

TRƯỜNG ĐẠI HỌC CÔNG NGHIỆP THÀNH PHỐ HỒ CHÍ MINH
KHOA CÔNG NGHỆ HÓA HỌC

> & S

BÀI GIẢNG

ĂN MÒN VÀ BẢO VỆ KIM LOẠI

Người soạn : Đặng Kim Triết

TP. HCM, 01-2005

CHƯƠNG I

KHÁI NIỆM VỀ ĂN MÒN KIM LOẠI

I. ĐỊNH NGHĨA ĂN MÒN KIM LOẠI VÀ Ý NGHĨA CỦA VIỆC NGHIÊN CỨU ĂN MÒN KIM LOẠI:

Ăn mòn kim loại là sự phá hủy kim loại do tương tác hóa học hoặc điện hóa của kim loại với môi trường xung quanh.

Sự gãy, đứt, sự xâm thực, mài mòn, trướng nở cao phân tử không gọi là ăn mòn.

Sự biến dạng của cấu trúc khi thay đổi nhiệt độ không gọi là ăn mòn.

Nghiên cứu về ăn mòn là nghiên cứu xác định những qui luật chung về sự phá hủy kim loại do tác dụng hóa lý của môi trường bên ngoài. Đa số các kim loại kỹ thuật không ổn định về mặt nhiệt động. Chúng có xu hướng bị oxy hóa. Xu hướng này được thể hiện qua năng lượng tự do khi tiến hành các phản ứng. Nghiên cứu về quá trình nhiệt động cho phép ta kết luận có hoặc không có khả năng quá trình ăn mòn kim loại.

Tuy nhiên muốn biết được tốc độ ăn mòn ta phải nghiên cứu ăn mòn kim loại người ta rút ra được các phương pháp tạo ra trên bề mặt kim loại một điều kiện nào đó để giảm hay không xảy ra phản ứng ăn mòn kim loại người ta gọi đó là chống ăn mòn kim loại. Khi đánh giá những mất mát do ăn mòn, người ta phải khảo sát tất cả những hậu quả do ăn mòn gây ra. Những mất mát do ăn mòn có thể chia thành mất mát trực tiếp và mất mát gián tiếp.

Ăn mòn kim loại gây ra những thiệt hại vô cùng nghiêm trọng vì thế nghiên cứu về ăn mòn và chống ăn mòn kim loại là công việc hết sức quan trọng trong tất cả các lĩnh vực khoa học kỹ thuật khác nhau.

II. PHÂN LOẠI CÁC QUÁ TRÌNH ĂN MÒN KIM LOẠI :

Có nhiều cách phân loại các quá trình ăn mòn kim loại. Thông thường có 3 cách :

1. Phân loại theo cơ chế của quá trình ăn mòn :

Theo cơ chế của quá trình người ta chia ra làm hai loại ăn mòn hóa học và ăn mòn điện hóa :

a. Ăn mòn hóa học :

Ăn mòn hóa học là quá trình ăn mòn do tác dụng hóa học giữa kim loại với môi trường.

Thí dụ : tương tác giữa kim loại với môi trường lỏng không dẫn điện, hay các khí khô.

b. Ăn mòn điện hóa :

Ăn mòn điện hóa là quá trình ăn mòn do tác dụng điện hóa học giữa kim loại với môi trường phản ứng điện hóa, nó tuân theo qui luật động học điện hóa. Ăn mòn điện hóa xảy ra 2 quá trình đồng thời.

- Quá trình anot là quá trình biến đổi trực tiếp kim loại thành ion hydrat hóa trong dung dịch.



Trong kim loại còn một lượng tương đương các electron dư thừa.

- Quá trình catot là quá trình làm cho các electron dư quá trình anot bị đồng hóa do một vài chất nhận electron, được gọi là chất khử phân cực.

Nghiên cứu chi tiết cơ chế quá trình ăn mòn hóa học và điện hóa học cho thấy không có ranh giới phân biệt rõ nét giữa chúng. Trong nhiều trường hợp, sự biến đổi chậm từ cơ chế hóa học sang cơ chế điện hóa có thể xảy ra và ngược lại. Sự ăn mòn trong dung dịch điện ly có thể xảy ra theo cả cơ chế điện hóa lẫn cơ chế hóa học.

2. Phân loại theo điều kiện của quá trình ăn mòn :

- Ăn mòn khí quyển là ăn mòn kim loại trong khí quyển hay các khí ẩm ướt khác.

- Ăn mòn trong chất điện ly (axít, bazơ, muối)

- Ăn mòn dưới đất nghĩa là ăn mòn các công trình ngầm dưới đất.

- Ăn mòn điện gây ra dưới tác dụng của dòng điện ngoài hay các dòng lang thang.

- Ăn mòn dưới tác dụng của điện thế gây ra do tác dụng đồng thời của môi trường xâm thực và của điện thế trên kim loại.

- Ăn mòn sinh vật học và ăn mòn gây ra do các vi sinh vật hay sản phẩm chuyển hóa của chúng.

c. Phân loại theo dạng đặc trưng của ăn mòn :

- Ăn mòn toàn bộ xảy ra trên toàn bộ bề mặt kim loại, nó có thể đều đặn hoặc không đều.

- Ăn mòn cục bộ tập trung ở các khu riêng biệt của bề mặt ví dụ : ăn mòn hang hốc, ăn mòn điểm.

- Ăn mòn giữa các tinh thể là sự phá hủy kim loại dọc theo ranh giới giữa các tinh thể.

- Ăn mòn xuyên tinh hình thành các vết rạn xuyên tinh dẫn đến sự phá hủy toàn bộ kim loại.

III. CÁC PHƯƠNG PHÁP ĐÁNH GIÁ ĐỘ ĂN MÒN :

1. Đánh giá độ ăn mòn theo thiệt hại về khối lượng :

Người ta đánh giá độ ăn mòn bằng mắt thường để xác định sự đồng đều của bề mặt, đặc điểm các sản phẩm ăn mòn độ bám dính của sản phẩm ăn mòn với bề mặt kim loại kiểu ăn mòn.

Đối với sự ăn mòn toàn bộ, đều hòa. Tốc độ ăn mòn có thể biểu diễn bằng sự thiệt hại khối lượng của một đơn vị bề mặt trong một đơn vị thời gian được biểu thị bằng công thức :

$$Q = \frac{\Delta m}{S \cdot t} \cdot g/m^2 \cdot \text{giờ} ; \text{mg} / \text{cm}^2 \text{ ngày} \quad (1-1)$$

Trong đó :

Q - tốc độ ăn mòn : $g/m^2 \cdot \text{giờ} ; \text{mg} / \text{cm}^2 \cdot \text{ngày}$

Δm - thiệt hại khối lượng g ; mg

$$\Delta m = G_1 - \text{Người}$$

G_1 - Khối lượng trước khi thí nghiệm : g ; mg

G_2 - Khối lượng sau khi thí nghiệm : g ; mg

S - Diện tích bề mặt : $m^2 ; \text{cm}^2$

t - Thời gian thí nghiệm : giờ ; ngày

2. Đánh giá tốc độ ăn mòn theo chỉ số độ sâu ăn mòn :

Chỉ số thiệt hại về khối lượng không cho phép so sánh sự ăn mòn của các kim loại có khối lượng riêng khác nhau. Do đó người ta đưa ra việc đánh giá tốc độ ăn mòn theo chỉ số độ sâu được xác định bằng công thức :

$$P = 8,76 \frac{Q}{d} ; \text{mm} / \text{năm} \quad (1 - 2)$$

Trong đó :

P - chỉ số độ sâu ăn mòn mm/năm

Q - tốc độ ăn mòn theo khối lượng $g/m^2 \cdot \text{giờ}$

d - Khối lượng riêng của kim loại g/m^3

8,76 - hệ số

Thứ nguyên của chỉ số độ sâu :

$$P = \frac{g/m^2 \cdot \text{giờ}}{g/cm^2} = \frac{g}{m^2} \frac{cm^3}{\text{giờ} \cdot g} = \frac{1.000 \text{ mm}^3}{10^6 \text{ mm}^2 \cdot \text{năm} / 8760} = 7,76 \text{ mm/năm}$$

3. Thang ổn định ăn mòn :

Nhóm ổn định	Chỉ số độ sâu ăn mòn <i>P . mm/năm</i>	Bậc
Bền hoàn toàn	0,001	1
Độ bền cao	0,001 – 0,005	2
	0,005 – 0,01	3
Độ bền trung bình	0,01 – 0,05	4
	0,05 – 0,1	5
Độ bền yếu	0,1 – 0,5	6
	0,5 – 1,0	7
Độ bền rất yếu	1,0 – 5,0	8
	5,0 – 10,0	9
Không bền	> 10	10

Đối với ăn mòn cục bộ, tốc độ ăn mòn không thể tính bằng chỉ số ăn mòn khối lượng hay chỉ số độ sâu, mà được xác định bằng chỉ số cơ khí, được tính theo công thức :

$$K_0 = \frac{\sigma_0 - \sigma_1}{\sigma_0} \cdot 100\% \quad (1 - 3)$$

Trong đó : K - chỉ số cơ khí %

σ_0 - độ bền kéo ban đầu, kg / cm²

σ_1 - độ bền kéo sau khi ăn mòn, kg/cm²

IV- KIM LOẠI VÀ HỢP KIM :

1. Kim loại :

Quá trình ăn mòn kim loại là quá trình tương tác giữa kim loại và môi trường. Có nhiều yếu tố ảnh hưởng đến quá trình ăn mòn. Một trong những yếu tố đó là cấu tạo kim loại. Trong kim loại tồn tại cả nguyên tử và ion. Gọi chung là ion nguyên tử cùng các điện tử tự do. Các ion nguyên tử trong kim loại được sắp xếp theo qui luật nhất định và dao động quanh vị trí cân bằng. Nếu nối tâm của các vị trí các ion nguyên tử lại ta sẽ được ô mạng không gian gọi là mạng lưới tinh thể. Tùy theo sự sắp xếp trong không gian của các ion nguyên tử mà tạo nên các mạng lưới tinh thể hình học khác nhau. Phần nhỏ nhất của cấu tạo hình học trong mạng lưới tinh thể gọi là ô mạng cơ sở. Có 3 loại ô mạng cơ sở thường gặp : lập phương thể tâm, lập phương diện tâm, lục giác xếp chặt.

a) Lập phương thể tâm :

Trong mạng lưới lập phương thể tâm các ion nguyên tử nằm ở đỉnh và giữa khối của hình lập phương.

Trong một ô cơ bản có 8 ion nguyên tử ở đỉnh và một ion nguyên tử nằm ở giữa.

Trong thực tế các ion nguyên tử được xem như quả cầu xếp chặt. Số ion nguyên tử ở 1 ô cơ bản là :

$$n = \frac{1}{8} \cdot 8 + 1 = 2 \text{ nguyên tử}$$

(8 ion nguyên tử thuộc 8 ô cơ bản bao quanh nó là một ô thuộc bản thân nó).

3 khối trụ, 2 ion nguyên tử nằm ở trung tâm 2 đáy của khối trụ.

Số lượng ion nguyên tử trong ô cơ bản là :

$$n = \frac{1}{6} \cdot 12 + \frac{1}{2} \cdot 2 + 3 = 6$$

Mật độ ion nguyên tử tính toán như ở trên :

$$M = 74\%$$

Độ bền ăn mòn của kim loại liên quan đến cấu trúc mạng tinh thể của kim loại. Kim loại nào có cấu trúc chặt chẽ độ bền sẽ cao hơn.

Ở một khoảng nhiệt độ nào đó, kim loại có nhiều kiểu mạng tinh thể khác nhau. Tính chất này được gọi là tính thù hình của kim loại.

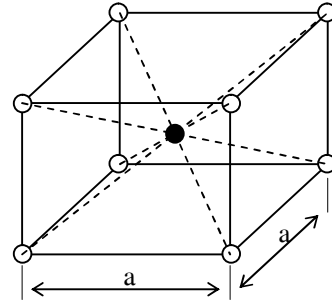
Ví dụ : Sắt là kim loại có tính thù hình. Từ 1392⁰C đến 1539⁰C sắt có mạng lập phương thể tâm.

Ở 331⁰C – 1392⁰C có mạng lập phương diện tâm.

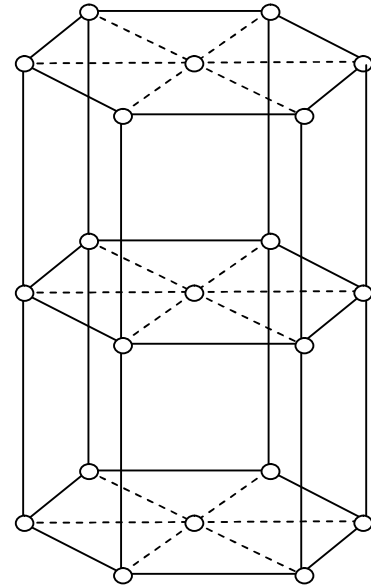
Các dạng thù hình khác nhau của cùng một nguyên tố được ký hiệu bằng α , β , γ , v.v...

Ví dụ : Ở nhiệt độ thường, thiếc Sn β có màu sáng, có tính tốt, có thể hàn được. Song khi nung chảy làm nguội nhanh xuống dưới 30⁰C Sn β chuyển thành Sn α có dạng bột màu xám.

Khi thay đổi tính thù hình của kim loại, tính chất điện hóa của kim loại cũng thay đổi do đó độ bền ăn mòn cũng thay đổi.



Ô mạng lập phương thể tâm



Ô mạng lục giác xếp chặt

Mật độ ion nguyên tử M của mạng tinh thể là phần thể tích của mạng do các ion nguyên tử chiếm chỗ tính bằng phần trăm :

$$M = \frac{n \cdot v}{V} 100\% \quad (1 - 4)$$

n - số nguyên tử trong 1 ô cơ bản

v - thể tích nguyên tử

V - thể tích ô cơ bản

Nếu xem nguyên tử như hình cầu bán kính r :

$$v = \frac{4}{3} n r^3$$

Đối với mạng lập phương thể tâm các nguyên tử sát nhau nên :

$$r = \frac{a\sqrt{3}}{4}$$

a - khoảng cách hai ion nguyên tử trên cùng một mặt tinh thể

$$\text{Vậy } M = \frac{2 \cdot \frac{4}{3} n \left(\frac{a\sqrt{3}}{4} \right)^3}{a^3} 100\% = 68\%$$

b) Lập phương diện tâm :

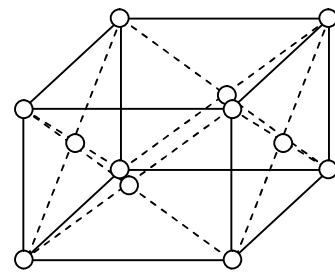
Trong mạng lưới tinh thể lập phương diện tâm ngoài các ion nguyên tử nằm ở đỉnh còn có các ion nguyên tử nằm ở mặt bên của hình lập phương.

Số ion nguyên tử nằm trong một ô là :

$$N = \frac{1}{8} 8 + \frac{1}{2} 6 = 4$$

Mật độ nguyên tử được tính là :

$$M = \frac{4 \cdot \frac{4}{3} n \left(\frac{a\sqrt{2}}{4} \right)^3}{a^3} = 74\%$$



Ô mạng lập phương diện tâm

c) Lục giác xếp chặt :

Trong mạng lưới tinh thể lục giác xếp chặt các ion nguyên tử nằm ở đỉnh lục giác 3 ion nguyên tử nằm ở trong tâm.

2. Hợp kim :

Hợp kim là vật thể chứa nhiều nguyên tố mang tính chất kim loại, nguyên tử chủ yếu trong hợp kim là kim loại.

Hợp kim có các đặc tính ưu việt hơn kim loại có độ bền nhiệt, độ bền ăn mòn cao.

Hợp kim có các dạng cấu tạo :

Hợp kim có cấu tạo một pha là dung dịch rắn.

Hợp kim có cấu tạo một pha là hợp chất hóa học.

Hợp kim có cấu tạo bởi hai hay nhiều pha.

Cũng giống như dung dịch lỏng, trong dung dịch rắn cũng phân biệt nguyên tố dung môi và nguyên tố hòa tan. Nguyên tố nào chứa lượng nhiều hơn gọi là nguyên tố dung môi. Còn các nguyên tố khác là hòa tan.

V. MÔI TRƯỜNG ĂN MÒN :

1. Môi trường chất khí :

Kim loại tiếp xúc với nhiều môi trường khí khác nhau, trong điều kiện nhiệt độ, áp suất khác nhau. Cơ cấu ăn mòn cũng hoàn toàn khác nhau.

CHƯƠNG II

ĂN MÒN HÓA HỌC

I. KHÁI NIỆM VỀ ĂN MÒN HÓA HỌC:

Ăn mòn hóa học là quá trình phá hủy kim loại do tác dụng hóa học của nó với môi trường xung quanh.

Ăn mòn hóa học tiến hành khi kim loại tác dụng với chất lỏng không phân ly hoặc khí khô.

Đặc điểm của ăn mòn hóa học là quá trình ăn mòn không sinh ra dòng điện. Sản phẩm ăn mòn tạo thành ngay chỗ kim loại tiếp xúc với môi trường.

II. ĂN MÒN TRONG MÔI TRƯỜNG KHÔNG PHẢI LÀ CHẤT ĐIỆN LY DẠNG LỎNG :

Các chất không phải là chất điện ly là các chất không phân ly thành các ion tự do trong dung dịch hoặc trong trạng thái nóng chảy.

Ví dụ : Brom lỏng, lưu huỳnh nóng chảy, nhiều dung môi hữu cơ (Benzen, tetraclorua cacbon, clorofom ...) và các nhiên liệu lỏng (dầu hỏa, xăng, dầu khoáng ...) là các chất không điện ly.

Các chất lỏng hữu cơ phần lớn không ăn mòn sắt, hợp kim của sắt. Nhưng có một số loại ăn mòn kim loại màu. Ví dụ : Hợp chất hydrocacbua dẫn xuất halogen, hợp chất mecaptan và các hợp chất chứa lưu huỳnh.

Các sản phẩm dầu mỏ (xăng, dầu lửa, dầu khoáng ..) là sản phẩm hữu cơ không điện ly, nó gây ăn mòn do lẫn tạp chất, hoặc trong thành phần có chứa hợp chất hydrocacbua không no, có khả năng bị oxy hóa, các sản phẩm đó sẽ ăn mòn kim loại.

Ví dụ : Xăng cracking trong thành phần có các andehyt axit, nhựa và các sản phẩm khác rất dễ bị oxy hóa bởi oxy trong không khí. Chính sản phẩm này gây ăn mòn kim loại.

III. ĂN MÒN KIM LOẠI TRONG MÔI TRƯỜNG KHÍ :

1. Khái niệm :

Quá trình ăn mòn kim loại do tác dụng hóa học của các chất khí với kim loại gọi là sự ăn mòn trong môi trường khí.

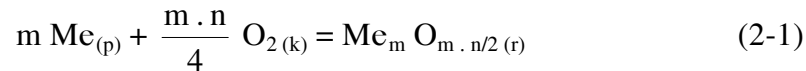
Quá trình ăn mòn khí phổ biến nhất là sự ôxi hóa kim loại trong môi trường không khí ở nhiệt độ cao.

Tốc độ ăn mòn khí phụ thuộc vào tính chất của kim loại và hợp kim, tính chất của môi trường, khí, nhiệt độ, tính chất của sản phẩm ăn mòn.

2. Khả năng oxy hóa kim loại và độ bền của màng oxyt :

a) Khả năng oxy hóa kim loại :

Muốn biết quá trình phản ứng có xảy ra hay không, ta phải nghiên cứu sự biến thiên thế nhiệt động của nó. Xét một quá trình ăn mòn theo phản ứng oxy hóa kim loại :



Muốn xét quá trình ăn mòn kim loại có xảy ra hay không ta phải xét biến thiên thế đẳng nhiệt đẳng áp ΔG khi tiến hành phản ứng trên.

Khi áp suất P và nhiệt độ T không đổi phương trình đẳng nhiệt được viết dưới dạng :

$$\Delta G_T = RT \cdot 2,303 \lg \frac{1}{(P_{\text{O}_2})^{m \cdot n/4}} - 2,303 RT \lg \frac{1}{(P_{\text{O}_2})^{m \cdot n/4}} \quad (2-2)$$

Trong đó : R - hằng số khí lý tưởng 8,31451 J/mol.k.

T - Nhiệt độ tuyệt đối

P_{O_2} - Áp suất riêng phần của Oxy ứng với trạng thái ban đầu

$(P_{\text{O}_2})_{\text{cb}}$ - Áp suất riêng phần của oxy ứng với trạng thái cân bằng.

m - số nguyên tử kim loại trong phân tử oxyt

n - hóa trị kim loại

Từ phương trình trên ta rút ra :

$$\Delta G_T = 2,303RT \lg \frac{P_{\text{O}_2 \text{cb}}^{m \cdot n/4}}{P_{\text{O}_2}^{m \cdot n/4}} \quad (2-3)$$

Từ phương trình (2-3) ta thấy :

Quá trình oxy hóa xảy ra nếu $\Delta G_T < 0$

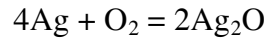
$$\text{Tức là : } (P_{\text{O}_2})_{\text{cb}} < P_{\text{O}_2}$$

Quá trình oxy hóa không xảy ra nếu $\Delta G_T > 0$

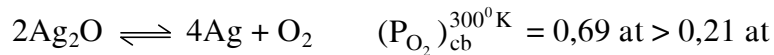
$$(P_{\text{O}_2})_{\text{cb}} > P_{\text{O}_2}$$

Trong thực tế để đơn giản ta phải so sánh áp suất phân hủy của oxyt và áp suất riêng phần của oxy trong không khí. Như vậy nếu chiết áp suất phân hủy mà oxyt, có thể biết quá trình oxy hóa có thể xảy ra hay không. Áp suất riêng phần của oxy trong không khí : $P_{O_2} = 0,21 \text{ at}$.

Ví dụ : Cho phản ứng bạc oxy hóa trong không khí theo phản ứng :



Tra bảng ở 300^0K áp suất phân hủy của



Như vậy ở 300^0K bạc bị oxy hóa trị thành Ag_2O màu xám còn ở 400^0K ta có $(P_{O_2})_{cb}^{400^0\text{K}} = 0,69 \text{ at} > 0,21 \text{ at}$

b) Màng của sản phẩm ăn mòn và độ bền của nó :

Các sản phẩm ăn mòn kim loại do kim loại bị oxi hóa đều ở dạng màng bám trên bề mặt kim loại. Độ dày của màng phụ thuộc mà đ/c của kim loại và môi trường.

Màng sản phẩm ăn mòn đôi khi có khả năng bảo vệ kim loại khỏi bị ăn mòn, lớp màng có tính chất bảo vệ cần phải có tính chất :

- Màng sít chặt không có lỗ xốp, bao phủ toàn bộ bề mặt kim loại.
- Màng không bị phá hủy trong môi trường ăn mòn.
- Màng bám chắc lên bề mặt kim loại.
- Hệ số dẫn nở nhiệt của màng xấp xỉ hệ số dẫn nở nhiệt của kim loại.

Điều kiện để lớp màng bao phủ kín bề mặt kim loại là thể tích oxyt kim loại tạo thành do một nguyên tử gam kim loại bị oxy hóa phải lớn hơn thể tích nguyên tử gam của kimloại đó.

Thể tích nguyên tử gam của kim loại là :

$$V_{KL} = \frac{A}{d} \quad (2-4)$$

Trong đó : A - nguyên tử gam của kim loại (g)

d - Khối lượng riêng của kim loại (g/cm^3)

Thể tích oxyt kim loại do 1 nguyên tử gam kim loại bị oxy hóa :

$$V_{OX} = \frac{M}{n \cdot D} \quad (2-5)$$

Trong đó : M - phân tử gam của oxyt kim loại (g)
 n - số nguyên tử kim loại trong phân tử oxyt kim loại.
 D - Khối lượng riêng của oxyt kim loại (g/dm³)

Điều kiện để lớp oxyt kim loại bao phủ kín bề mặt kim loại là :

$$V_{OX} > V_{KL} \text{ hay } \frac{V_{OX}}{V_{KL}} = \frac{M \cdot d}{n \cdot DA} > 1 \quad (2-6)$$

Ngược lại : $\frac{V_{OX}}{V_{KL}} < 1$ màng oxyt không bao phủ kín bề mặt kim loại nếu

tỷ số $\frac{V_{OX}}{V_{KL}}$ quá lớn nó sẽ gây ứng suất phá hủy màng.

Ví dụ : WO₃ có $\frac{V_{OX}}{V_{KL}} = 5,35$ nên tính bảo vệ màng WO₃ kém.

c) Qui luật phát triển của màng :

Qui luật phát triển màng phù hợp với qui luật khuếch tán động học của phản ứng hóa học.

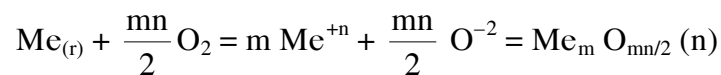
+ Qui luật phát triển màng xốp :

Qui luật phát triển màng xốp bao gồm mấy giai đoạn :

* Chuyển chất oxy hóa (oxy) đến bề mặt phân chia kim loại khí.

* Chất phụ chất oxy hóa lên bề mặt kim loại.

* Phản ứng tạo thành oxyt.



Vì màng xốp không có tính bảo vệ nên oxy đi qua bề dày. Nên giai đoạn phản ứng là giai đoạn chậm của quá trình. Tốc độ phản ứng không phụ thuộc vào chiều dày của lớp màng. Vì màng xốp oxy dễ dàng lọt qua lớp màng vào bề mặt kim loại và được biểu thị bằng phương trình :

$$Y = k_C \cdot t \quad (2-7)$$

Trong đó : y - chiều dày màng

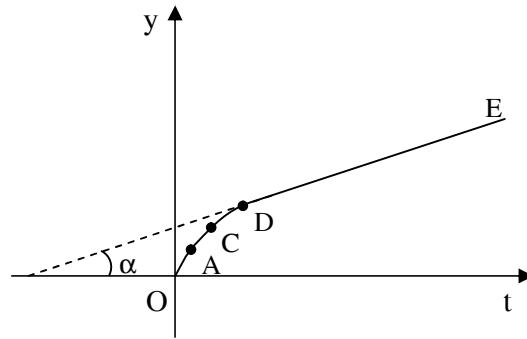
t - thời gian oxi hóa

k_C - hằng số tốc độ phản ứng.

C - nồng độ chất oxy hóa trên bề mặt

Tuy nhiên trong thực tế sự phát triển của màng không phải đơn thuần là đường thẳng :

Theo đồ thị phát triển màng xốp giai đoạn đầu sự phát triển màng phụ thuộc vào hằng số tốc độ phản ứng. Sau đó trên bề mặt tạo thành lớp oxit mỏng tiếp tục mạng lưới tinh thể của kim loại. Nhưng đạt tới giá trị tới hạn nào đó màng sinh ra ứng suất nội và gây ra màng xốp. Như vậy màng oxit chia làm hai lớp : lớp sát bề mặt mỏng và làm chậm sự khuếch tán. Lớp tiếp theo dày hơn chứa nước lỗ xốp. Không gây trở ngại cho sự khuếch tán.



Tốc độ phát triển màng xốp

* Qui luật phát triển màng sét :

Đối với kim loại khi bị oxi hóa tạo thành lớp màng sét có tính chất bảo vệ kim loại tốc độ phát triển màng chậm dần theo thời gian, màng càng dày tốc độ khuếch tán chất oxy hóa qua màng đến bề mặt kim loại sẽ càng khó khăn.

Sự phát triển của màng oxit có cấu tạo sét chặt gồm những giai đoạn sau :

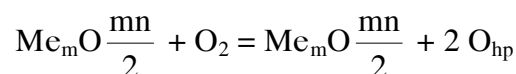
a- Kim loại phân ly thành ion kim loại và điện tử :



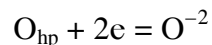
b- Ion kim loại chuyển vào lớp oxit : $\text{Me}_m\text{O} \frac{mn}{2}$

c- Oxy trong môi trường chuyển đến bề mặt tiếp xúc giữa màng oxit kim loại và môi trường khí :

d- Oxy hấp thụ trên bề mặt màng oxit.

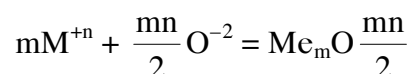


e- Các điện tử ở màng ion hóa oxy hấp phụ :



f- Chuyển ion O^{-2} vào lớp oxit $\text{Me}_m\text{O} \frac{mn}{2}$

g- Phản ứng carbon kim loại với ion oxi.



Trong các giai đoạn trên giai đoạn b và f là giai đoạn di chuyển của các ion Me^{+n} , O^{-2} và điện tử qua màng. Khi tốc độ của 2 quá trình này quyết định tốc độ chung của quá trình oxy hóa kim loại thì màng càng dày, tốc độ phát triển của màng càng chậm. Sự phát triển của màng không tuân theo qui luật đường thẳng mà thường tuân theo qui luật phức tạp như qui luật Parabol hay qui luật Logarit.

d) Cơ cấu lớn lên của màng và khuếch tán qua màng bảo vệ :

Khi đã hình thành màng oxit, màng oxit sẽ tiếp tục lớn lên.

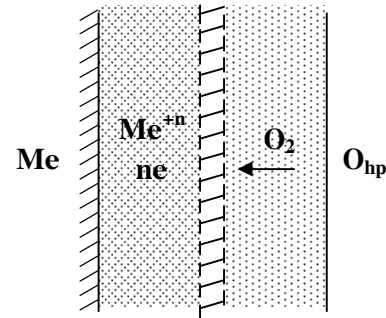
Vùng lớn lên của màng là vùng gặp nhau của 2 luồng khuếch tán. Khuếch tán ion kim loại và điện tử qua màng oxyt ra phía ngoài môi trường và oxy cùng khuếch tán vào bề mặt kim loại.

Có thể chia làm 3 trường hợp :

- Vùng lớn lên của màng là vùng gồm mặt ngoài của màng, như vậy sự khuếch tán qua màng chủ yếu do ion kim loại và điện tử.

- Vùng lớn lên của màng là vùng bên trong tiếp giáp với bề mặt kim loại khuếch tán qua màng do amin oxy.

- Vùng lớn lên của màng là vùng giữa màng.



Sơ đồ vùng lớn lên của màng

Sự khuếch tán qua màng chủ yếu là do 2 luồng khuếch tán.

Đa số các trường hợp xảy ra phù hợp với trường hợp 1. Vì đường kính ion kim loại và điện tử nhỏ hơn đường kính ion oxy, nên khuếch tán qua màng chủ yếu là do ion kim loại và điện tử.

3. Các nhân tố ảnh hưởng đến tốc độ ăn mòn khí :

Tốc độ ăn mòn khí phụ thuộc vào nhiều yếu tố khác nhau nhưng có hai nhân tố chính : nhân tố bên trong và nhân tố bên ngoài.

a) Nhân tố bên trong :

- Ảnh hưởng của thành phần hợp kim. Trong hợp kim có những thành phần chống ăn mòn tạo thành màng oxit có tính chất bảo vệ cao cho nên những cấu tử này có thể cho thêm vào thành phần hợp kim để tạo ra hợp kim bền nhiệt.

- Ảnh hưởng của cấu trúc kim loại. Kim loại nào cấu trúc càng sít chặt thì càng bền.

- Ảnh hưởng biến dạng kim loại chỉ ảnh hưởng đến giai đoạn đầu của ăn mòn, sau đó ăn mòn phát triển qua màng oxit nên thể hiện không rõ.

- Ảnh hưởng của giai công bề mặt càng chớ ảnh hưởng ở giai đoạn đầu giai đoạn sau thể hiện không rõ rệt.

b) Nhân tố bên ngoài :

- Ảnh hưởng của nhiệt độ : Nhiệt độ cao tốc độ ăn mòn lớn.

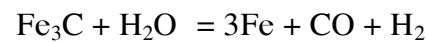
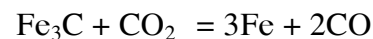
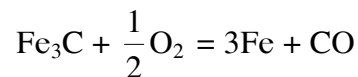
- Ảnh hưởng thành phần của môi trường khi tăng hàm lượng oxy trong không khí. Tốc độ oxy hóa tăng theo nhưng không phải theo qui luật tuyến tính.

- Ảnh hưởng của tốc độ không khí. Trong giai đoạn đầu tăng rõ rệt, nhưng sau thì không rõ rệt.

4. Sự khử cacbon của thép, gang và sự dãn hydro :

a) Sự khử cacbon của thép :

Khi đốt cháy bề mặt của thép, một thời gian sẽ gây ra sự khử cacbon của thép. Nguyên nhân trên giới hạn phân chia giữa oxy và kim loại sẽ gây ra phản ứng oxi hóa, cacbon tạo thành dạng khí. Cacbon sẽ khuếch tán ra vùng phản ứng và làm nghèo cacbon trong thép, gang làm thay đổi cơ tính của thép gang. Phản ứng khử cacbon của thép xảy ra theo 4 phản ứng sau :



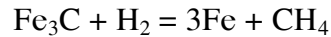
b) Sự dãn hydro của thép :

Hydro trong khí quyển khi ở nhiệt độ 250 ÷ 300⁰C và áp suất cao làm giảm độ bền của thép 0 không thấy xảy ra hiện tượng ăn mòn bên ngoài ta gọi đó là ăn mòn hydro hay sự dãn hydro của thép. Nguyên nhân là do :

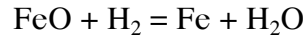
- Hydro hòa tan trong thép tạo thành dung dịch rắn dãn hơn và kém bền hơn.

- Sự thoát hydro phân tử tạo thành từ hydro nguyên tử theo giới hạn hạt của thép tạo thành khuyết tật bên trong.

- Làm nghèo cacbon trong thép theo phản ứng :



- Quá trình khử oxy theo giới hạn hạt và tạo thành hơi nước phá hủy mạng tinh thể của kim loại :



II. CÁC PHƯƠNG PHÁP BẢO VỆ ĂN MÒN KHÍ :

1. Phương pháp bảo vệ ăn mòn khí bằng cách tạo hợp kim bền nhiệt :

Người ta đưa vào thành phần hợp kim các nguyên tố có khả năng tạo nên hợp kim có tính chịu nhiệt cao. Hợp kim đó phải có tính chất :

Tính chịu nóng đó là khả năng chịu ăn mòn hóa học của môi trường khí ở nhiệt độ cao.

Độ bền nhiệt : khả năng bảo toàn các tính chất cơ lý ở nhiệt độ cao.

Ngoài ra phải có tính chất công nghệ thỏa mãn các yêu cầu sử dụng như tính linh động khi nóng chảy (khi đúc), độ cứng (khi gia công cơ).

Có ba thuyết để giải thích cơ cấu tạo nên hợp kim bền nhiệt.

a) Thuyết thứ nhất :

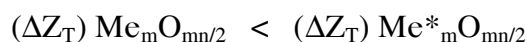
Khi cho một lượng nhỏ nguyên tố hợp kim vào kim loại. Trước hết nguyên tử của nguyên tố hợp kim bị oxy hóa trở thành cacbon kim loại có hóa trị nhất định. Các cacbon này hòa tan vào mạng lưới tinh thể của oxit kim loại gốc → làm giảm trị số khuyết trong mạng lưới tinh thể của oxit kim loại gốc.

→ Hạn chế sự khuếch tán ion kim loại qua màng → tốc độ oxy hóa giảm.

Tùy theo các kim loại khác nhau mà ta đưa các lượng nhỏ các nguyên tố hợp kim vào kim loại có thể làm giảm tốc độ ăn mòn cũng như có thể làm tăng tốc độ ăn mòn.

Để tạo hợp kim chịu nhiệt, nguyên tố hợp kim phải có tính chất :

* Ái lực của nguyên tố hợp kim đối với oxy phải lớn hơn ái lực của kim loại gốc với oxy và được biểu diễn bằng bất đẳng thức :



* Oxyt của nguyên tố hợp kim phải hòa tan với oxyt kim loại gốc.

* Khi tạo hợp kim cho kim loại gốc mà oxit của nó dư kim loại thì hóa trị của nguyên tố hợp kim phải lớn hơn hóa trị của nguyên tố kim loại gốc.

Lý thuyết này chỉ phù hợp với điều kiện tốc độ oxy hóa phụ thuộc vào quá trình khuếch tán cation.

b) Thuyết thứ hai :

Theo thuyết này khi đưa nguyên tố hợp kim vào kim loại gốc để tạo thành hợp kim chịu nhiệt. Trong quá trình oxy hóa hợp kim, màng oxit của nguyên tố hợp kim được tạo thành trên bề mặt của hợp kim phải có tính bảo vệ cao. Nó ngăn cản cả quá trình khuếch tán và quá trình oxy hóa.

Vì vậy yêu cầu của nguyên tố hợp kim phải có tính chất :

+ Oxit của nguyên tố hợp kim phải có cấu tạo sít đặc nghĩa là thỏa mãn điều kiện :

$$\frac{V_{Me_m^*O_n}}{V_{me^*}} > 1$$

+ Cấu tạo hợp kim phải có ái lực với oxy mạnh hơn kim loại gốc. Nghĩa là thỏa mãn điều kiện nhiệt động :

$$(\Delta Z_T) Me_mO_{mn/2} < (\Delta Z_T) Me_m^*O_{mn/2}$$

+ Kích thước ion cấu tử hợp kim phải nhỏ hơn kích thước ion kim loại gốc :

$$r_i^* < r_i$$

Điều này làm cho cấu tử hợp kim dễ khuếch tán ra bề mặt hợp kim tạo thành oxit cho thông số lưới nhỏ. Tốc độ khuếch tán kim loại qua màng sẽ thấp do đó tính bảo vệ càng cao.

+ Cấu tử hợp kim phải tạo thành oxit có điện tử cao ngăn chặn chuyển động của ion và điện tử qua màng.

+ Oxyt của cấu tử hợp kim phải có nhiệt độ nóng chảy và thăng hoa cao. Không kết hợp với oxyt kim loại gốc tạo thành oxit cùng tính dễ nóng chảy.

+ Cấu tử hợp kim và kim loại gốc phải tạo thành dung dịch rắn với tỷ lệ hợp kim nhất định để tạo thành màng oxyt của cấu tử hợp kim phân bố đều và bao phủ toàn bộ bề mặt hợp kim.

Lý thuyết này phù hợp với hợp kim khi bị oxy hóa tạo thành oxit của cấu tử hợp kim có tính bảo vệ cao.

Ví dụ : Hợp kim gốc Fe chứa 8 ÷ 10% Al khi oxi hóa tạo màng bảo vệ Al_2O_3 .

Hợp kim gốc đồng chứa $\geq 20\%$ kẽm Zn, tạo thành ZnO.

Hợp kim gốc đồng chứa $> 3\%$ Al $\rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$.

Dựa trên lý thuyết này, căn cứ vào tính chất của nguyên tố và oxit của nó, ta dự đoán tính chất định tính việc tạo hợp kim nâng cao tính chịu nhiệt của nó.

c) *Thuyết thứ 3 :*

Thuyết này cho rằng nếu cấu tử hợp kim khi cùng với kim loại gốc khi bị oxi hóa tạo thành oxit kép có cấu tạo dạng Spinen. Ví dụ : $\text{Me}'\text{Me}''_2\text{O}_4$ thì oxit kép này có tính bảo vệ cao hơn so với oxit của cấu tử hợp kim.

Theo thuyết này nguyên tố tạo hợp kim tốt nhất là tạo hợp kim gốc sắt là giảm được khả năng tạo thành FeO khi bị oxi hóa. Bởi vì ở nhiệt độ cao. FeO trong rỉ có tính bảo vệ kém hơn cả.

Các nguyên tố hợp kim như : Cr, Ni, Al ... trong hợp kim gốc sắt được giải thích là do sự tạo thành các oxit kép khi bị oxi hóa cấu trúc của nó có dạng Spinen như : FeCr_2O_4 ; FeAl_2O_4 ; NiFe_2O_4 ; NiCr_2O_4 ... có thông số lưới nhỏ, tính bảo vệ cao.

Cấu tử chủ yếu để tạo hợp kim chịu nóng là Crom.

Ví dụ: Thép thường, gang xám sử dụng ở nhiệt độ không quá 550°C .

Thép chứa 18% Cr sử dụng đến 1.000°C

Thép chứa 25% Cr sử dụng đến 1.100°C

Thép chứa 30% Cr sử dụng đến 1.200°C

Nếu cho thêm Cr, Si và nhôm vào hợp kim tính chịu nóng còn cao hơn nữa. Ví dụ hợp kim sicromal (6% Cr, 1-2 Si, 0,5 - 1% Al) là hợp kim chịu nóng tốt.

Hàm lượng Si chịu nóng không quá 3,5% lớn hơn sẽ rất khó gia công.

Trong hợp kim hàm lượng Cr cao, nếu ta thêm một lượng nhôm khác nhau, sẽ tạo hợp kim chịu nóng tốt.

Ví dụ : Hợp kim Fecral (12 - 14% Cr, 4 - 5% Al)

Hợp kim Cantan (30% Cr, 5% Al, 3% Co) ... chịu nhiệt 1.300°C

Silic và nhôm tăng tính chịu nhiệt nhưng giảm độ bền nhiệt nên thường pha Silic và thép Crom hoặc thép Crom - Niken.

Ngoài ra, người ta còn đưa vào một lượng nhỏ Molipden (2%) và Vonfram (4 ÷ 6%) cũng tăng được tính chịu nhiệt của hợp kim.

Sử dụng hợp kim chịu nhiệt trong công nghiệp sản xuất cần lưu ý đến tính chất của môi trường. Ví dụ : môi trường khí Oxi, Clo, Brom ... có tính oxi hóa. Môi trường H₂S, SO₂, H₂ và hơi lưu huỳnh lại có tính khử.

Một hợp kim bền trong môi trường oxi hóa nhưng lại không bền trong môi trường khử.

Để chống ăn mòn khí trong công nghiệp sản xuất hóa chất người ta sử dụng hợp kim tùy theo tính chất của môi trường.

Ví dụ : Chống ăn mòn hydro ở nhiệt độ cao ! 600⁰C và áp suất 300at người ta dùng hợp kim sắt chứa 6% Cr. Crom có khả năng ngăn cản quá trình khuếch tán của hydro.

Thép cacbon chứa 0,5% Mo và lượng nhỏ Vanadi dùng để chế tạo thiết bị tổng hợp amoniac.

Trong môi trường H₂S dùng hợp kim chứa Silic ; Thép fenet chứa 25 ÷ 30% Cr thêm 3 ÷ 5% Si chịu được nhiệt độ 1.000⁰C.

2. Phương pháp bảo vệ ăn mòn khí bằng lớp phủ bảo vệ :

Để tạo thành lớp bao phủ kim loại người ta có thể bao phủ bằng kim loại hoặc phi kim bằng nhiều phương pháp : khuếch tán nhiệt, hàn đắp, bọc kim loại, phun kim loại, mạ, tráng men chịu nhiệt, phủ hợp chất khó nóng chảy, phủ bằng kim loại, gốm.

a. Phương pháp khuếch tán nhiệt (thấm nhiệt)

Dưới tác dụng của nhiệt độ cao, dao động nhiệt của các nguyên tử kim loại gốc, có thể chuyển dời khỏi vị trí của nó trong mạng lưới tinh thể và tạo nên những vị trí khuyết.

Ở điều kiện đó cũng do dao động nhiệt mà các nguyên tử của nguyên tố hợp kim từ bề mặt kim loại gốc khuếch tán mà chiếm các vị trí khuyết mà tạo các hợp kim tương ứng.

Muốn tạo lớp phủ bảo vệ người ta sử dụng kim loại khuếch tán dạng bột, dạng nóng chảy hoặc dạng hơi. Đơn giản nhất là dùng dạng bột.

Từ cơ cấu khuếch tán ta thấy : muốn có khả năng xâm nhập vào mạng lưới kim loại gốc : kích thước nguyên tử kim loại khuếch tán không được lớn hơn kích thước của nguyên tử kim loại gốc quá 10 ÷ 15%.

Tùy theo kim loại khuếch tán mà người ta gọi quá trình đó là thấm nhiệt nhân, thấm nhiệt Crom hay thấm Silic.

+ Thấm nhiệt nhôm :

Người ta thường bao phủ lớp khuếch tán nhiệt nhôm cho các chi tiết bằng thép, gang để bảo vệ các chi tiết đó trong các môi trường khí ở nhiệt độ cao.

Quá trình thấm nhiệt nhôm cho các chi tiết bằng thép, gang tiến hành như sau :

- Làm sạch rỉ và chất bẩn bằng phương pháp phun cát hoặc phương pháp hóa học.

- Đặt chi tiết trong lò phản ứng có chứa hỗn hợp bao gồm :

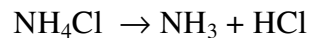
40 ÷ 50% hợp kim sắt nhôm (FeAl) ở dạng bột.

49 - 53% bột nhôm oxit Al_2O_3 là bột trợ tránh thiêu kết.

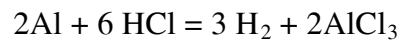
2 - 5% amôn clorua NH_4Cl

- Lò phản ứng được đem vào nung ở nhiệt độ $900 - 1.000^{\circ}C$ trong khoảng thời gian xác định (4 - 24 giờ).

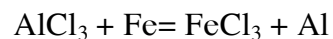
Khi nung Amôn Clorua bị phân hủy



Khi đó :



Ở nhiệt độ cao $AlCl_3$ ở dạng hơi và xảy ra phản ứng :



Nhân thoát ra sẽ khuếch tán vào thép và tạo nên hợp kim có thành phần thay đổi.

Chiều dày lớp khuếch tán phụ thuộc vào thời gian nung và nhiệt độ nung.

Sau khi nung thường phải ủ ở $900^{\circ}C$ trong khoảng 3 giờ để tránh dòn bề mặt do có hợp chất hóa học $FeCl_3$ còn dư.

Độ bền chi tiết có lớp phủ nhiệt nhôm tăng lên 20 lần khi làm việc thường xuyên ở nhiệt độ $800^{\circ}C$, tăng 10 lần nếu làm việc $950^{\circ}C$ và 7 lần khi làm việc ở $1.000^{\circ}C$ trong môi trường không khí.

Trong quá trình làm việc ở nhiệt độ cao, hàm lượng Al trên bề mặt chi tiết thấm nhiệt nhôm giảm dần vì Al khuếch tán nhiệt của nó vào sâu trong chi tiết do đó độ bền nhiệt kém đi.

Nhiệt nhôm bền trong môi trường SO₂, hơi lưu huỳnh ở nhiệt độ cao.

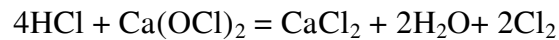
Tính chịu nhiệt của lớp nhiệt nhôm trong môi trường không khí và oxi là do tính bảo vệ của Al₂O₃ hoặc oxit kép FeAl₂O₄.

Người ta thấm nhiệt nhôm để bảo vệ nồi hơi, lò phát sinh khí, các chi tiết bằng thép gang làm việc trong môi trường không khí, oxi, SO₂ hoặc lưu huỳnh ... ở nhiệt độ cao.

+ *Thấm silic* :

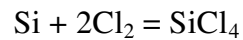
Quá trình thấm silic được tiến hành như sau :

- Làm sạch bề mặt chi tiết cần thấm.
- Đặt chi tiết trong lò một đầu chứa bột silic.
- Xông khí Clo qua lớp bột thường được điều chế bằng cho axit HCl tác dụng với Ca(OCl)₂.

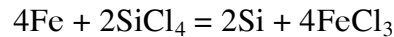


Khí Cl₂ được làm khô bằng axit H₂SO₄ đậm đặc.

- Khí Cl₂ được tác dụng với bột Silic hoặc Ferosilic theo phản ứng :



Clorua Silic dạng hơi tiếp xúc với thép xảy ra phản ứng :



Si kết hợp với Fe tạo hợp kim Fe - Si có độ bền nhiệt và cơ học khá cao vì tạo oxit kép FeSiO₄.

b) Phương pháp hàn đắp :

Phương pháp hàn đắp hợp kim chịu nóng lên bề mặt chi tiết hoặc thiết bị để tạo nên lớp bao phủ dày, liên kết tốt với bề mặt bảo vệ. Người ta thường dùng phương pháp hàn đắp để bảo vệ ăn mòn khí cho các chi tiết chịu nhiệt độ cao đồng thời chịu tác động khí mạnh.

Ví dụ : Hàn đắp hợp kim Sfelit (35 ÷ 50 Co, 20 ÷ 35% Cr, 9 - 15% W, 1 - 2C, và còn lại là Fe) cho các tua bin khí.

Hàn đắp hợp kim Stelit hoặc hỗn hợp Ni - Cr lên mặt mũ van trong động cơ máy bay.

c) Phương pháp bọc kim loại :

Đây là phương pháp hoàn hảo nhất để bảo vệ kim loại có độ bền thấp hơn so với môi trường ăn mòn. Phương pháp này là dùng kim loại có độ bền cao đối với môi trường để bọc bề mặt kim loại cốt có độ bền thấp.

Thường bọc 1 mặt gọi là thép 2 lớp.

Bọc 2 mặt gọi là thép 3 lớp.

Chú ý khi sử dụng ở nhiệt độ cao phải dùng kim loại có độ dẫn nhiệt vì nhiệt gần giống nhau.

d) Phương pháp phun kim loại :

Bản chất của phương pháp là dùng khí nén, hay khí trơ phun kim loại hay hợp kim nóng chảy bên nhiệt lên bề mặt kim loại cần bảo vệ.

Chất lượng lớp kim loại phun phụ thuộc vào rất nhiều yếu tố : Độ xốp lớp phun, kích thước hạt phun tốc độ chuyển động của hạt đến bề mặt lớp phủ, áp suất khí nén. Khoảng cách giữa vòi phun và bề mặt chi tiết. Phương pháp và chất lượng chuẩn bị bề mặt chi tiết, tính chất ngọn lửa, thành phần khí phun v.v...

Ứng dụng lớp phủ bằng phương pháp phun để chịu nhiệt, phun kim loại còn được dùng để bảo vệ lam kim loại trong không khí, trong khí quyển vùng biển, nước sông, cho kết cấu lắp sẵn v.v...

e) Các phương pháp khác :

Ngoài các phương pháp đã nêu người ta còn dùng phương pháp mạ điện, tráng men chịu nhiệt, phủ bằng các hợp chất không nóng chảy, phủ bằng kim loại gốm ...

3. Dùng môi trường để bảo vệ :

Phương pháp lựa chọn và sử dụng thành phần môi trường khí thích hợp để chống ăn mòn khi khí gia công nhiệt các kim loại.

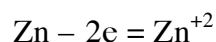
Về nguyên tắc thì tạo điều kiện để loại trừ khả năng tiến hành quá trình ăn mòn, nghĩa là thế đẳng nhiệt, đẳng áp của kim loại trong môi trường là dương nghĩa là : $\Delta G > 0$.

CHƯƠNG III

ĂN MÒN ĐIỆN HÓA

I. KHÁI NIỆM VỀ ĂN MÒN ĐIỆN HÓA:

Nghiên cứu một pin Cu - Zn trong dung dịch điện ly ta thấy kẽm bị ăn mòn do hiện tượng hòa tan. Phản ứng xảy ra trên axit.



Trong thực tế quá trình ăn mòn xảy ra trên cùng một kim loại, nghĩa là trên cùng một kim loại có cả quá trình anot và catot và đưa đến sự phá hủy kim loại. Như vậy trên bề mặt kim loại có rất nhiều catot, anot gần nhau tạo thành hệ thống vi pin nhiều cực ta gọi là ăn mòn điện hóa.

Ăn mòn điện hóa là quá trình ăn mòn mà trong đó phát sinh ra dòng điện. Vì vậy ăn mòn điện hóa chỉ xảy ra khi kim loại tiếp xúc với môi trường điện ly.

II. ĐIỆN LY ĐIỆN CỰC VÀ CƠ CẤU ĂN MÒN ĐIỆN HÓA :

1. Điện thế điện cực :

Khi nhúng 1 thanh kim loại vào dung dịch điện ly, giữa chúng hình thành lại sự phân bố điện tích. Trên bề mặt phân chia pha tạo thành lớp điện tích kép.

Trong điều kiện ăn mòn thường gặp thì cation kim loại sẽ chuyển từ mạng lưới tinh thể vào dung dịch để lại bề mặt kim loại điện tử dư để tạo thành ion hydrat hóa theo phản ứng :



Lượng điện tích do các cation kim loại chuyển vào dung dịch trong một đơn vị thời gian chính là tốc độ quá trình thuận được thể hiện bằng dòng điện tương ứng \bar{i}_1 . Ta gọi đó là quá trình oxi hóa.

Các cation kim loại trong dung dịch chuyển đến bề mặt phân chia pha giữa dung dịch và kim loại nhận điện tử để trở thành nguyên tử theo phản ứng:



Quá trình này ngược với quá trình thứ nhất. Tốc độ của quá trình ngược này là i_2 . Ta gọi đó là quá trình khử.

Khi tốc độ $i_1 > i_2$ ion kim loại sẽ chuyển ra ngoài dung dịch quá trình lúc đó là quá trình oxy hóa :

$$i_a = i_1 - i_2$$

Trong trường hợp ngược lại $i_2 > i_1$ ion kim loại phóng điện, quá trình lúc đó là quá trình khử :

$$i_k = i_2 - i_1$$

Khi lớp điện tích kép hình thành, đến lúc nào đó thiết lập trạng thái cân bằng động. Quá trình oxy hóa bằng quá trình khử. Khi đó $i = i_2 = i_1$. Ta gọi i_0 là dòng điện trao đổi. Lớp điện tích kép được cân bằng giống như một tụ điện 2 lớp điện tích trái dấu và xuất hiện một bước nhảy điện thế. Độ chênh lệch điện thế giữa bề mặt kim loại và dung dịch gọi là điện thế điện cực của kim loại.

Rất khó xác định được điện thế điện cực một cách chính xác. Người ta chỉ xác định giá trị tương đối điện thế điện cực bằng cách so sánh với điện cực tiêu chuẩn hydro và qui ước điện thế điện cực tiêu chuẩn của hydro bằng không.

Điện cực tiêu chuẩn hydro là một tấm bạch kim (Pt) có phủ bạch kim đen (bạch kim dạng hạt nhỏ, có khả năng hấp phụ hydro tốt) nhúng trong dung dịch chứa ion hydro có hoạt động $a_{H^+} = 1$ (ví dụ : nồng độ dung dịch H_2SO_4 nồng độ 1,8N hoặc dung dịch HCl nồng độ 1,3N) dung dịch được bão hòa khí hydro có áp suất bằng 1 at.

Muốn xác định điện thế của một điện cực nào đó ta thiết lập một pin, trong đó một điện cực là điện cực chuẩn hydro, điện cực kia là thanh kim loại cần nghiên cứu nhúng vào dung dịch điện ly.

Trị số sức điện động sinh ra giữa điện cực kim loại và điện cực chuẩn hydro - chính là trị số điện cực kim loại trong dung dịch điện ly đó.

Khi xác định điện thế cực chuẩn của kim loại nhúng trong dung dịch muối của nó có hoạt độ của ion kim loại $a_{metan} = 1$.

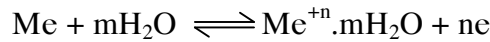
2. Điện thế điện cực thuận nghịch và không thuận nghịch :

Khi nhúng một thanh kim loại vào chất điện ly có khả năng xuất hiện điện thế điện cực thuận nghịch hoặc không thuận nghịch tiếp theo bản chất của kim loại và dung dịch điện ly.

a) Điện thế điện cực thuận nghịch :

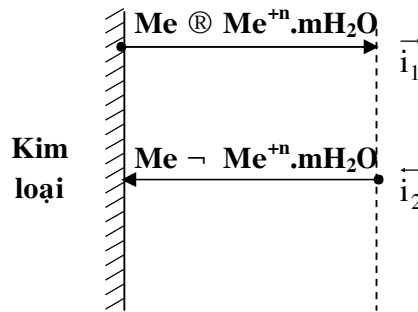
Khi nhúng một thanh kim loại vào dung dịch muối của nó. Nếu quá trình chỉ có các cation kim loại tham gia phản ứng ngoài ra không còn các

cation nào tham gia vào quá trình điện cực nữa. Khi thiết lập trạng thái cân bằng động, dòng điện $i_1 = i_2 = i_0$ được viết bằng phương trình thuận nghịch sau:



Như vậy số lượng cation hòa tan vào dung dịch bao nhiêu cũng bằng số cation.

Kết quả trên bề mặt kim loại. Kết quả điện cực kim loại không bị ăn mòn.



Sơ đồ thiết lập điện thế điện cực kim loại thuận nghịch

Điện thế điện cực được xác định bằng công thức :

$$\varphi_{(\text{Me})_{\text{m}}} = \varphi_{(\text{Me})_{\text{m}}}^0 + \frac{RT}{nF} \lg na_{\text{Me}^{+n}} \quad (3-1)$$

$\varphi_{(\text{Me})_{\text{m}}}^0$ - Điện thế điện cực tiêu chuẩn của kim loại.

R - Hằng số khí lý tưởng.

T - Nhiệt độ tuyệt đối $^{\circ}\text{K}$.

n - Hóa trị ion kim loại.

F - Hằng số Faraday.

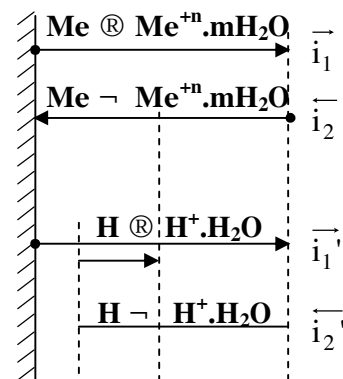
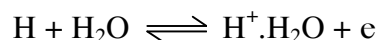
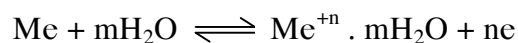
$a_{\text{Me}^{+n}}$ - Hoạt độ ion kim loại trong dung dịch.

Ta gọi đó là điện thế điện cực thuận nghịch.

b) Điện thế điện cực không thuận nghịch :

Điện thế điện cực không thuận nghịch là điện thế xác định trong điều kiện, quá trình trao đổi ngoài ion kim loại còn có các loại ion khác cũng tham gia quá trình trao đổi :

Ví dụ :



Ta gọi dòng điện thuận nghịch của quá trình oxi hóa - khử kim loại là I_1 và I_2 . Còn

Sơ đồ thiết lập điện thế điện cực kim loại không thuận nghịch

dòng điện thuận nghịch của quá trình oxi hóa khử hydro là I_1' và I_2' .

Khi dòng điện ổn định, tổng các dòng điện thuận bằng tổng các dòng điện nghịch.

$$I_1 + I_1' = I_2 + I_2'$$

Nhưng vì $I_1 > I_2$ nghĩa là số cation kim loại chuyển vào dung dịch trong một đơn vị thời gian lớn hơn số lượng cation kim loại từ dung dịch kết tủa bám vào bề mặt kim loại. Kết quả kim loại bị ăn mòn.

Điện thế điện cực không thuận nghịch chỉ có thể xác định bằng phương pháp đo, không thể tính toán theo phương trình nhiệt động Nerst.

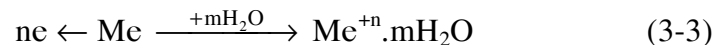
Điện thế điện cực không thuận nghịch phụ thuộc mà bản chất hóa học, trạng thái bề mặt của kim loại, sự hấp phụ nguyên tử, phân tử trên bề mặt kim loại (đặc biệt là oxy và hydro). Ngoài ra nó còn phụ thuộc vào bản chất hóa học, nồng độ, nhiệt độ của dung dịch.

3. Cơ chế ăn mòn điện hóa :

Sự hòa tan điện hóa học kim loại là một quá trình phức tạp bao gồm 3 quá trình :

a) Quá trình anot :

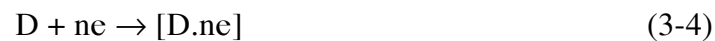
Quá trình anot là quá trình xảy ra ở khu vực mà kim loại bị ion hóa và chuyển vào dung dịch, do đó trên bề mặt kim loại dư một lượng điện tử tương ứng. Quá trình xảy ra theo phương trình :



Quá trình này, kim loại mất điện tử, nó bị oxi hóa.

b) Quá trình catốt :

Quá trình catốt là quá trình xảy ra ở khu vực mà ở đó các ion, nguyên tử hoặc phân tử của chất điện ly nhận điện tử trên bề mặt kim loại. Ta gọi các ion, nguyên tử, phân tử đó là chất khử cực. Chất khử cực đã nhận điện tử dư trên bề mặt kim loại theo phương trình :

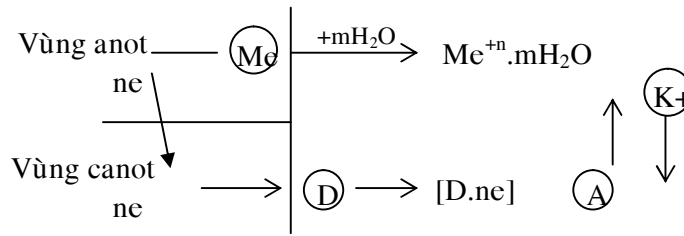


Các ion, nguyên tử, phân tử nhận điện tử nó đã bị khử.

c) Quá trình chuyển điện tử :

Khi hai quá trình điện cực xảy ra đồng thời có sự chuyển điện tử từ vùng anot sang vùng catot. Trong dung dịch điện ly cũng có sự chuyển cation và anion tương ứng.

Như vậy quá trình ăn mòn kim loại xảy ra đồng thời với sự xuất hiện dòng điện giữa hai cực (hai vùng) khác nhau của kim loại. Vùng kim loại bị hòa tan đóng vai trò cực dương (anot). Vùng kia đóng vai trò cực âm (catot).



Một hệ thống xảy ra các quá trình như trên gọi là nguyên tố Ganvame.

Vậy nguyên tố ganvame là hệ thống trong đó xảy ra sự biến đổi hóa chính là quá trình làm việc của các nguyên tố ganvame.

III. ĐỘNG HỌC CÁC QUÁ TRÌNH ĐIỆN CỰC :

1. Hiện tượng phân cực và khử phân cực :

a) Phân cực :

Khi nhúng hai thanh kim loại khác nhau vào một dung dịch điện ly. Chúng tạo thành hai điện cực khác nhau. φ_k^0 và φ_a^0 . Khi nối hai điện cực với nhau bằng một dây dẫn sẽ có một dòng điện chạy qua trong mạch. Điện thế điện cực lúc này lệch khỏi vị trí cân bằng. Điện thế điện cực anot dịch chuyển về phía dương. Điện thế catot dịch chuyển về phía âm.

Sự dịch chuyển điện thế ra khỏi trạng thái cân bằng ta gọi là sự phân cực.

b) Đường cong phân cực :

Để nghiên cứu quá trình điện cực, người ta thiết lập quan hệ sự phụ thuộc giữa điện thế điện cực (φ V) với mật độ dòng điện (I mA/cm²).

Biểu đồ thiết lập sự phụ thuộc của trị số điện thế điện cực vào mật độ dòng điện ta gọi đó là đường cong phân cực.

Trên hệ tọa độ, trục tung của tọa độ ghi trị số âm của điện thế, trục hoành ghi trị số mật độ dòng điện.

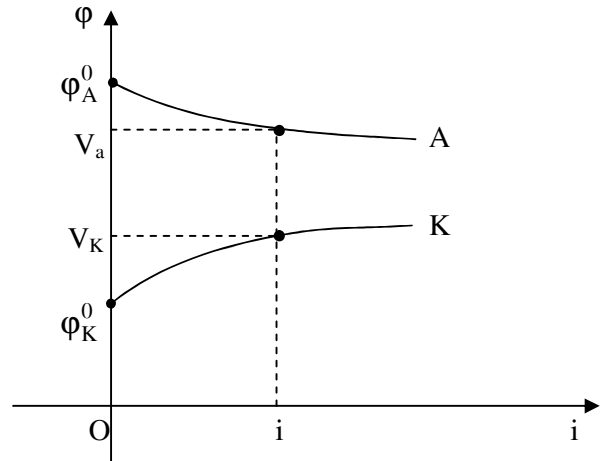
Độ dốc của đường cong phân cực càng lớn độ phân cực càng lớn, ngược lại độ dốc của đường cong phân cực càng nhỏ thì độ phân cực càng nhỏ, nghĩa là quá trình điện cực xảy ra dễ dàng hơn.

Đường cong phân cực có ý nghĩa thực tế để giải thích những định luật cơ bản của quá trình ăn mòn.

Xây dựng đường cong phân cực bằng thực nghiệm là một trong những phương pháp cơ bản để nghiên cứu cơ cấu của quá trình ăn mòn.

c) Phân cực :

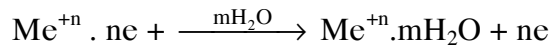
Những quá trình làm giảm sự phân cực anot, catot có nghĩa là làm cho quá trình anot và catot tiến hành dễ dàng hơn gọi là sự khử phân cực anot, catot.



Đồ thị đường cong phân cực

2. Phân cực anot :

Quá trình anot là quá trình hòa tan kim loại nghĩa là ion kim loại từ mạng lưới tinh thể kim loại chuyển vào dung dịch và tạo thành ion hydrat hóa.



Sự phân cực anot ngăn cản quá trình anot làm cho quá trình anot tiến hành khó khăn hơn. Điện thế anot chuyển về phía dương hơn.

Nguyên nhân của sự phân cực anot là

a) Làm chậm quá trình phản ứng anot ăn mòn kim loại do phân cực điện hóa học ($\Delta\phi_a$) được gọi là quá thế ion hóa kim loại.

Khi mật độ dòng nhỏ ($I < 10^{-2} A/m^2$) quá thế ion hóa kim loại phụ thuộc tuyến tính vào mật độ dòng anot thể hiện bằng phương trình.

$$\Delta\phi_a = k_1 i_a \tag{3-5}$$

Trong đó : k - hệ số phụ thuộc vào vật liệu, trạng thái bề mặt và nhiệt độ.

Khi $i > 10^{-2} A/m^2$ sự phụ thuộc quá thế vào mật độ dòng bằng phương trình :

$$\Delta\phi_a = a_1 + b_1 \lg i_a \tag{3-6}$$

Trong đó :

a_1 - hằng số phụ thuộc vào vật liệu, trạng thái bề mặt anot và nhiệt độ.

b_1 - Hằng số liên quan tới cơ chế xuất hiện quá thế ion hóa kim loại.

b) Làm chậm sự khuếch tán ion kim loại từ bề mặt vào dung dịch đưa đến sự phân cực nồng độ $(\Delta\phi_a)_{nd}$. Sự phân cực nồng độ có thể xác định theo phương trình:

$$(\Delta\phi_a)_{nd} = \frac{RT}{nF} 2.303 \lg \frac{a'_{Me+n}}{a_{Me+n}} \quad (3-7)$$

a'_{Me+n} - hoạt độ ion kim loại lớp sát bề mặt

a_{Me+n} - hoạt độ ion kim loại trong dung dịch.

c) Tạo thành màng thụ động trên anot :

Trong dung dịch điện ly có chất oxi hóa, không có các anion hoạt động nên nó có khả năng tạo màng bảo vệ làm cho điện thế anot chuyển về phía dương hơn.

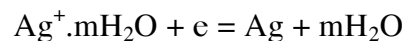
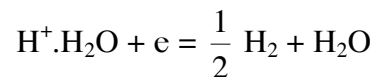
3. Phân cực catot :

Quá trình catot là quá trình khử nghĩa là quá trình lấy điện tử dư do các chất khử nào đó. Ký hiệu là D.

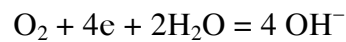


Ví dụ :

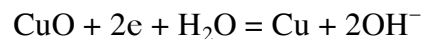
Do các ion bị khử :



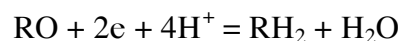
Do các phân tử trung tính :



Màng không tan :



Các hợp chất hữu cơ :



R - gốc của phân tử hữu cơ.

Nguyên nhân của phân cực catot :

- Làm chậm quá trình catot do phân cực điện hóa gọi là quá thế của phản ứng khử phân cực catot. Ký hiệu $(\eta_k)_{đh}$

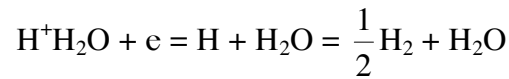
- Làm chậm quá trình catot do phân cực nồng độ : $(\eta_k)_{nd}$ do hai nguyên nhân.

- + Khuếch tán chất khử phân cực từ dung dịch đến bề mặt catot chậm.
- + Khuếch tán sản phẩm catot từ bề mặt pha kim loại - dung dịch ra dung dịch chậm.

4. Sự khử phân cực hydro :

a) Ăn mòn kim loại với sự khử phân cực hydro và khả năng nhiệt động của nó :

Quá trình ăn mòn kim loại mà chất khử phân cực là ion H^+ sản phẩm thoát ra ở catot là hydro theo phản ứng :



Gọi là ăn mòn kim loại với sự khử phân cực hydro.

Điều kiện môi trường : thường tiến hành trong môi trường axit.

Điều kiện cơ bản để kim loại bị ăn mòn với sự khử phân cực hydro là :

$$(\varphi_{Me})_{tn} < (\varphi_{H_2})_{tn} \quad (3-9)$$

$(\varphi_{Me})_{tn}$ - điện thế điện cực của kim loại

$(\varphi_{H_2})_{tn}$ - điện thế điện cực hydro thuận nghịch.

$$(\varphi_{H_2})_{tn} = \varphi_{(H_2)_{tn}}^0 + \frac{RT}{nF} 2,3031g \frac{a_{H^+}}{P_{H_2}^{1/2}}$$

$\varphi_{(H_2)_{tn}}^0 = 0$ điện thế đ/c tiêu chuẩn của điện cực hydro.

a_{H^+} - hoạt độ của ion H^+

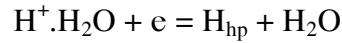
P_{H_2} - áp suất riêng phần của hydro.

b) Quá trình điện cực :

Quá trình catot khử phân cực hydro chia làm 6 giai đoạn :

a- Các ion hydro bị hidrat hóa tạo thành ion hydroxan ($H^+ \cdot H_2O$) sau đó khuếch tán đến bề mặt điện cực catot.

b- Ở catot các ion hydroxan bị khử thành nguyên tử hydro có khả năng hấp phụ trên bề mặt kim loại gọi là hydro hấp phụ :



c- Một phần nguyên tử hydro khuếch tán sâu vào bề mặt kim loại :

d- Phần lớn nguyên tử hydro hợp thành phân tử hydro :



e- Các phân tử H_2 khuếch tán vào dung dịch qua mặt thoáng khuếch tán vào không khí.

g- Các phân tử hydro trên bề mặt catot tập hợp lại thành bọt khí thoát ra khỏi bề mặt kim loại.

Các giai đoạn của phản ứng điện được biểu diễn theo sơ đồ.

Nguyên nhân của sự phân cực do cả phân cực điện hóa và phân cực nồng độ.

+ Phân cực điện hóa :

Sự làm chậm quá trình phân cực catot do phân cực điện hóa được coi là quá thế Hydro ký hiệu là η_K

$$\eta_K = (\Delta V_K)_{dh} = V_K^0 - V_K \quad (3-10)$$

Trong đó : V_K^0 - điện thế cực cân bằng

V_K - điện thế điện cực catot sau khi đã phân cực

Quá thế Hydro phụ thuộc vào mật độ dòng điện catot, vật liệu làm catot, trạng thái bề mặt, nhiệt độ ... Khi mật độ dòng điện nhỏ $i_K < 10^{-2} A/m^2$. Quá thế Hydro phụ thuộc tuyến tính vào mật độ dòng điện.

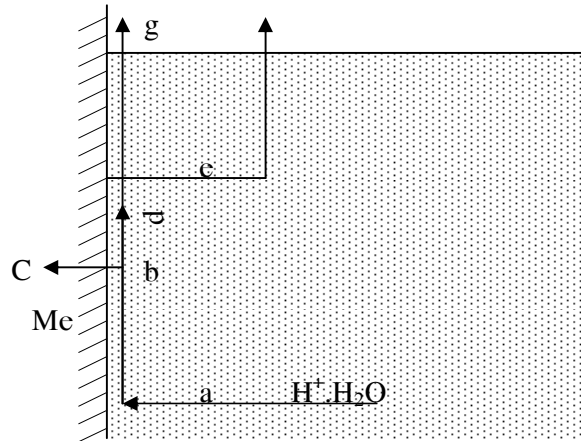
$$\eta_K = K_1 i_K \quad (3-11)$$

K_1 - hằng số phụ thuộc vào vật liệu trạng thái bề mặt nhiệt độ của điện cực.

Khi mật độ dòng điện lớn : $i_K > 10^{-2} A/m^2$. Quá thế hydro được thể hiện theo phương trình logarit.

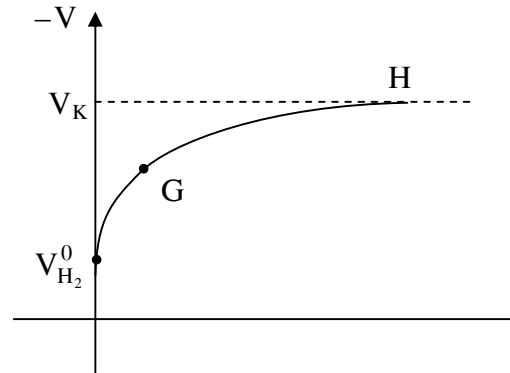
$$\eta_K = a_1 + b \lg i_K \quad (3-12)$$

a_1 - hằng số phụ thuộc vào vật liệu, trạng thái bề mặt và nhiệt độ của điện cực $a_1 = \eta_K$ khi $i_K = 1 A/m^2$



Sơ đồ các giai đoạn của quá trình catot khử phân cực Hydro

b- Hằng số liên quan đến cơ chế xuất hiện quá thế.



*Đường cong phân cực catot khi ăn mòn
với sự khử phân cực Hydro*

+ Phân cực nồng độ :

Sự khuếch tán ion hydro đến bề mặt catot chậm gây nên sự phân cực nồng độ. Sự phân cực nồng độ thể hiện theo phương trình :

$$\eta_{nd} = (\Delta V_K)_{nd} = \frac{RT}{F} 2,303 \lg \frac{a_{H^+}^*}{a_{H^+}} \quad (3-13)$$

Trong đó :

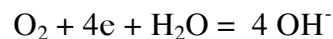
$a_{H^+}^*$ - Hoạt độ của ion hydro trên bề mặt catot.

a_{H^+} - Hoạt độ của ion Hydro trong thể tích dung dịch.

5. Sự khử phân cực oxi :

a) Ăn mòn kim loại với sự khử phân cực oxi và khả năng nhiệt động của nó.

Quá trình ăn mòn kim loại mà chất khử phân cực là oxy hòa tan trong dung dịch theo phản ứng như sau :



Điều kiện môi trường : Khi kim loại tiếp xúc với môi trường trung tính như ăn mòn trong nước biển, trong đất, trong khí quyển, axit yếu hay kiềm.

Điều kiện cơ bản là :

$$(\varphi_{Me})_{tn} < (\varphi_{O_2})_{tn} \quad (3-14)$$

$$(\varphi_{O_2}) = \varphi_{O_2}^0 + \frac{RT}{4F} 2,303 \lg \frac{P_{O_2}}{a_{OH^-}}$$

$\varphi_{O_2}^0$ - điện thế điện cực tiêu chuẩn của điện cực oxy.

P_{O_2} - Áp suất riêng phần của oxy.

a_{OH^-} - Hoạt độ của ion Hydroxyn.

b) Quá trình ăn mòn khử phân cực oxy :

Quá trình ăn mòn khử phân cực oxy gồm 6 giai đoạn chính :

1. Oxi khuếch tán vào dung dịch điện ly qua mặt thoáng của dung dịch tiếp xúc với không khí.

2. Oxi hòa tan vào dung dịch điện ly nhờ đối lưu tự nhiên hoặc khuấy trộn cưỡng bức dung dịch điện ly.

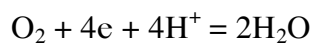
3. Chuyển oxi qua lớp Pran (lớp chất điện giải gần bề mặt ăn mòn kim loại có chiều dày là P) tốc độ dòng chất điện giải thay đổi từ V_0 đến 0 nhờ sự chuyển động của chất điện ly oxi hòa tan trong.

4. Chuyển oxi qua lớp khuếch tán lớp điện giải có chiều dày δ hay màng sản phẩm ăn mòn trên kim loại.

5. Ion hóa oxi trong môi trường kiềm :



Trong môi trường axit yếu :

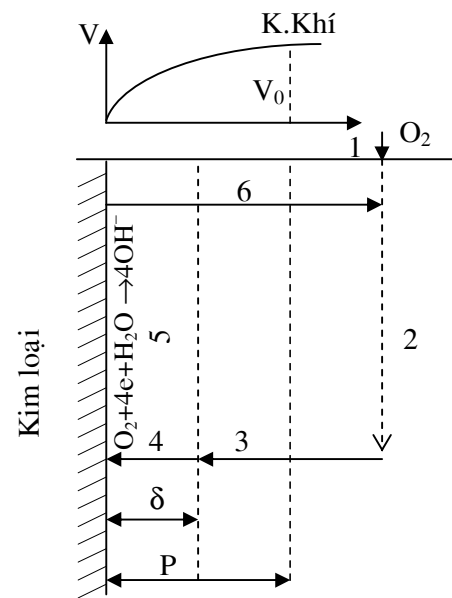


6. Khuếch tán ion OH^- từ bề mặt catot ra dung dịch.

Trong 6 giai đoạn thế giải 4 0,5 là chậm hơn cả. Do đó hai giai đoạn này 1 khống chế quá trình ăn mòn khử phân cực oxy.

Khi chất điện ly không chuyển động lớp khuếch tán δ lớn đến 1mm, giai đoạn chậm là giai đoạn khuếch tán.

Khi khuấy trộn mạnh lớp khuếch tán chỉ còn 0,02 ÷ 0,1mm tốc độ ăn mòn tăng lên.



Sơ đồ quá trình catot khử phân cực oxy

IV. CÁC NHÂN TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN QUÁ TRÌNH ĂN MÒN ĐIỆN HÓA :

1. Các nhân tố bên trong :

a) Độ bền nhiệt động của kim loại :

Kim loại bị ăn mòn điện hóa khi nó đóng vai trò điện cực anot trong nguyên tố Ganvame.

Về phương diện nhiệt động, quá trình ăn mòn có khả năng tự xảy ra khi biến thiên năng lượng tự do của nó $\Delta G < 0$ hoặc sức điện động của cặp nguyên tố ăn mòn $E_d > 0$. Điện thế điện cực phụ thuộc vào bản chất của kim loại đó.

Kim loại bị ăn mòn trong môi trường điện ly còn phụ thuộc vào tính chất của sản phẩm ăn mòn hoặc khả năng thụ động của nó trong môi trường đó.

b) Độ bền của kim loại phụ thuộc vào vị trí của nó trong bảng hệ thống tuần hoàn. Trong một phân nhóm độ bền tăng từ trên xuống dưới, tức tăng khối lượng nguyên tử.

Ví dụ:

IB	IIB	VIV
Cu	Zn	Fe
Ag	Cd	Rn
Au	Hg	Oz

c) Cấu tạo và tính chất của hợp kim

Hợp kim được dùng nhiều trong kỹ thuật. Độ bền của nó phụ thuộc vào thành phần và cấu trúc của nó, có hai loại hợp kim : Hợp kim 1 pha và hợp kim nhiều pha.

Hợp kim 1 pha là dung dịch rắn được sử dụng nhiều trong kỹ thuật ăn mòn.

Hợp kim nhiều pha được tạo thành do các kim loại ở các trạng thái kết tinh khác nhau. Quan điểm điện hóa hợp kim nhiều pha độ bền ăn mòn kém.

e) Trạng thái bề mặt kim loại :

Bề mặt kim loại đồng nhất, nhẵn bóng kim loại bền hơn.

Bề mặt không đồng nhất dễ bị ăn mòn hơn.

2. Các nhân tố bên ngoài :

a) Độ pH của dung dịch :

$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$	$\text{pH} < 7$	Môi trường axit
	$\text{pH} = 7$	Trung tính
	$\text{pH} > 7$	Kiềm

+ Ảnh hưởng trực tiếp trong trường hợp ion H^+ hoặc OH^- trực tiếp tham gia phản ứng điện cực làm thay đổi điện thế điện cực.

+ Ảnh hưởng gián tiếp : tạo màng sản phẩm thụ động làm giảm tốc độ ăn mòn hoặc hòa tan sản phẩm ăn mòn làm mất khả năng bảo vệ của màng.

b) Thành phần và nồng độ chất điện ly :

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

Các muối có tính oxi hóa có tác dụng tạo màng thụ động khi tăng nồng độ, tốc độ ăn mòn sẽ giảm. Nhưng nếu các muối oxi hóa có tác dụng khử phân cực tốc độ ăn mòn tăng khi tăng nồng độ.

Các muối thủy phân (Na_2CO_3) tạo môi trường kiềm làm thay đổi độ pH và ảnh hưởng đến tốc độ ăn mòn.

- Các muối hòa tan tác dụng với kim loại tạo sản phẩm ăn mòn khó hòa tan.

- Tốc độ ăn mòn còn phụ thuộc vào bản chất của cation và anion của dung dịch muốn hòa tan. Nếu sự hấp phụ của cation hoặc anion làm thay đổi cơ cấu của lớp điện tích kép gần điện tích điện cực kim loại do đó làm giảm tốc độ ăn mòn. Ngược lại phá hủy màng thụ động nó sẽ làm tăng tốc độ ăn mòn.

c) Nhiệt độ và áp suất môi trường :

Đa số trường hợp nhiệt độ gây ảnh hưởng đến tốc độ ăn mòn. Nhiệt độ cao tốc độ ăn mòn lớn. Tuy nhiên có một số trường hợp khi tăng tốc độ ăn mòn đến một giá trị nào đó tốc độ ăn mòn lại bị giảm.

Áp suất cũng ảnh hưởng đến tốc độ ăn mòn. Thay đổi áp suất làm thay đổi độ hòa tan khí trong dung dịch, thay đổi quá trình thủy phân và làm tăng ứng suất nội trong thiết bị dẫn đến tăng tốc độ ăn mòn.

d) Tốc độ di chuyển của dung dịch điện ly :

Ảnh hưởng của tốc độ di chuyển của dung dịch đến tốc độ ăn mòn rất phức tạp. Có loại khi tăng tốc độ của dịch tốc độ ăn mòn tăng nhưng sau đó

lại giảm hoặc ngược lại. Đối với môi trường có các anion hoạt động phá hủy màng thụ động khi tăng tốc độ di chuyển của dòng chảy tốc độ ăn mòn tăng lên.

g) Ảnh hưởng của dòng điện rò :

Dòng điện rò là dòng điện từ các nguồn khác nhau đi vào lòng đất. Quá trình ăn mòn chủ yếu do dòng 1 chiều sinh ra. Trong vùng dòng điện đi qua chia làm 3 vùng nhỏ :

Vùng catot là vùng dòng điện tản đi vào thiết bị hoặc dùng ống. Vùng này không bị ăn mòn.

Vùng trung hòa là vùng không có dòng điện đi vào kim loại không bị ăn mòn.

Vùng anot : dòng điện từ thiết bị đi ra đi vào đất để trở về nguồn, vùng này kim loại bị ăn mòn.

h) Ảnh hưởng của cấu tạo thiết bị :

Cấu tạo thiết bị không hợp lý có thể gây ra vùng ứng suất nên gây ăn mòn mạnh.

Kết cấu không hợp lý gây ứng dụng chất lỏng ăn mòn.

Kết cấu thiết bị hợp lý là một trong những biện pháp CAM hiệu quả.

V. XÁC ĐỊNH TỐC ĐỘ ĂN MÒN ĐIỆN HÓA THEO ĐIỀU KIỆN ĂN MÒN :

Phương pháp xác định tốc độ ăn mòn điện hóa theo biểu đồ còn gọi là phương pháp điện hóa :

Trị số khối lượng kim loại bị ăn mòn ở anot được xác định theo định luật Faraday.

$$\Delta m = \frac{A}{nF} q = \frac{A}{nF} IT \quad (3-15)$$

Trong đó :

- Δm - khối lượng kim loại bị ăn mòn (g)
- A - nguyên tử gam của kim loại (g)
- q - điện lượng chạy từ anot qua catot (culong)
- I - cường độ dòng điện ăn mòn (A)
- T - thời gian ăn mòn (s)

n - hóa trị của kim loại

F - hằng số Faraday

(F = 96.500)

Tốc độ ăn mòn điện hóa tính bằng khối lượng kim loại bị ăn mòn trên đơn vị diện tích trong một đơn vị thời gian, được xác định theo công thức :

$$K_m = \frac{m}{S_A T} = \frac{A}{nF} = \frac{I}{S_A} = \frac{A}{nF} i_A \quad (3-16)$$

Trong đó :

S_A - diện tích điện cực anot (m^2 , cm^2)

i_A - mật độ dòng anot (A/m^2 ; A/cm^2)

k_m : tốc độ ăn mòn kim loại ($g/m^2.s$; $g/cm^2.s$)

CHƯƠNG IV

PHƯƠNG PHÁP CHỐNG ĂN MÒN

I. PHƯƠNG PHÁP HỢP KIM HÓA :

1) Đưa vào hợp kim các cấu tử có khả năng tạo màng sản phẩm.

Ví dụ : Hợp kim Cu - Al ; Cu - Zn ...

2) Đưa vào kim loại các cấu tử làm giảm hoạt tính catot của hợp kim.

Ví dụ : làm tăng quá thế Hydro ăn mòn trong được Axít như hợp kim Manhe Mangan.

3) Đưa vào kim loại các cấu tử làm giảm hoạt tính anot.

Ví dụ : Cu - Au, N - Cu.

4) Tránh tạo liên hạt có hoạt tính anot.

5) San bằng giá trị điện thế của hạt và liên hạt.

II. PHƯƠNG PHÁP XỬ LÝ MÔI TRƯỜNG :

1. Giảm hàm lượng chất khử phân cực :

Ví dụ : Khử phân cực H^+ ta trung hòa môi trường bằng vôi sống.

2. Khử oxy hoặc khử ngậm khí trong nước bằng :

+ Tách nhiệt : t^0 cao oxy hòa tan giảm.

+ Trộn nước với các khí không chứa oxi.

+ Phương pháp hóa học cho vào nước chứa chất khử :



3. Dùng chất làm chậm ăn mòn :

Chất làm chậm (hay chất ức chế) là các chất khi cho lượng nhỏ chất làm chậm ăn mòn vào môi trường. Tốc độ ăn mòn kim loại hoặc hợp kim giảm đi rất nhanh.

Do cơ cấu tác dụng người ta chia ra :

Chất làm chậm anot

Chất làm chậm catot

Chất tạo màng

Chất làm chậm do tác dụng đồng thời của các loại trên.

Một số chất làm chậm ăn mòn chính dùng là :

- Chất làm chậm ăn mòn trong axit.

- Chất làm chậm ăn mòn trong nước và dung dịch muối.

- Chất làm chậm ăn mòn trong không khí.

III. PHƯƠNG PHÁP BAO PHỦ BẢO VỆ :

1. Bao phủ kim loại :

Bao phủ để chống ăn mòn cho kim loại nếu chia làm 2 loại :

a) Bao phủ catot : ngăn nó không cho kim loại nền tác dụng với môi trường. Kim loại phủ có điện thế dương hơn so với kim loại nền trong điều kiện môi trường cần bảo vệ.

b) Bao phủ anot : Kim loại phủ có điện thế âm hơn kim loại nền, khi lớp phủ bị phá hoại cục bộ kim loại nền vẫn không bị ăn mòn.

Để tạo lớp phủ ta sử dụng các phương pháp :

- Nhúng trong kim loại nóng chảy.
- Khuếch tán nhiệt.
- Phương pháp nhiệt cơ.
- Phương pháp mạ điện (1837)
- Phương pháp hóa học.
- Phương pháp tiếp xúc .
- Phương pháp phun kim loại.

2. Bao phủ bằng hợp chất hóa học :

Là phương pháp tạo lớp bề mặt kim loại thành hợp chất hóa học có tính bảo vệ cao nhờ dòng điện hoặc chất phản ứng.

a) Oxi hóa :

Người ta tạt oxi hóa bề mặt các chi tiết bằng thép nhôm ... để bảo vệ ăn mòn trong không khí. Có thể oxi hóa bằng hóa học hoặc oxi hóa bằng điện để tạo lớp màng oxit có khả năng bảo vệ.

b) Phot phát hóa :

Phot phát hóa là tạo nên bề mặt kim loại một lớp màng phot phát có khả năng bảo vệ.

c) Sunfua hóa :

Tạo nên bề mặt chi tiết một lớp màng sunfua ở nhiệt độ cao để bảo vệ các chi tiết bằng thép gang.

d) Nitrat hóa :

Tạo nên bề mặt kim loại lớp phủ bảo vệ có chức ion NO_2^- có tác dụng như chất làm chậm ăn mòn.

e) Nitơ hóa (thấm nitơ)

Thấm nitơ ở nhiệt độ $650 \div 750^{\circ}\text{C}$ trong bể chứa NH_3 ion Nitơ chiếm chỗ dư thừa trong mạng lưới tinh thể có tính chất bảo vệ ăn mòn kim loại.

3. Bao phủ bằng vật liệu phi kim :

a) Bao phủ bằng hợp chất hữu cơ :

+ Bao phủ bằng sơn phủ : là phương pháp cổ điển dùng để bảo vệ kim loại trong không khí, nước sông, nước biển v.v...

+ Bao phủ bằng vữa trát :

Một số vữa trát thường dùng :

- Vữa trát epoxy : nhựa Epoxy, chất độn, chất màu, chất hóa dung môi và chất đóng rắn.

- Vữa trát faolit : gồm Rezolfenol fomaldehyt, chất độn (bột graphít, amian), dung môi (rượu etylic)

- Lớp cao su.

+ Bao phủ bằng vật liệu cuộn.

Dùng lớp phủ dạng cuộn có thể làm lớp phủ độc lập, người ta dán lớp phủ dạng cuộn lên bề mặt kim loại cần bảo vệ.

+ Bao phủ lớp poplymer dạng tấm.

b) Bao phủ bằng hợp chất vô cơ :

+ Bao phủ bằng bê tông chịu axit.

+ Bao phủ vữa trát chịu axit.

+ Xây lót.

+ Bao phủ bằng lớp men.

IV. BẢO VỆ KIM LOẠI BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN HÓA :

1. Bảo vệ bằng protectơ :

Bảo vệ bằng Protectơ là nối kim loại cần bảo vệ với kim loại có điện thế âm hơn trong cùng môi trường ăn mòn. Kim loại có điện thế âm hơn gọi là protectơ.

Trong quá trình bảo vệ protectơ bị ăn mòn dần.

Để bảo vệ các kết cấu bằng thép trong nước biển người ta dùng protectơ là hợp kim Al - Zn hoặc hợp kim Manhe.

2. Bảo vệ catot bằng dòng điện bên ngoài :

Là phương pháp bảo vệ kim loại bằng dòng điện một chiều thực hiện bằng các mối kim loại cần bảo vệ với cực âm của nguồn (đóng vai trò catot)

còn cực dương nối với điện cực phụ (đóng vai trò anot) sẽ bị ăn mòn. Người ta hay dùng đường ống, đường ray hồng để làm cực phụ.

3. Bảo vệ anot bằng dòng điện ngoài :

Nếu quá trình thụ động xảy ra trên anot thì tốc độ ăn mòn giảm đi rất nhiều. Kim loại thụ động hóa điện thế điện cực sẽ chuyển về phía dương hơn.

Đối với một số kim loại dễ bị thụ động trong dung dịch có môi trường oxi hóa mạnh và không có các anion hoạt động khử thụ động ta có thể bảo vệ anot bằng dòng điện ngoài bằng phương pháp cực hóa anot kim loại cân bảo vệ. Nghĩa là nối kim loại vào cực dương của nguồn điện một chiều bên ngoài làm cho anot bị thụ động.

V. BẢO VỆ BẰNG CÁCH CẤU TẠO THIẾT BỊ HỢP LÝ :

Đặc điểm cấu tạo của thiết bị ảnh hưởng lớn đến quá trình ăn mòn cấu tạo thiết bị không hợp lý là nguyên nhân tạo ra những vùng hoạt động của kim loại làm tăng tốc độ ăn mòn. Vì thế cấu tạo thiết bị hợp lý được coi như một biện pháp bảo vệ kim loại.

Vì vậy khi thiết kế cần lưu ý.

- Tránh tiếp xúc trực tiếp giữa các kim loại cùng nằm trong môi trường điện ly.

- Loại bỏ ứng suất, đặc biệt ứng suất cục bộ không cần thiết.

- Cấu tạo ống thoát không đọng môi trường ăn mòn.

- Tránh ăn mòn cục bộ do chất lỏng chảy dọc thành thiết bị.

- Giảm nhỏ đến mức tối thiểu các khe hẹp trong các mối nối các chi tiết nằm trong dung dịch chất điện ly.

- Tránh các góc chết gây nên tính không đồng nhất chất điện ly.

VI. TỔ HỢP CÁC PHƯƠNG PHÁP BẢO VỆ :

Trong thực tế người ta thường dùng tổ hợp các phương pháp bảo vệ làm sao cho hợp lý và kinh tế nhất.

Thông thường để bảo vệ kết cấu kim loại trong nước biển người ta thường kết hợp giữa phương pháp sơn phủ bảo vệ với bảo vệ bằng protectơ hoặc bảo vệ bằng dòng điện ngoài.

Phương pháp oxi hóa hoặc photphát hóa thường sử dụng làm lớp nền cho sơn phủ.

Người ta còn sử dụng phối hợp các vật liệu trong kết cấu bảo vệ để đạt được hiệu quả sử dụng hợp lý và kinh tế nhất.

LỊCH THI

Lớp TCHD32 Thứ 3 ngày 14 tháng 3
phòng V8.4 Từ 09giờ00 - 10 giờ00

THI LẠI

Thứ 5 ngày 23 tháng 3 phòng A 3.3
từ 7giờ 00- 8giờ00