngoài ra, trên thành các lỗ xốp ngoài cùng có cá phản ứng hydrat:

$$Al_2O_3 + H_2O \rightarrow Al_2O_3.H_2O \quad (8)$$

Hay $$Al_2O_3 + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3.3H_2O \quad (9)$$

Và cũng có quá trình hoà tan:

$$Al_2O_3.nH_2O + 3H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + (n+3)H_2O \quad (10)$$

Chú ý:

- Sự phát triển màng oxyt phụ thuộc vào tỉ lệ tốc độ của hai quá trình diễn biến đồng thời: sự hình thành màng nhờ oxy hoá điện hoá và hoà tan màng do tác dụng của chất điện li.

- Tốc độ tạo màng được xác định bằng mật độ dòng (i_a cao tạo màng nhanh). Tốc độ hoà tan màng phụ thuộc vào bản chất và nhiệt độ của dung dịch điện li (nhiệt độ cao, tốc độ hoà tan màng lớn).

- Thành phần và chế độ oxy hoá:

Có thể sử dụng nhiều loại chất điện li khác nhau tuỳ thuộc vào mục đích sử dụng màng oxyt, nhưng thông thường người ta hay sử dụng dung dịch H_2SO_4 làm chất điện li.

Dòng điện sử dụng có thể là dòng xoay chiều hay một chiều, nhưng dùng dòng một chiều cho màng oxyt cứng, sít hơn.

Bảng 7.3. Thành phần và chế độ oxy hóa

Thành phần và chế độ	Dòng một chiều	Dòng xoay chiều
H_2SO_4 (g/l)	180-200	125-130
Nhiệt độ (^oC)	15-23	12-25
i_a (A/dm^2) Al	1.5-2	1.5-2
i_a (A/dm^2) Dura	0.8-1.2	1.5-2
Điện thế (Volt) Al	12-13	21-28
Điện thế (Volt) Dura	13-28	19-26
Thời gian (phút)	40-50	40-50 (Al) 30-40 (Dura)

Chú ý: muốn có màng oxyt dày, chịu mài mòn phải oxy hoá trong dung dịch lạnh $1\div3^oC$, $i_a = 2\div2.3$ A/dm^2, thời gian = 3÷4 h.

1.2.3. Nhuộm màu nhôm và hợp kim nhôm:

Do màng oxyt có nhiều lỗ xốp nên có khả năng hấp phụ các chất màu hữu cơ, vô cơ, dôi khi các chất màu này tác dụng với màng oxyt tạo thành các hợp chất hoá học. Ngoài ra, các phản ứng tạo màu có thể xảy ra trên lỗ xốp làm cho màng oxyt có màu.

Ví dụ: muốn nhuộm màu vàng da cam cho nhôm, người ta nhúng mẫu nhôm đã anốt hoá vào dung dịch $5\div10$g/l $K_2Cr_2O_4$ thời gian khoảng 30 phút, rửa sạch, sau đó đem nhúng vào trong dung dịch $50\div100$g/l $AgNO_3$ cũng trong thời gian 30 phút. Màu của màng oxyt sẽ xuất hiện do phản ứng sau

$$K_2Cr_2O_4 + AgNO_3 = Ag_2Cr_2O_4\downarrow + 2KNO_3$$

vàng da cam

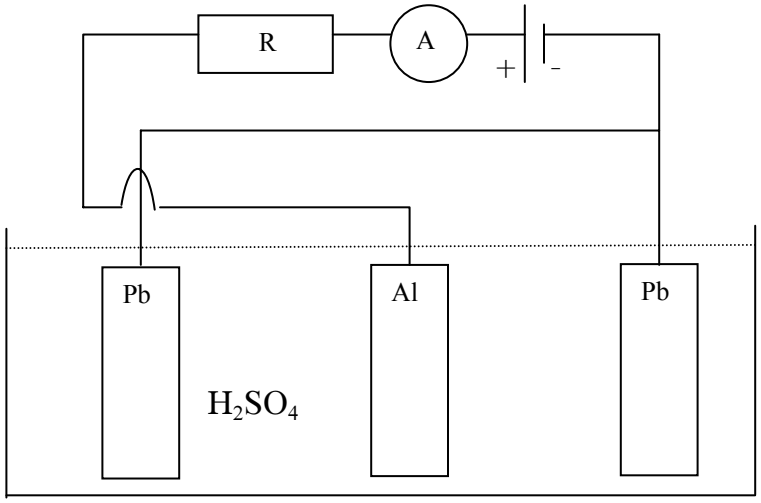
Bảng 7.4. Thành phần dung dịch khi nhuộm màu các hợp chất vô cơ.

Màu nhuộm	Dung dịch 1		Dung dịch 2		Hợp chất màu
	Muối	Nồng độ (g/l)	Muối	Nồng độ (g/l)	
Xanh	$FeCl_2$	10-100	$K_4Fe(CN)_6$	10-50	Xanh da trời
Da lương	$CuSO_4$	10-100	$K_4Fe(CN)_6$	10-50	$CuFe(CN)_6$
Vàng	$Pb(CH_3COO)_2$	100-200	$K_2Cr_2O_7$	50-100	$PbCr_2O_7$
Trắng	$Pb(CH_3COO)_2$	10-50	Na_2SO_4	10-50	$PbSO_4$
Vàng ánh	Na_2SO_3	10-50	$KMnO_4$	10-50	MnO
Đen	$Co(CH_3COO)_2$	10-100	$KMnO_4$	15-25	CoO

Bảng 7.5. Thành phần dung dịch khi nhuộm màu các hợp chất hữu cơ.

Tên chất màu	Nồng độ (g/l)	pH	Nhiệt độ (^oC)
Alizarin vàng	5		50
Vàng da cam cho nhôm	1-3	4-5	20-25
Màu tím cho nhôm	1	4-7	50-60
Vàng 53 cho nhôm	1	6-7	50-60
Xanh cho nhôm	1	3-4	50-60
Alizarin đỏ	2		50-60

1.2.4. Sơ đồ mạch:



Hình 7.3.

II. Phốt phát hoá kim loại:

Là tạo trên bề mặt kim loại màng phốt phát không tan bám chặc với kim loại nền. Màng phốt phát không chịu được trong dung dịch axit và kiềm mạnh. Ở nhiệt độ cao (400-500^{o}C) màng phốt phát cũng không chịu được lâu.

2.1. Phốt phát hoá nóng:

2.1.1. Phốt phát hoá thường:

Nhúng mẫu thép vào dung dịch muối phốt phát ở dạng hoà tan, thường sử dụng là muối Majef: $Mn(H_2PO_4)_2.H_2O$, $Mn(HPO_4)$, $Fe(H_2PO_4)_2$ hay monophotphat Zn. Có dạng tổng quát như sau: $Me(H_2PO_4)_2$

Muối này ở nhiệt độ thường bị phân huỷ nhưng không đáng kể:

$$Me(H_2PO_4)_2 \Leftrightarrow Me(HPO_4) + H_3PO_4 \qquad (1)$$

Đun nóng sẽ phân huỷ triệt để hơn:

$$4Me(H_2PO_4)_2 \Leftrightarrow Me(HPO_4) + Me_3(PO_4)_2 + 5H_3PO_4 \quad (2)$$

Khi nhúng thép vào dung dịch phôt phát sẽ xảy ra hai quá trình sau:

* Quá trình anốt: $Fe \rightarrow Fe^{2+}$

* Quá trình catốt: $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$

Ion H^+ do sự phân li của H_3PO_4 tự do hay do các phản ứng sau:

$$Me(H_2PO_4)_2 \Leftrightarrow Me^{2+} + 2H_2PO_4^- \quad (3)$$

$$H_2PO_4^- \Leftrightarrow H^+ + HPO_4^{2-} \quad (4)$$

$$HPO_4^{2-} \Leftrightarrow H^+ + PO_4^{3-} \quad (5)$$

Kết quả là lớp dung dịch gần sát bề mặt mẫu thép giàu ion Fe^{2+} cũng như các ion HPO_4^- và PO_4^{3-}. Tích số tan của $FeHPO_4$, $MnHPO_4$, cũng như $Fe_3(PO_4)_2$, $Mn_3(PO_4)_2$ rất nhỏ. Do vậy, lớp dung dịch gần sát bề mặt mẫu thép đạt đến quá bảo hoà và kết tinh lên bề mặt thép tạo thành lớp phủ phốt phát theo phản ứng:

$$Fe^{2+} + HPO_4^{2-} = FeHPO_4 \quad (6)$$

$$Mn^{2+} + HPO_4^{2-} = MnHPO_4 \quad (7)$$

$$Zn^{2+} + HPO_4^{2-} = ZnHPO_4 \quad (8)$$

$$3Fe^{2+} + 2PO_4^{3-} = Fe_3(PO_4)_2 \quad (9)$$

$$3Mn^{2+} + 2PO_4^{3-} = Mn_3(PO_4)_2 \quad (10)$$

$$3Zn^{2+} + 2PO_4^{3-} = Zn_3(PO_4)_2 \quad (11)$$

Thời gian phốt phát hoá khoảng 35-50 phút, nhiệt độ dung dịch duy trì khoảng 96-98$_o$C. Nhiệt độ cao, muối sẽ bị phân huỷ theo phản ứng (1) và (2). Do đó, $MeHPO_4$ và $Me_3(PO_4)_2$ có thể kết tủa lên bề mặt thép và cả ngoài dung dịch. Ngược lại, nếu nhiệt độ thấp thì thời gian phốt phát hoá sẽ kéo dài.

Thời gian, chiều dày, cấu trúc của lớp phốt phát hoá phụ thuộc vào các yếu tố sau:

- Kim loại.
- Phương pháp gia công bề mặt trước khi phốt phát hoá.
- Nhiệt độ.
- Tạp chất có trong dung dịch (SO_4^{2-}, Cl^-)
- Tỉ số axit chung và axit tự do.

- ***Độ axit tự do*** được xác định bằng phép chuẩn độ với metyldacam. Cứ 10ml dung dịch thì mất 3-4ml NaOH 0.1N
- ***Độ axit chung*** được xác định bằng phép chuẩn độ với phenolphtalein. Cứ 10ml dung dịch thì mất 28-30ml NaOH 0.1N

Lượng dung dịch NaOH 0.1N chuẩn này được biểu thị bằng điểm. Vì vậy, chỉ số axit chung 28-30 điểm và chỉ số axit tự do 3-4 điểm.

Thành phần và chế độ làm việc:

Majef	32g/l
Nhiệt độ	98-100°C
Thời gian	40-65 phút
Axit chung/Axit tự do	7-8

2.1.2. Phốt phát hoá nhanh:

Để giảm thời gian phốt phát hoá xuống còn 10-15 phút, người ta thêm vào dung dịch phốt phát các chất khử phân cực: muối bisunphit, sunphit hay các hợp chất hữu cơ: hydroxylamin, nitrobenzen, thioure'.

2.2. Phốt phát hoá lạnh:

Là phốt phát hoá ở nhiệt độ thường, không tốn nhiệt năng, không cần khống chế nhiệt độ một cách nghiêm ngặt. Tuy nhiên, màng phốt phát thu được mỏng thường được dùng làm nền cho lớp sơn.

Thành phần và chế độ làm việc:

Dung dịch 1:

Majef	35-45g/l
$Zn(NO_3)_2$	70-90g/l
NaF	4-6g/l
Thời gian	20-40 phút
Axit chung/Axit tự do	10-13

Dung dịch 2:

H_3PO_4	35-45g/l
ZnO	15-17g/l
$NaNO_2$	4-6g/l
Thời gian	15-20 phút
pH	2-3

PHỤ LỤC

ĐƠN VỊ & CÁCH TÍNH TỐC ĐỘ ĂN MÒN:

Tốc độ ăn mòn được tính bằng **mils (1mils = 0.001 inch; 1inch = 2.54cm)** tức là mức độ xuyên thủng trên một năm (**MPY: penetration per year**) có thể tính theo công thức sau:

$$MPY = \frac{534 \times W}{D \times A \times T} \quad \text{(cm/h)}$$

534: hằng số

W: khối lượng mất đi (mg)

D: tỉ khối (g/cm^3)

A: diện tích mẫu (cm^2)

T: thời gian (h)

1MPY = 0.0254 mm/năm = 25.4 μm/năm = 2.90 nm/h = 0.805 pm/s

$1m = 10^3$ mm = 10^6 μm = 10^9 nm = 10^{12} pm

Bảng 8.1. Độ bền ăn mòn

Độ bền ăn mòn	MPY
Không bị ăn mòn	<1
Đặc biệt	1-5
Tốt	5-20
Khá tốt	20-50
Kém	50-200
Không chấp nhận được	>200

TÀI LIỆU THAM KHẢO:

1/ W.A. SChultze; Phan Lương Cầm. *Ăn mòn & bảo vệ kim loại*. 1985.

2/ Nguyễn Đình Luyện. *Ăn mòn và bảo vệ kim loại*. NXB Công nhân kỹ thuật, 1980.

3/ Nguyễn Đình Phổ. *Ăn mòn và bảo vệ kim loại*. NXB T.P. Hồ Chí Minh, 1980.

4/ Nguyễn văn Tuế. *Ăn mòn và bảo vệ kim loại*. NXB Khoa học kỹ thuật, 2001.

5/ H.H. VHLIG. *Corrosion and corrosion control*. New York, 1971.

6/ L.L. SHREIR. *Corrosion I and II.* London, 1976.

7/ DENNY A. JONES. *Principle and prevention of Corrosion.* New York, 1992.

8/ B. COTTIS. *Introduction to corrosion*. 2002.

9/ M. Pourbaix. *Atlas of Electrochemical Equilibria in aqueous Solution*. Oxford, 1966.

10/ http://www.cp.umist.ac.uk/CPC/Courses

11/ http://www. umist.ac.uk/corrosion/lecturenotes/Echem

MỤC LỤC

CHƯƠNG 1: MỞ ĐẦU

III. Tình hình ăn mòn và bảo vệ kim loại của thế giới và Việt Nam.

IV. Đại cương ăn mòn

2.3. Định nghĩa

2.4. Phân loại

CHƯƠNG 2: ĂN MÒN ĐIỆN HOÁ

V. Khái niệm

5.1. Giới thiệu

5.2. Phản ứng điện hóa

5.3. Định luật Faraday

VI. Điện thế điện cực

6.1. Lớp điện tích kép

6.2. Nguyên nhân xuất hiện lớp điện tích kép

6.3. Các loại điện cực so sánh

VII. Phương trình động học cơ bản của quá trình điện cực

7.1. Năng lượng hoạt hóa tự do

7.2. Quá trình phân cực hoạt hóa ở trạng thái cân bằng

7.3. Quá trình phân cực hoạt hóa ở trạng thái không cân bằng

VIII. Động học các quá trình điện cực

8.1. Phản ứng điện cực bị khống chế bởi giai đoạn chuyển điện tích

8.2. Phản ứng điện cực bị khống chế bởi giai đoạn khuếch tán

8.3. Sự phân cực liên hợp

CHƯƠNG 3: LÝ THUYẾT ĂN MÒN HỖN HỢP

V. Cơ cấu ăn mòn điện hóa

VI. Điều kiện nhiệt động của quá trình ăn mòn

VII. Ăn mòn với sự khử phân cực hydro và oxy

7.1. Ăn mòn với sự khử phân cực hydro

7.2. Ăn mòn với sự khử phân cực oxy

VIII. Lý thuyết điện thế hỗn hợp

CHƯƠNG 4: GIẢN ĐỒ ĐIỆN THẾ - pH (GIẢN ĐỒ POURBAIX)

V. Giới thiệu
VI. Giản đồ E-pH của nước sạch ở 25°C
VII. Giản đồ E-pH của hệ Fe-H_2O ở 25°C
VIII. Công dụng của giản đồ E-pH

CHƯƠNG 5: THỤ ĐỘNG HOÁ VÀ PHƯƠNG PHÁP BẢO VỆ ĐIỆN HOÁ

IV. Thụ động hóa kim loại
    4.1. Khái niệm
    4.2. Động học của quá trình thụ động hóa kim loại
    4.3. Bảo vệ anốt
V. Bảo vệ điện hóa bằng cách thay đổi điện thế điện cực
    5.1. Khái niệm
    5.2. Bảo vệ bằng Protector
    5.3. Bảo vệ bằng dòng điện ngoài

CHƯƠNG 6: NHỮNG NHÂN TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN TỐC ĐỘ ĂN MÒN

III. Những nhân tố bên trong
    1.1. Tính bền nhiệt động của kim loại
    1.2. Vị trí của kim loại trong bảng hệ thống tuần hoàn
IV. Những nhân tố bên ngoài
    2.1. Ảnh hưởng của pH
    2.2. Ảnh hưởng thành phần và nồng độ của dung dịch muối
    2.3. Ảnh hưởng của nồng độ oxy
    5.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ
    5.5. Ảnh hưởng của tốc độ chuyển động của dung dịch
    5.6. Ảnh hưởng của dòng điện rò
    5.7. Ảnh hưởng của các nhân tố khác
VI. Chất làm chậm ăn mòn
    6.1. Khái niệm
    6.2. Chất làm chậm anốt
    6.3. Chất làm chậm catốt
    6.4. Chất làm chậm hữu cơ

6.5. Chất làm chậm bay hơi
6.6. Chất làm chậm hòa tan trong dầu mỏ

CHƯƠNG 7: LỚP PHỦ BẢO VỆ

A. Lớp phủ kim loại
III. Cơ cấu
3.1. Lớp phủ anốt
3.2. Lớp phủ catốt
IV. Phương pháp phủ
4.1. Phương pháp điện
4.2. Phương pháp nhiệt
B. Lớp phủ phi kim loại
III. Tráng men
3.1. Cơ cấu bảo vệ của lớp men
3.2. Nguyên liệu sản xuất men
3.3. Tráng men
IV. Sơn
4.1. Vai trò của lớp sơn
4.2. Yêu cầu của màng sơn
4.3. Thành phần của màng sơn
4.4. Quá trình gia công màng sơn
C. Lớp phủ các hợp chất yhóa học
III. Oxy hóa và nhuộm màu kim loại
3.1. Oxy hóa kim loại đen
3.2. Oxy hóa kim loại màu
IV. Phốt phát hóa kim loại
4.1. Phốt phát hóa nóng
4.2. Phốt phát hóa lạnh