

ThS. LÊ NGỌC TRUNG (CHỦ BIÊN)

*GIÁO TRÌNH*

**ĂN MÒN VÀ BẢO VỆ  
KIM LOẠI**

*Đà Nẵng, tháng 9 - 2005*

## 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 tế công nghiệp hiện nay. Thật vậy, mục đích của giáo trình này nhằm giới thiệu một cách khái quát về nguyên lí 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 sở 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 tháng 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

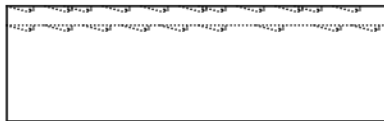
- Ăn mòn hoá học
- Ăn mòn điện hoá

##### 2.2. Theo điều kiện của quá trình ăn mòn

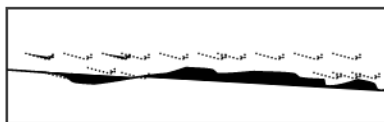
- Ăn mòn khí
- Ăn mòn khí quyển
- Ăn mòn trong chất điện giải
- Ăn mòn trong đất
- Ăn mòn do dòng điện ngoài
- Ăn mòn do tiếp xúc
- Ăn mòn do ứng suất
- Ăn mòn do vi sinh vật

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

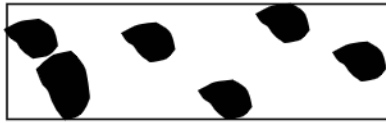
- Ăn mòn đều (thép carbon trong dung dịch axit sunphuric)



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



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



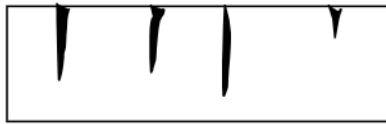
- Ăn mòn vết, tạo thành những vết dài trên bề mặt (đồng thau trong nước biển)



- Ăn mòn hố (ăn mòn trong đất)



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



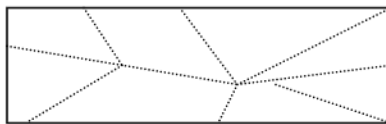
- Ăn mòn dưới bề mặt



- Ăn mòn giữa các tinh thể (thép crom ở 500°C ÷ 800°C)



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



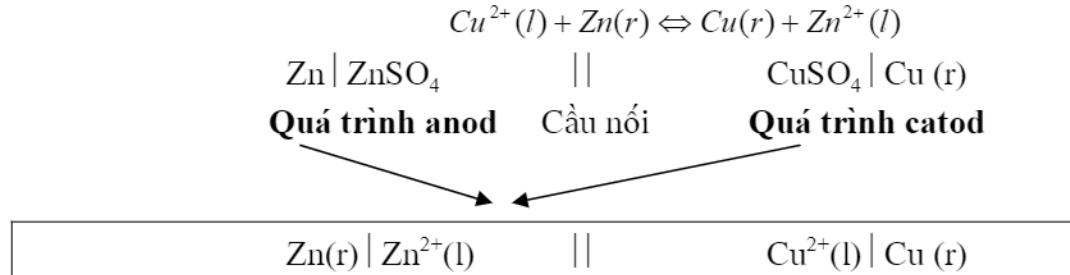
Hình 1.1

## CHƯƠNG 2 ĂN MÒN ĐIỆN HOÁ

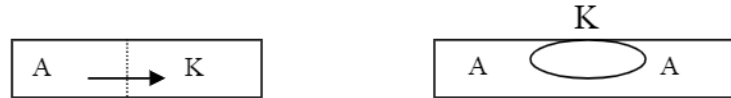
### I/ Khái niệm

#### 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:



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 kỹ 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:

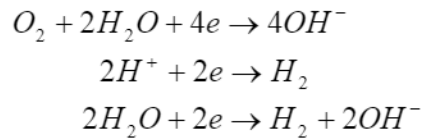


Kết quả của những phản ứng này là kim loại có khuynh hướng tích tụ điện tích âm hoặc dương. Sự tích tụ những điện tích này sẽ làm thay đổi điện thế của

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 nghĩa 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:



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:

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

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:

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

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<sup>2</sup>/ngày) và mật độ dòng I (ví dụ: mA/cm<sup>2</sup>).

## 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 Helmholtz, Gouy-Chapman và Gouy-Chapman-Stern.

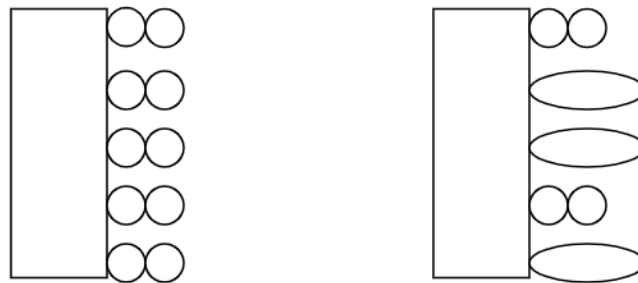
### 2.2. Nguyên nhân xuất hiện lớp điện tích kép:

- Chuyển điện tích từ pha này sang pha khác



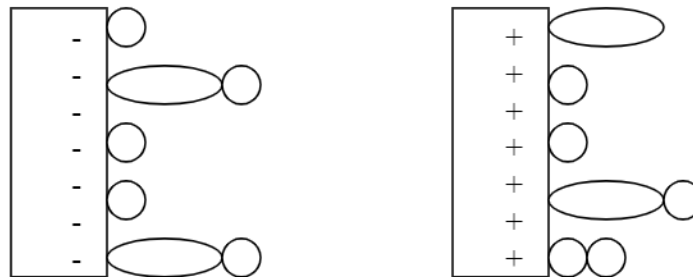
Hình 2.2.

- 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.

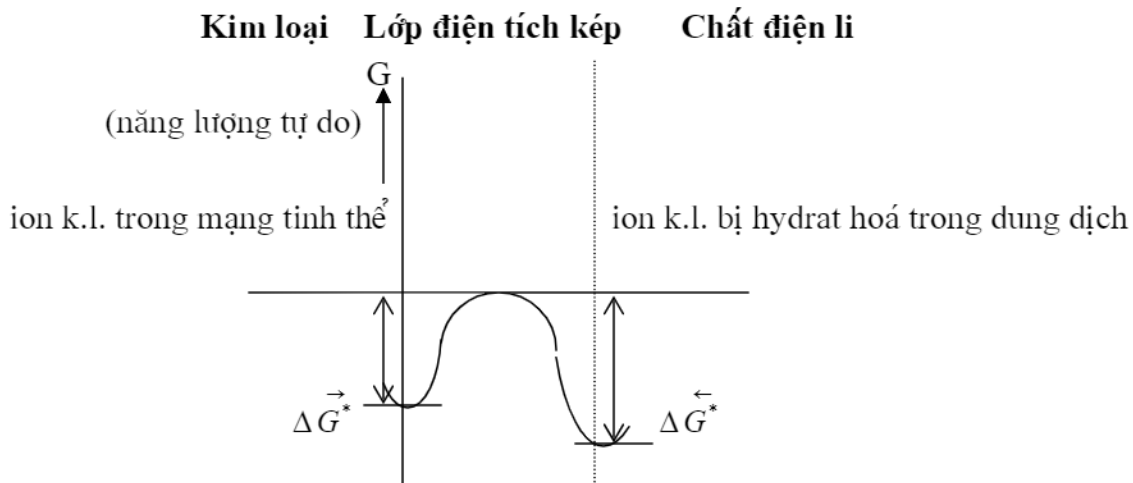
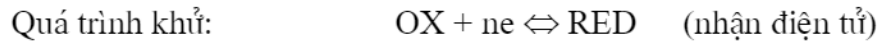
### 2.3. Các loại điện cực so sánh:

- Điện cực chuẩn hydro (Standard Hydrogen Electrode: SHE)  
Hay còn được gọi Normal Hydrogen Electrode: NHE
- Điện cực Calomel bão hoà (Saturated Calomel Electrode: 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:



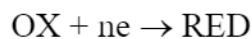
Hình 2.5

với  $\Delta G = -nFE$

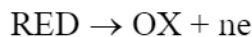
#### 3.2. Quá trình phân cực hoạt hoá ở trạng thái cân bằng:

Năng lượng hoạt động 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 ( $\Delta G_c^*$ ) đối với phản ứng catod:



hoặc năng lượng hoạt hoá hoá học ( $\Delta G_a^*$ ) đối với phản ứng anod:



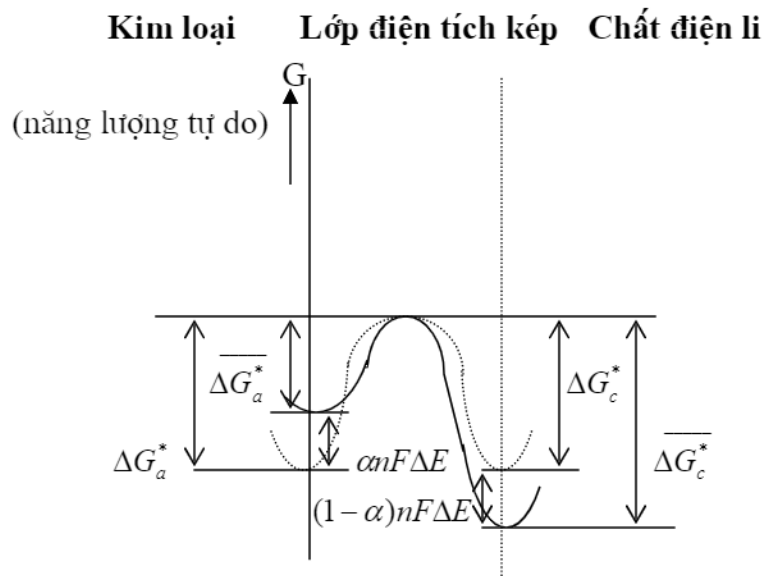
- Hiệu ứng điện trường trong lớp kép, yếu tố này sẽ làm tăng hay giảm năng lượng hoạt hoá để vượt qua hàng rào thế năng và nó bằng một đại lượng  $\alpha nF\Delta E$ .



$\alpha$ : 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  $\alpha$ , còn về phía dung dịch là  $(1-\alpha)$ ). Thông thường những phương trình được dùng trong động học ăn mòn thì  $\alpha = 0.5$ ).

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

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



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 tích.

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

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

$$i_a = n F f_a C_{RED} \exp\left[-\frac{\overline{\Delta G_a^*}}{RT}\right] \quad (3)$$

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

$$(-i_c) = n F f_c C_{OX} \exp\left[-\frac{\overline{\Delta G_c^*}}{RT}\right] \quad (4)$$

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

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

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

hay

$$i_a = nFf'_a C_{RED} \exp\left[\frac{\alpha nF\Delta E}{RT}\right] \quad (7)$$

$$(-i_c) = nFf'_c C_{OX} \exp\left\{-\frac{(1-\alpha)nF\Delta E}{RT}\right\} \quad (8)$$

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

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

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

Như vậy, ta có:

$$nFf'_a C_{RED} \exp\left[\frac{\alpha nF\Delta E^{cb}}{RT}\right] = nFf'_c C_{OX} \exp\left\{-\frac{(1-\alpha)nF\Delta E^{cb}}{RT}\right\} \quad (9)$$

$$\exp\left(\frac{nF}{RT} \Delta E^{cb}\right) = \frac{f'_c C_{OX}}{f'_a C_{RED}} \quad (10)$$

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

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

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

$$E^{cb} = \Delta E^{cb} + \chi = \left(\frac{RT}{nF} \ln \frac{f'_c}{f'_a} + \chi\right) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{OX}}{C_{RED}} \quad (13)$$

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

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

$\Rightarrow E^{cb} = E^0$  (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