



Chương 1. Phần mở đầu

Trịnh Xuân Sến

Ăn mòn và bảo vệ kim loại. NXB Đại học quốc gia Hà Nội 2006.

Từ khoá: Ăn mòn kim loại, Phản ứng ăn mòn, Faraday, Pin điện hóa, Bình điện phân.

Tài liệu trong Thư viện điện tử ĐH Khoa học Tự nhiên có thể được sử dụng cho mục đích học tập và nghiên cứu cá nhân. Nghiêm cấm mọi hình thức sao chép, in ấn phục vụ các mục đích khác nếu không được sự chấp thuận của nhà xuất bản và tác giả.

Mục lục

Chương 1	Phần mở đầu	2
1.1	Định nghĩa về sự ăn mòn kim loại.....	2
1.2	Tầm quan trọng về mặt kinh tế của vấn đề ăn mòn kim loại.....	3
1.3	Những khái niệm cơ bản.....	3
1.3.1	Các phản ứng ăn mòn kim loại.....	3
1.3.2	Định luật Faraday.....	5
1.3.3	Pin điện hóa và bình điện phân.....	5

Chương 1

Phần mở đầu

1.1 Định nghĩa về sự ăn mòn kim loại

Cụm từ “ăn mòn” được dịch ra từ chữ “corrosion”, nó xuất phát từ từ ngữ latin “corrodere” có nghĩa là “gặm nhấm” hoặc “phá huỷ”. Về nghĩa rộng sự ăn mòn được dùng để chỉ cho sự phá huỷ vật liệu trong đó bao gồm kim loại và các vật liệu phi kim loại khi có sự tương tác hoá học hoặc vật lý giữa chúng với môi trường ăn mòn gây ra. Có thể đơn cử một số hiện tượng ăn mòn sau:

- Sự chuyển hoá thép thành gỉ thép khi thép tiếp xúc với không khí ẩm.
- Sự rạn nứt của đồng thau, kim loại đồng khi tiếp xúc với môi trường amoniac.
- Sự lão hoá của các vật liệu polyme do tác dụng của tia cực tím, do tác dụng của dung môi, của nhiệt độ v.v...
- Sự ăn mòn thủy tinh do môi trường kiềm gây ra v.v...

Ở đây chúng ta chỉ quan tâm đến *vấn đề ăn mòn kim loại*, vì kim loại là vật liệu được sử dụng phổ biến nhất trong các ngành công nghiệp, nó có một số ưu điểm hơn hẳn các vật liệu khác:

- độ dẫn nhiệt, dẫn điện cao;
- độ bền cơ học cao, độ co giãn, độ kháng kéo cao;
- độ bền nhiệt cao.

và đặc biệt từ nó dễ dàng chế tạo ra các thiết bị, máy móc v.v... Do những tính ưu việt vốn có của kim loại cho nên kim loại đã xâm nhập vào hầu hết các ngành công nghiệp được dùng để chế tạo các thiết bị, các cấu kiện, máy móc trong các ngành sau đây: cơ khí chế tạo máy; công nghiệp năng lượng - các nhà máy nhiệt điện; nhà máy điện nguyên tử; công nghiệp quốc phòng - chế tạo vũ khí; công nghiệp hàng không - chế tạo máy bay; giao thông vận tải - chế tạo các phương tiện giao thông: tàu biển, ô tô, xe hoả, cầu cống v.v...; công nghiệp xây dựng: xây dựng nhà, đặc biệt nhà cao tầng tại các khu ven biển, các cầu cảng; và công nghiệp dầu khí - các thiết bị khai thác và chế biến dầu khí v.v...

Sự ăn mòn ở đây ngầm hiểu là ăn mòn kim loại do tác động hoá học hoặc vật lý của môi trường xâm thực làm suy giảm tính chất của vật liệu làm giảm chất lượng, giảm thời gian khai thác của các máy móc, thiết bị và cấu kiện, và đương nhiên gây ra tổn thất lớn đối với nền kinh tế của một quốc gia, đặc biệt đối với các nước có nền công nghiệp đang phát triển. Vậy việc nghiên cứu về ăn mòn và bảo vệ kim loại là một vấn đề rất có ý nghĩa về khoa học và thực tiễn.

Về định nghĩa ăn mòn kim loại có thể phát biểu ở nhiều dạng khác nhau. Xin đơn cử một số cách phát biểu sau đây:

Trên quan điểm nhìn nhận vấn đề ăn mòn kim loại là sự phá huỷ kim loại và gây ra thiệt hại thì: *sự ăn mòn kim loại là quá trình làm giảm chất lượng và tính chất của kim loại do sự tương tác của chúng với môi trường xâm thực gây ra.*

Song cũng cần phải lưu ý rằng do mục đích hoàn thiện sản phẩm thì đôi khi hiện tượng ăn mòn lại có tác dụng tích cực. Ví dụ sự oxi hoá nhôm để tạo ra bề mặt nhôm có lớp oxit nhôm bền vững chống lại sự ăn mòn tiếp theo của nhôm do môi trường gây ra, mặt khác còn làm tăng vẻ đẹp, trang trí cho sản phẩm. Việc xử lý bề mặt kim loại bằng phương pháp hoá học hoặc điện hoá để làm tăng độ bóng của sản phẩm, nó gắn liền với sự hoà tan bề mặt kim loại (đánh bóng các sản phẩm thép không gỉ, đánh bóng các vật mạ trước khi mạ điện v.v...). Trong điều kiện đó thì có thể dùng định nghĩa sau đây về sự ăn mòn kim loại:

Ăn mòn kim loại là một phản ứng không thuận nghịch xảy ra trên bề mặt giới hạn giữa vật liệu kim loại và môi trường xâm thực được gắn liền với sự mất mát hoặc tạo ra trên bề mặt kim loại một thành phần nào đó do môi trường cung cấp.

Nếu xem hiện tượng ăn mòn kim loại xảy ra theo cơ chế điện hoá thì sự ăn mòn kim loại có thể định nghĩa như sau:

Ăn mòn kim loại là một quá trình xảy ra phản ứng oxi hoá khử trên mặt giới hạn tiếp xúc giữa kim loại và môi trường chất điện li, nó gắn liền với sự chuyển kim loại thành ion kim loại đồng thời kèm theo sự khử một thành phần của môi trường và sinh ra một dòng điện.

1.2 Tầm quan trọng về mặt kinh tế của vấn đề ăn mòn kim loại

Vấn đề ăn mòn kim loại có liên quan đến hầu hết các ngành kinh tế. Người ta đã tính được rằng giá tiền chi phí cho lĩnh vực ăn mòn chiếm khoảng 4% tổng thu nhập quốc dân đối với những nước có nền công nghiệp phát triển.

Chi phí này tính cho các khoản sau:

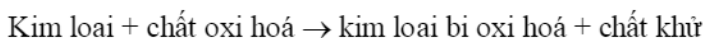
- Những mất mát trực tiếp: Tiền chi phí cho việc thay thế các vật liệu đã bị ăn mòn và những thiết bị xuống cấp do ăn mòn gây ra.
- Những tổn thất gián tiếp: Chi phí cho việc sửa chữa số lượng sản phẩm giảm chất lượng trong quá trình sản xuất hoặc bị mất mát do hiện tượng ăn mòn kim loại gây ra.
- Chi phí cho các biện pháp để phòng ngừa, các biện pháp để bảo vệ chống hiện tượng ăn mòn kim loại.

Thông thường, chi phí trực tiếp ít hơn rất nhiều so với chi phí gián tiếp. Vì vậy, việc nghiên cứu bảo dưỡng và bảo vệ chống ăn mòn, kéo dài thời gian sử dụng các thiết bị, máy móc, các cấu kiện, cầu cảng, tàu biển, các công trình ven biển... thường xuyên là một vấn đề rất có ý nghĩa về mặt khoa học kỹ thuật cũng như về mặt kinh tế.

1.3 Những khái niệm cơ bản

1.3.1 Các phản ứng ăn mòn kim loại

Ăn mòn kim loại là phản ứng oxi hoá khử bất thuận nghịch được xảy ra giữa kim loại và một chất oxi hoá có trong môi trường xâm thực. Sự oxi hoá kim loại gắn liền với sự khử chất oxi hoá. Có thể công thức hoá sự ăn mòn kim loại như sau:



Ví dụ:



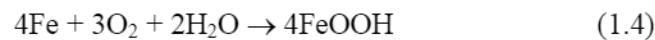
Trong môi trường dung dịch, axit HCl và muối FeCl₂ được kí hiệu là axit HCl_(l); FeCl_{2(l)} tồn tại dạng ion. Vậy có thể viết:



Trong trường hợp trên, chất oxi hoá là proton H⁺ bị xonvat hoá. Những sản phẩm của phản ứng là ion Fe²⁺ bị xonvat hoá và khí H₂. Các ion Cl⁻ không trực tiếp tham gia phản ứng, vậy (1.2) được viết ở dạng đơn giản:



Trong môi trường kiềm và trung tính, sự ăn mòn kim loại là phản ứng xảy ra giữa kim loại và oxi. Ví dụ trong không khí ẩm, sắt bị ăn mòn tạo ra gỉ sắt dạng FeOOH theo phản ứng:



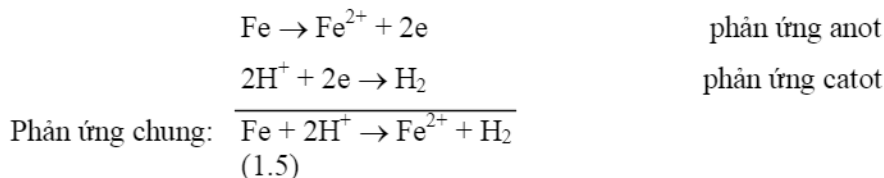
Đương nhiên trong môi trường axit nếu nồng độ oxi thấp thì sự ăn mòn kim loại chủ yếu gắn liền với phản ứng giải phóng khí hydro.

Trong điều kiện nhiệt độ thường và không khí ẩm xảy ra sự ăn mòn kim loại và được gọi là ăn mòn ẩm. Các chất oxi hoá trong môi trường ăn mòn là: những proton bị xonvat hoá hoặc là lượng oxi bị hoà tan vào môi trường ăn mòn. Ngoài ra còn có một số chất oxi hoá khác cũng gây ra sự ăn mòn kim loại, ví dụ:

- Các cation kim loại: Cu²⁺, Fe³⁺, Sn⁴⁺;
- Các anion: NO₂⁻, NO₃⁻, CrO₄²⁻, MnO₄⁻, OCl⁻;
- Các chất khí hoà tan vào môi trường ăn mòn: O₂, SO₂, Cl₂.

Ở nhiệt độ cao, sự ăn mòn kim loại xảy ra là do tác dụng hoá học giữa kim loại và các chất oxi hoá ở dạng khí và còn gọi là sự ăn mòn khô. Các chất khí có tác dụng phá hủy kim loại ở nhiệt độ cao: khí O₂, hơi nước, khí CO₂, khí SO₂ v.v...

Trong quá trình xảy ra sự ăn mòn kim loại, phản ứng oxi hoá khử luôn bao gồm hai phản ứng riêng biệt gọi là phản ứng riêng phần: phản ứng oxi hoá gọi là phản ứng riêng phần anot hay là phản ứng anot và phản ứng khử gọi là phản ứng catot. Từ phản ứng (1.3) có thể viết:



Trong quá trình xảy ra hiện tượng ăn mòn điện hoá luôn luôn xuất hiện phản ứng anot và phản ứng catot gắn liền với sự trao đổi electron của phản ứng oxi hoá. Dòng electron này được truyền từ anot sang catot và sinh ra dòng điện.

Về mặt điện hoá thì một phản ứng điện hoá xảy ra là sự biến đổi hoá học gắn liền với sự chuyển điện tích trên mặt giới hạn của hai pha tiếp xúc là chất dẫn điện loại một, dẫn điện electron và chất dẫn điện loại hai, dung dịch chất điện li. Một phản ứng điện hoá có thể bao gồm một hoặc nhiều phản ứng điện cực. Vậy phản ứng ăn mòn (1.3) cũng là một phản ứng điện hoá, trong đó nguyên tử sắt chuyển thành ion Fe²⁺ đi vào dung dịch kèm theo sự trao đổi

hai electron trên bề mặt kim loại với các proton H^+ trong dung dịch. Nó gồm hai phản ứng điện cực: sự oxi hoá sắt và sự khử các proton.

Theo định nghĩa trên thì tất cả các phản ứng ăn mòn dẫn đến sự oxi hoá kim loại (kim loại tiếp xúc với dung dịch chất điện li) đều là các phản ứng điện hoá.

1.3.2 Định luật Faraday

Theo định luật Faraday, khi có n_i mol của một chất i nào đó trong bình điện phân được tạo thành hay là mất đi thì tỷ lệ với một điện lượng Q đi qua mặt giới hạn của điện cực và dung dịch chất điện li.

$$Q = ZFn_i \quad (1.6)$$

trong đó: $F = 96493 \text{ C/mol}$; Z : số electron trao đổi.

Ví dụ: Theo phản ứng (1.3), sự hoà tan anot của sắt với $Z = 2$.

Nếu thực hiện phép vi phân phương trình (1.6) theo thời gian, ta nhận được biểu thức sau đây (dạng khác của định luật Faraday) được dùng rất phổ biến:

$$\frac{dQ}{dt} = ZF \frac{dn_i}{dt} = I \quad (1.7)$$

I : cường độ dòng điện (ampe - A)

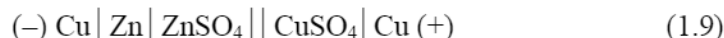
$$\text{hoặc} \quad \frac{dn_i}{dt} = \frac{I}{ZF} \quad (1.8)$$

$\frac{dn_i}{dt}$: tốc độ phản ứng (mol/s)

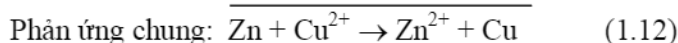
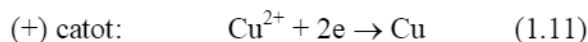
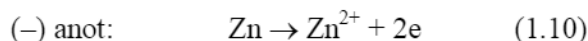
Vậy theo định luật Faraday thì tốc độ phản ứng tỷ lệ với cường độ dòng điện đi qua mặt giới hạn pha giữa điện cực và chất điện li.

1.3.3 Pin điện hóa và bình điện phân

– *Pin điện hoá:* Pin điện hoá là một hệ gồm hai điện cực có sự tiếp xúc giữa các dung dịch chất điện li và giữa chúng được nối với nhau bằng dây dẫn electron. Ví dụ pin Daniel - Jacobi:



Trong pin này, trên anot (-) kim loại kẽm bị oxi hoá thành ion Zn^{2+} :



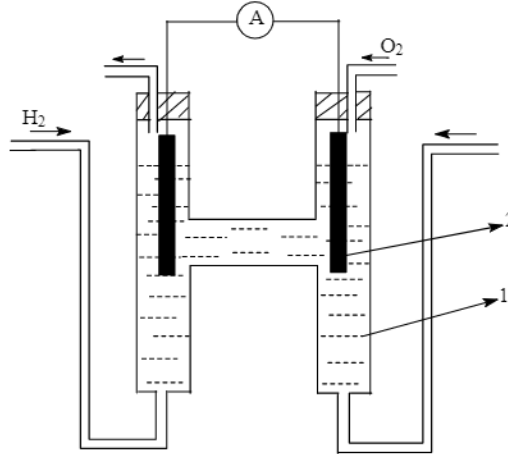
Khi mạch pin (1.9) khép kín thì sinh ra dòng điện do electron di chuyển từ anot đến catot. Trong pin (1.9) anot Zn có tham gia phản ứng chuyển kim loại Zn thành ion Zn^{2+} đi vào dung dịch.

Pin hydro và oxi (xem hình 1.1) được tạo thành hai điện cực hydro $\text{Pt}(\text{H}_2) | \text{H}^+$ và điện cực oxi $\text{Pt}(\text{O}_2) | \text{H}^+$.



Điện cực Pt là vật liệu trơ hoá học, không tham gia phản ứng.

Pin (1.13) được mô tả trên hình 1.1:



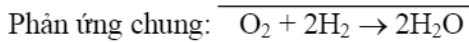
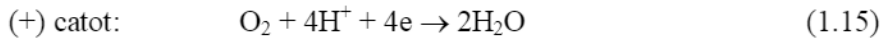
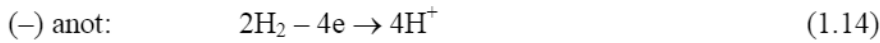
Hình 1.1

Pin hydro – oxi

1. Dung dịch axit H_3PO_4 hoặc H_2SO_4 ;

2. Các tấm Pt làm điện cực (tấm Pt có diện tích lớn để hấp phụ các khí H_2 và O_2)

Khi khép kín mạch pin hydro và oxi xảy ra các phản ứng:

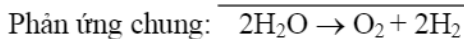
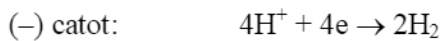
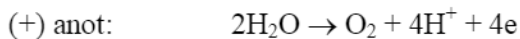


Vậy khi pin làm việc phản ứng hình thành nước từ khí hydro và oxi diễn ra một cách tự diễn biến đồng thời sinh ra dòng điện.

Cường độ dòng điện đi qua pin tỷ lệ trực tiếp với số mol khí H_2 và khí O_2 , phản ứng trên các điện cực với $Z = 4$ và $Z = 2$ ứng với oxi và hydro.

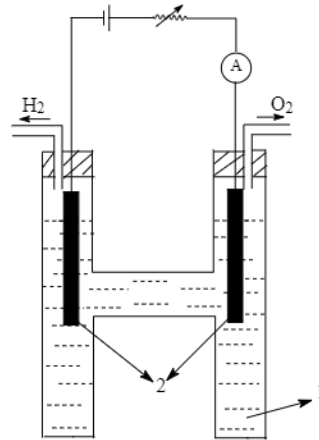
$$\text{Vậy:} \quad I = 4F \frac{dn_{\text{O}_2}}{dt} = 2F \frac{dn_{\text{H}_2}}{dt} \quad (1.16)$$

Từ pin điện (1.13) phân tử nước được tạo thành do sự kết hợp của các phân tử H_2 và O_2 . Song ngược lại, từ phân tử nước bằng con đường điện phân dung dịch axit H_3PO_4 hoặc H_2SO_4 với các điện cực trơ ta lại thu được các khí H_2 và O_2 (xem hình 1.2), ứng với các phản ứng điện cực.



Số mol khí O_2 và H_2 được tạo ra tỷ lệ với lượng điện từ bên ngoài đi qua bình điện phân. Quan hệ giữa chúng tuân theo định luật Faraday.

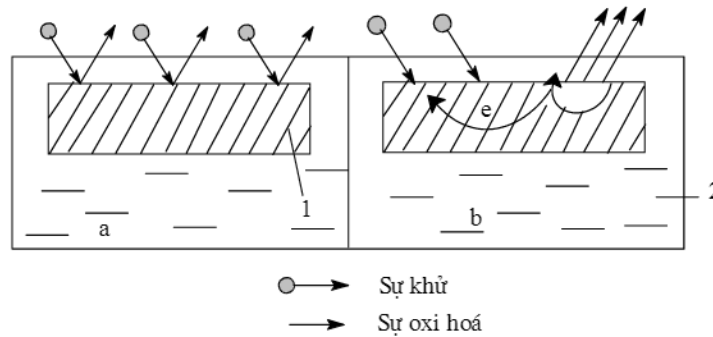
Cần phải lưu ý rằng: trong bình điện phân anot ứng với cực dương (+) còn trong pin điện thì anot ứng với cực âm (-). Trong hai trường hợp có sự ngược nhau, song cần phải nhớ rằng anot là nơi xảy ra của phản ứng oxi hoá, còn trên catot luôn luôn xảy ra phản ứng của sự khử.



Hình 1.2

Bình điện phân nước điều chế H_2 và O_2

1. Dung dịch axit H_3PO_4 hoặc H_2SO_4 ;
2. Cốt điện cực Pt; A. Đồng hồ ampe



Hình 1.3

Sự ăn mòn đồng đều (a) và ăn mòn định xứ (ăn mòn vùng) (b)

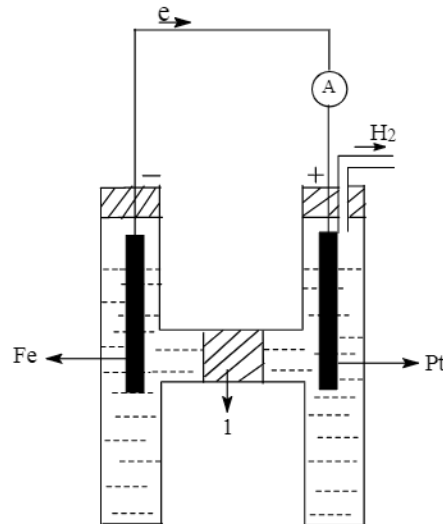
1. Kim loại ; 2. Môi trường ăn mòn

● → Sự khử → Sự oxi hoá

– *Ăn mòn định xứ* (local corrosion): Ăn mòn định xứ là sự phá huỷ kim loại tại một chỗ (hoặc là một vùng) nào đó trên bề mặt kim loại, tại đó là vùng anot (xem hình 1.3b).

Trong thực tế công nghiệp, ăn mòn định xứ xảy ra phổ biến hơn nhiều so với ăn mòn đồng đều.

Ăn mòn định xứ hoạt động như là một pin điện, ta có thể mô phỏng hiện tượng ăn mòn định xứ đối với kim loại sắt trong môi trường axit bằng cách tạo ra pin ăn mòn sau đây (xem hình 1.4):

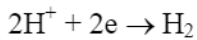


Hình 1.4

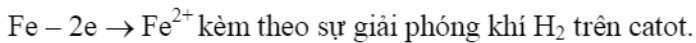
Pin ăn mòn Fe - Pt trong dung dịch axit

1. Dung dịch axit

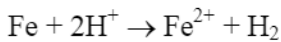
Sự ăn mòn định xứ (xem h.1.3b) có thể được mô phỏng như là một pin ăn mòn (xem h.1.4), trong đó vùng catot và anot được tách ra. Phản ứng catot trên hình 1.4 là sự giải phóng hydro trên điện cực platin:



Tại anot sắt bị ăn mòn và hoà tan thành ion chuyển vào dung dịch:



và phản ứng tổng cộng là:



Có thể nói rằng hoạt động ăn mòn phá huỷ kim loại do môi trường gây ra phụ thuộc vào rất nhiều yếu tố:

- Thành phần hóa học, vi cấu trúc của kim loại;
- Thành phần hóa học của môi trường;
- Các thông số vật lý - nhiệt độ; sự đối lưu; sự phát xạ v.v...
- Những tác động cơ học - sự va đập; ma sát; ứng lực v.v...

Vậy độ bền chống ăn mòn của kim loại không hoàn toàn phụ thuộc vào tính chất vốn có của kim loại mà chủ yếu phụ thuộc vào tính chất của mặt giới hạn kim loại - môi trường và tất nhiên là phụ thuộc vào thành phần hoá học, trạng thái cấu trúc cũng như tính chất điện hoá của mặt giới hạn pha. Vậy sự ăn mòn kim loại diễn ra rất phức tạp và đa dạng. Sau đây là một

số dạng ăn mòn điển hình thường gặp được phân loại dựa vào trạng thái bề mặt kim loại bị phá huỷ (xem hình 1.5).

a) *Ăn mòn đồng đều* (uniform corrosion): là sự mất đi một lượng ít hoặc nhiều vật liệu kim loại được phân bố một cách đồng đều trên mọi phần của bề mặt kim loại tiếp xúc với môi trường ăn mòn (ăn mòn kim loại do môi trường axit) (xem hình 1.5a)

b) *Ăn mòn Galvani* (galvanic corrosion): (pin ăn mòn) còn được gọi là ăn mòn lưỡng kim loại, nó xảy ra là do sự hình thành pin điện từ hai kim loại và không ngừng làm giảm độ bền kim loại (xem hình 1.5b).

c) *Ăn mòn hang hốc* (crevice corrosion): là do sự hoạt động của pin điện gồm hai điện cực được tạo ra tại hai vị trí trên kim loại tiếp nhận oxi với mức độ khác nhau. Tại các khe kim loại hoặc các chỗ kim loại bị che khuất do gấp khúc, tiếp nhận oxi trong khí quyển với lượng thấp hơn thì nó đóng vai trò là anot, tại đó kim loại bị hoà tan (xem hình 1.5c).

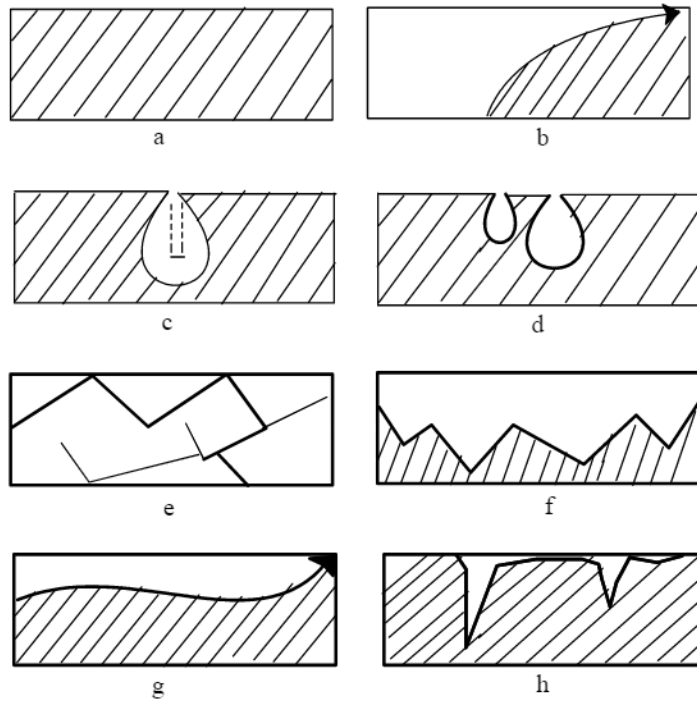
d) *Ăn mòn điểm* (pitting corrosion): Dạng ăn mòn này thường xảy ra trên bề mặt kim loại được bảo vệ bằng một lớp màng mỏng (Al_2O_3/Al) tiếp xúc với dung dịch chất điện li có mặt một số anion và chủ yếu là anion clo. Anion tác dụng lên màng mỏng tạo ra các lỗ nhỏ có kích thước cỡ vài chục micrô mét và làm mất tính bảo vệ của màng dẫn đến sự phá huỷ kim loại (xem hình 1.5d).

e) *Ăn mòn ven tinh thể* (intergranular corrosion): là sự phá huỷ kim loại có tính chọn lọc tại chỗ nối các hạt tinh thể, và là một pha được kết tinh lại do xử lý nhiệt tạo ra (xem hình 1.5e).

f) *Ăn mòn chọn lọc* (selective corrosion): là sự oxi hoá một thành phần của hợp kim và thường tạo ra một cấu trúc kim loại xốp (xem hình 1.5f).

g) *Ăn mòn mài mòn* (erosion corrosion): là sự ăn mòn kim loại gây ra do tác động cơ học vào bề mặt kim loại. Ví dụ sự ăn mòn xảy ra tại chỗ kim loại có dòng chất lỏng chảy qua rất nhanh (xem hình 1.5g).

h) *Ăn mòn ứng lực* (stress corrosion cracking): sự rạn nứt kim loại do tác động đồng thời của sự cường bức cơ học và xảy ra phản ứng điện hoá khi kim loại tiếp xúc với môi trường ăn mòn. Ví dụ sự rạn nứt của máy bay, sự rạn nứt của các nồi phản ứng hoá học làm việc ở áp suất cao v.v...

**Hình 1.5**

Các dạng ăn mòn thường gặp trong thực tế