

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΙΝΗΤΙΚΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΡΟΒΛΕΨΗ ΦΑΣΜΑΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗΣ ΕΜΠΕΔΗΣΗΣ ΚΑΙ ΒΟΛΤΑΜΕΤΡΙΑΣ ΠΑΘΗΤΙΚΟΠΟΙΗΜΕΝΟΥ ΚΑΙ ΕΠΙΚΑΛΥΜΜΕΝΟΥ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ

Δ. Κεφαλά*, Α. Καραντώνης

Εργαστήριο Φυσικοχημείας και Εφαρμοσμένης Ηλεκτροχημείας, Σχολή Χημικών Μηχανικών,
Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, Ελλάδα

(*kefdesp@gmail.com)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη επικαλυμμένου αλουμινίου με οργανικές επιστρώσεις, με στόχο την κατανόηση και την ερμηνεία των φαινομένων που συμβαίνουν κατά την υποβάθμισή τους και την κατάταξή τους ως προς την προστασία που αυτές παρέχουν ως προς τη διάβρωση.

Αρχικά, αναπτύχθηκαν μοντέλα ικανά να αναπαράγουν και να προβλέψουν τα πειραματικά αποτελέσματα της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης και της βολταμμετρίας. Η μοντελοποίηση των φασμάτων ηλεκτροχημικής εμπέδησης βασίστηκε σε ένα πιο πεπλεγμένο κινητικό μοντέλο καθώς η μέθοδος επιτρέπει την ανίχνευση των διαφόρων σταδίων με μεγαλύτερη ευκολία. Επομένως, θεωρήθηκε ότι το σύστημα του παθητικοποιημένου αλουμινίου αποτελείται από δύο διεπιφάνειες. Στη διεπιφάνεια του μετάλλου με το οξειδίό του, συμβαίνει η οξείδωση του μετάλλου, ενώ στη διεπιφάνεια οξειδίου/ηλεκτρολυτικού διαλύματος συμβαίνει η ενεργός διάλυση του οξειδίου, η προσρόφηση οξυγονούχων ειδών και ενσωμάτωσή τους στο στρώμα του οξειδίου. Η μοντελοποίηση των βολταμμετρικών καμπυλών έγινε θεωρώντας ότι η ενεργή ηλεκτροδιάλυση του αλουμινίου μπορεί να συμβεί σε περιοχές χαμηλής καλυπτικότητας από το παθητικό στρώμα, ενώ η οξειδοαναγωγική δράση που οδηγεί στη δημιουργία ή στην αναγωγή του παθητικού στρώματος συμβαίνει παρουσία νερού.

Στη συνέχεια, εφαρμόστηκε η μέθοδος της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης σε δοκίμια παθητικοποιημένου αλουμινίου, επικαλυμμένα με οργανικές επιστρώσεις εμβαπτισμένα σε υδατικό διάλυμα NaCl. Ειδικότερα, τα πειραματικά αποτελέσματα ανέδειξαν τις δράσεις που συμβαίνουν κατά την υποβάθμιση των δοκιμίων, όπως τη μείωση της αντίστασης του προστατευτικού στρώματος, την ανάπτυξη και διάρρηξη του παθητικού στρώματος και την ενεργό διάλυση του μετάλλου. Τέλος, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις βολταμμετρίας γραμμικής σάρωσης για την επαλήθευση του μοντέλου που αναπτύχθηκε.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ένας ευρύς ορισμός της έννοιας διάβρωση (corrosion) είναι η επερχόμενη υποβάθμιση της επιφανειακής κατάστασης των υλικών μετά από αντίδραση με το περιβάλλον. Πιο συγκεκριμένα, η διάβρωση των μετάλλων αποτελεί μία διεργασία ηλεκτροχημικής φύσης κατά την οποία το προσβαλλόμενο μέταλλο οξειδώνεται και ως εκ τούτου οδηγείται σε απώλεια μάζας. Η αντίδραση οξείδωσης είναι στην πραγματικότητα μια αντίδραση ανταλλαγής ιόντος (ion transfer, ITR), κατά την οποία άτομα του μετάλλου μεταφέρονται από το στερεό υλικό στο διαβρωτικό περιβάλλον υπό τη μορφή ιόντων. Η αντίδραση οξείδωσης ονομάζεται και ανοδική αντίδραση, ενώ, ταυτόχρονα, απαιτείται μία αντίδραση αναγωγής, ή καθοδική αντίδραση, για την κατανάλωση των παραγόμενων ηλεκτρονίων.

Η συμπεριφορά ενός μετάλλου κατά την εμβάπτιση του σε ένα διάλυμα μπορεί να χαρακτηριστεί ως αδρανής, επομένως δεν αντιδρά με το περιβάλλον, ως ενεργητική ή δραστική, οπότε το μέταλλο υφίσταται διάβρωση ή ως παθητική συμπεριφορά, κατά την οποία το μέταλλο αντιδρά αρχικά με το διάλυμα, άλλα πολύ σύντομα παθητικοποιείται, σχηματίζεται δηλαδή στην επιφάνεια του ένα προστατευτικό στρώμα το οποίο εμποδίζει την περαιτέρω εξέλιξη του φαινομένου, μειώνοντας δραστικά την ταχύτητα διάβρωσης. Ο λόγος που το προς μελέτη

μέταλλο υπερέχει των υπολοίπων είναι η παθητικοποίηση του αλουμινίου, δηλαδή στην δημιουργία ενός συνεχούς, λεπτού παθητικού στρώματος οξειδίου του αλουμινίου στην επιφάνεια του μετάλλου που βρίσκεται σε επαφή με το διαβρωτικό περιβάλλον. Ως ενίσχυση της αντιδιαβρωτικής συμπεριφοράς, χρησιμοποιούνται συχνά επικαλύψεις πολυμερικής φύσης όπως αυτές που αξιολογούνται στα πλαίσια της παρούσας μελέτης.

ΣΤΟΧΟΙ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Κατά την παρούσα μελέτη, στόχος ήταν η κατανόηση των φαινομένων υποβάθμισης επικαλυμμένων δοκιμίων με οργανικές επιστρώσεις αλουμινίου, η πρόβλεψη συμπεριφοράς αντίστοιχων συστημάτων και η αξιολόγηση των δοκιμίων ως προς την προστασία που αυτές παρέχουν ως προς τη διάβρωση. Ειδικότερα, τα δοκίμια αποτελούνται από κράμα αλουμινίου επικαλυμμένο με οργανικές επιστρώσεις. Για την επίτευξη των παραπάνω στόχων, χρησιμοποιήθηκαν η μέθοδος της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS) και η τεχνική της βολταμμετρίας γραμμικής σάρωσης (LSV), ενώ παράλληλα, αναπτύχθηκαν τα κατάλληλα μοντέλα για την κατανόηση των φαινομένων που συμβαίνουν στο μελετώμενο σύστημα και την ερμηνεία των πειραματικών αποτελεσμάτων.

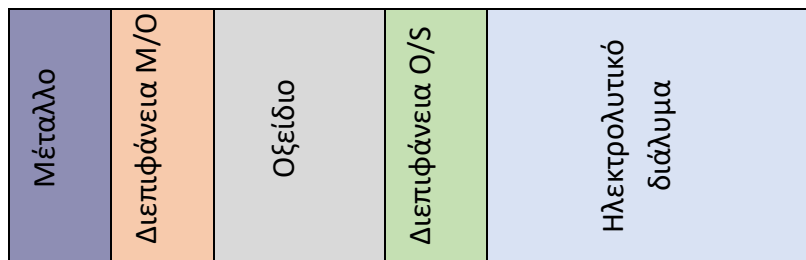
Κατά την τεχνική της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS), μετράται η εμπέδηση ηλεκτροχημικών συστημάτων και η εξάρτηση αυτής από τη συχνότητα. Πρακτικά, καταγράφεται, κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας, η απόκριση του προς μελέτη συστήματος όταν σε αυτό εφαρμόζεται ένα περιοδικό σήμα δυναμικού, μικρού πλάτους. Ως εμπέδηση ορίζεται ο λόγος της τάσης προς την ένταση ηλεκτρικού ρεύματος για μία συγκεκριμένη συχνότητα εναλλασσόμενου ρεύματος. Η εμπέδηση αναπαρίσταται ως μιγαδικός αριθμός, ο οποίος στην καρτεσιανή μορφή του, το πραγματικό μέρος αντιστοιχεί στην ωμική συνιστώσα της αντίστασης ενώ το φανταστικό μέρος αντιστοιχεί στην επαγωγική ή στην χωρητική συνιστώσα της αντίστασης. Μία ηλεκτροχημική διεπιφάνεια συμπεριφέρεται ως ένας πυκνωτής με διαρροή. Επιβάλλοντας διαταραχή δυναμικού και σαρώνοντας τη συχνότητα της διαταραχής, μπορεί να προσδιοριστούν οι τιμές των αντιστάσεων του διαλύματος και της πόλωσης μιας επιφάνειας ή διεπιφάνειας, λόγω των δράσεων που πραγματοποιούνται σε αυτήν ^[1-3].

Κατά τη μέθοδο της βολταμμετρίας γραμμικής σάρωσης (LSV), παρατηρείται η απόκριση του δοκιμίου, μέσω της καταγραφής του ρεύματος, όταν σε αυτό εφαρμόζεται δυναμικό, E , ανοδικότερο ή καθοδικότερο του δυναμικού διάβρωσης, E_{corr} . Όταν εφαρμόζεται δυναμικό καθοδικότερο του E_{corr} , μελετώνται οι καθοδικές δράσεις που τυχόν συμβαίνουν στο προς μελέτη σύστημα, ενώ όταν εφαρμόζεται δυναμικό ανοδικότερο του E_{corr} μελετώνται, αντίστοιχα, οι ανοδικές δράσεις. Με στόχο την παρατήρηση όλων των δράσεων, η πορεία της σάρωσης ξεκινά από δυναμικό καθοδικότερο του δυναμικού διάβρωσης και συνεχίζεται προς ανοδικότερα δυναμικά (forward σάρωση), ενώ στη συνέχεια ακολουθείται η αντίστροφη πορεία (backward σάρωση) ^[4].

ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΜΕΤΑΛΛΟΥ/ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ

Προκειμένου να ερμηνεύσουμε τα πειραματικά αποτελέσματα της EIS για την παραμονή κάθε δοκιμίου στο διαβρωτικό μέσο, θεωρείται ότι τα δοκίμια απαρτίζονται από ένα μεταλλικό υπόστρωμα κράματος αλουμινίου, ένα εγγενώς σχηματισμένο στρώμα οξειδίου του αλουμινίου και μία οργανική επίστρωση. Το δοκίμιο είναι εμβαπτισμένο σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα NaCl, το οποίο έχει το ρόλο του διαβρωτικού περιβάλλοντος. Επομένως, το μελετώμενο κελί αποτελείται από τρία ηλεκτρόδια: το προς εξέταση δείγμα, ως ηλεκτρόδιο εργασίας, το βοηθητικό ηλεκτρόδιο και ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς. Στους πρώτους χρόνους εμβάπτισης, το ηλεκτρολυτικό διάλυμα έρχεται σε επαφή με την οργανική επίστρωση, η οποία είναι ανέπαφη και συμπεριφέρεται ως σχεδόν ιδανικός πυκνωτής με χωρητικότητα, C_{Coat} , και αντίσταση με τιμή άνω των ορίων της μεθόδου. Σε επόμενο χρόνο, το δοκίμιο προσβάλλεται χημικά από τα ανιόντα

χλωρίου, τα οποία δημιουργούν αγώγιμους πόρους στην επικάλυψη και αυτή ενυδατώνεται. Με το σχηματισμό όλο και περισσότερων πόρων αναμένεται αύξηση της αγωγιμότητας της οργανικής επίστρωσης και της χωρητικότητας του επιστρώματος, με αποτέλεσμα, η αντίσταση του οργανικού επιστρώματος, R_{Coat} , και καθίσταται πλέον μετρήσιμη. Σε ακόμα μεγαλύτερους χρόνους, όταν η οργανική επίστρωση έχει υποβαθμιστεί σε μεγάλο βαθμό, αναμένεται η ανίχνευση δύο ακόμα διεπιφανειών, αυτής του ηλεκτρολυτικού διαλύματος με το οξείδιο (O/S), και αυτής του οξειδίου με το μεταλλικό υπόστρωμα (M/O), η οποία όπως και κάθε διεπιφάνεια απαρτίζεται από φαρανταϊκά, R_{MO} , και χωρητικά χαρακτηριστικά, C_{MO} , καθώς και ο εντοπισμός του στρώματος του οξειδίου, το οποίο δρα ως διηλεκτρικό υλικό με αντίσταση, R_f , και χωρητικότητα, C_f . Αρχικά, για λόγους ευκολίας της ανάλυσης, αγνοείται η οργανική επίστρωση, με αποτέλεσμα το δοκίμιο του παθητικοποιημένου αλουμινίου να έχει τη δομή που απεικονίζεται στο Σχήμα 1.



Σχήμα 1. Σχηματική απεικόνιση παθητικοποιημένου αλουμινίου

Σε κάθε μία από τις διεπιφάνειες που αναφέρθηκαν λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις ITR, οι οποίες συνοψίζονται στον Πίνακα 1, όπου k , οι κινητικές σταθερές των αντίστοιχων αντιδράσεων:

Πίνακας 1. Αντιδράσεις που συμβαίνουν στο ηλεκτρολυτικό κελί

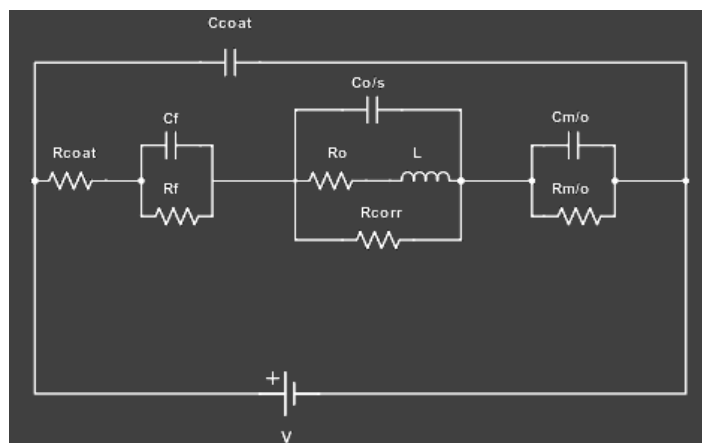
| Διεπιφάνεια | Αντιδράσεις | Κινητικές Σταθερές |
|-------------|--|--------------------|
| M/O | $Al^{+3}(m) \rightarrow Al^{+3}(ox)$ | k_1 |
| | $Al^{3+}(ox) \rightarrow Al^{3+}(sol)$ | k_2 |
| O/S | $H_2O \leftrightarrow O_{ads}^{2-} + 2H^+$ | k_3 και k_{-3} |
| | $O_{ads}^{2-} \rightarrow O^{2-}(ox)$ | k_4 |

Συνοπολογίζοντας τις επιμέρους αγωγιμότητες των παραπάνω επιφανειών και διεπιφανειών, προκύπτει η ολική αγωγιμότητα του δοκιμίου ως εξής:

$$\frac{1}{Y_{tot}} = \frac{1}{Y_f} + \frac{1}{Y_{O/S}} + \frac{1}{Y_{M/O}} = \frac{1}{R_f} + j\omega C_f + \frac{1}{R_{corr}} + \frac{A}{B+j\omega D} + j\omega C_{OS} + \frac{1}{R_{MO}} + j\omega C_{MO} \quad (1)$$

όπου $\frac{1}{R_{corr}} = F[3k_2b_2(1 - \theta_0 - \theta_A) + 2k_4b_4\theta_0]a$, $A = F(3k_2 - 2k_4)k_4b_4\theta_0a$, $B = k_3 + k_4 + k_{-3}\beta[H^+]^2$, $D = \beta$, με β , τον μέγιστο αριθμό επιφανειακών θέσεων που μπορούν να καλυφθούν με προσροφημένο οξυγόνο ανά μονάδα επιφάνειας του δοκιμίου, θ_A , την κάλυψη της επιφάνειας του δοκιμίου με προσροφημένα Cl^- , F , τη σταθερά Faraday, $k_2 = \bar{k}_2 e^{\frac{aE}{b_2}}$ και $k_4 = \bar{k}_4 e^{\frac{aE}{b_4}}$, b_2 , b_4 τις σταθερές Tafel και a το ποσοστό του δυναμικού του ηλεκτροδίου που αντιστοιχεί στην διεπιφάνεια O/S.

Αν συνοπολογίσουμε και τα χαρακτηριστικά της οργανικής επίστρωσης, το ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα θα είναι όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.



Σχήμα 2. Ισοδύναμο κύκλωμα του μοντέλου για δοκίμιο επικαλυμμένου αλουμινίου

Αντίστοιχα, προκειμένου να διαπιστωθεί αν η παραπάνω ποιοτική ερμηνεία των φασμάτων εμπέδησης ισχύει, αναπτύσσεται ένα μοντέλο για την πρόβλεψη και την ερμηνεία των μετρήσεων βολταμετρίας γραμμικής σάρωσης. Για το μοντέλο αυτό, θεωρείται ότι στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου του αλουμινίου συμβαίνουν οι χημικές αντιδράσεις, με τις αντίστοιχες εξισώσεις που τις περιγράφουν, όπως αυτές απεικονίζονται στον Πίνακα 2.

Πίνακας 2. Ηλεκτροχημικές και χημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και οι αντίστοιχες εξισώσεις που τις διέπουν

| Αντιδράσεις | Εξισώσεις |
|--|---|
| $Al(s) \rightarrow Al^{+3}(aq) + 3e^{-}$ | $i_1 = i_1^0(1 - \theta)e^{\frac{E-E_{eq1}}{b_1}}$ |
| $Al(s) \leftrightarrow Al^{+3}(ox) + 3e^{-}$ | $i_2 = i_2^0[(1 - \theta)e^{\frac{E-E_{eq2}}{b_{a2}}} - \theta e^{\frac{E-E_{eq2}}{b_{c2}}}]$ |
| $2H_2O + 2e^{-} \rightarrow H_2 + 2OH^{-}$ | $i_3 = -i_3^0(1 - \theta)e^{\frac{E-E_{eq3}}{b_3}}$ |
| | $r_4 = k(E)\theta$ |
| | $k = k_4 \frac{1}{1 + e^{-p(E-E_p)}}$ |
| $Al_2O_3 + Cl^{-} \leftrightarrow P$ | $S_{max} \frac{d\theta}{dt} = \frac{i_2}{F} - r_4$ |
| | Κινητική ανάπτυξης οξειδίου |

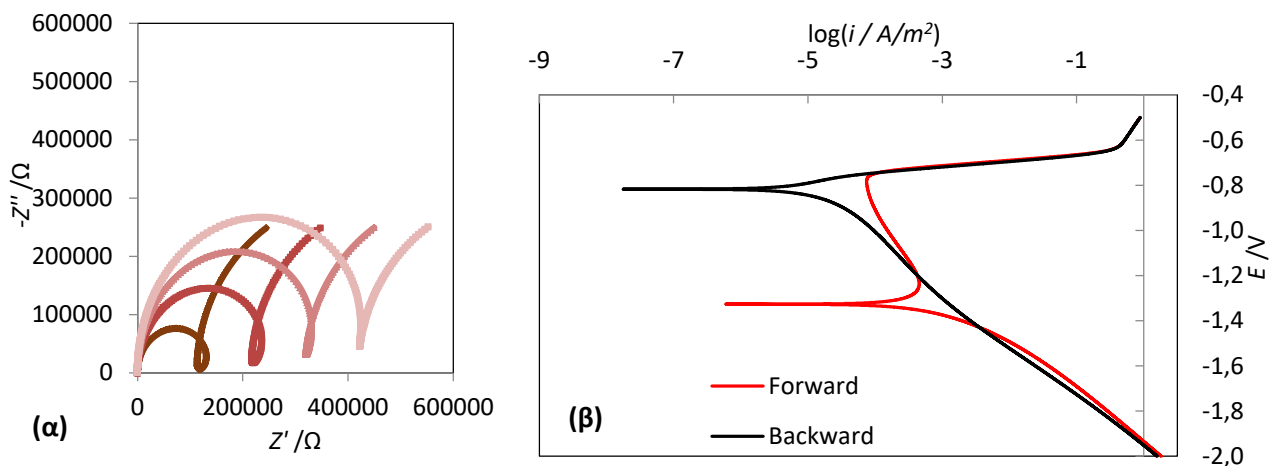
Για την κατανόηση των εξισώσεων του παραπάνω πίνακα αναφέρονται τα εξής: P ένα διαλυτό είδος, θ το ποσοστό καλυμμένης επιφάνειας του μετάλλου από το οξείδιο, i_k^0 οι αντίστοιχες πυκνότητες ρεύματος ανταλλαγής, b_k οι αντίστοιχοι εκθέτες Tafel και E_{eqk} τα αντίστοιχα δυναμικά ισορροπίας, E_p το δυναμικό σημειακής προσβολής (pitting potential) του οξειδίου του αλουμινίου και S_{max} , η μέγιστη επιφάνεια του μετάλλου που μπορεί να καλυφθεί με οξείδιο [2, 5].

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Βάσει του μοντέλου παθητικοποιημένου μετάλλου/ηλεκτρολυτικού διαλύματος γίνεται προσομοίωση του διαγράμματος της εμπέδησης και η επίδραση της διακύμανσης των σταθερών των αντιδράσεων σε αυτό, όπως αναπαρίσταται στο Σχ. 3 (α). Αντίστοιχα, στο Σχ. 3 (β), αναπαρίσταται, το αποτέλεσμα της προσομοίωσης του κινητικού μοντέλου των ποτενοδυναμικών καμπυλών γραμμικής σάρωσης. Όπως αναμένεται από το μοντέλο, το διάγραμμα Nyquist αποτελείται από δύο στοιχεία με χωρητικές ιδιότητες και ένα επαγωγικό στοιχείο. Κάθε διεπιφάνεια αναπαρίσταται ως ένα χωρητικό ημικύκλιο, ενώ κάθε επαγωγικό στοιχείο συνήθως εμφανίζεται με τη μορφή ενός αντίθετου ημικυκλίου (loop). Επομένως, το διάγραμμα Nyquist του δοκιμίου διαθέτει, σε υψηλές συχνότητες, ένα ημικύκλιο, το οποίο αντιστοιχεί στη διεπιφάνεια O/S, σε ενδιάμεσες συχνότητες, ένα αντίθετο ημικύκλιο που υποδεικνύει την προσρόφηση του στρώματος του οξειδίου και τέλος, ένα ημικύκλιο που

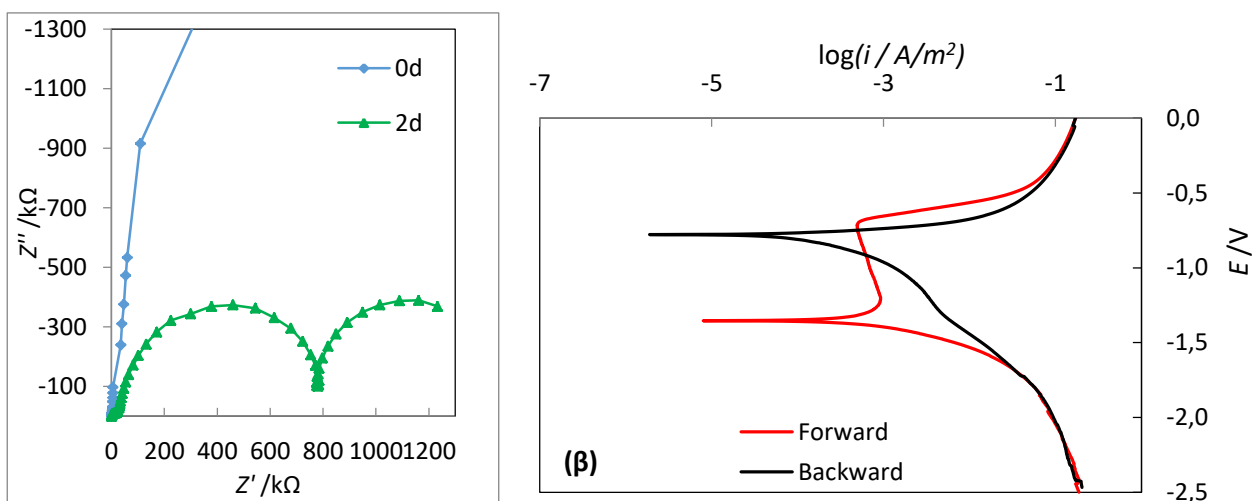
αντιστοιχεί στα χωρητικά χαρακτηριστικά της διεπιφάνειας Μ/Ο. Ανάλογα τις τιμές των κινητικών σταθερών των αντιδράσεων που συμβαίνουν στις διεπιφάνειες, καθώς και του πάχους του οξειδίου του αλουμινίου, η μορφή του διαγράμματος αλλάζει. Ενδεικτικά, παρουσιάζεται η επίδραση της αύξησης της k_2 (σταθερά της αντίδρασης ενεργούς διάλυσης του μετάλλου) από τα δεξιά προς τα αριστερά στη μορφή του διαγράμματος.

Στο Σχ.3 (β), οι καμπύλες παρουσιάζουν δύο δυναμικά ανοιχτού κυκλώματος, το πρώτο παρουσιάζεται κατά τη forward σάρωση και έχει τιμή περίπου ίση με $-1,4$ V, ενώ το δεύτερο παρουσιάζεται κατά τη backward σάρωση και έχει τιμή περίπου ίση με $-0,7$ V. Κατά τη forward σάρωση, έχοντας πολώσει σε δυναμικό ίσο με $-2,0$ V, έχει αναχθεί σχεδόν όλο το οξύδιο του αλουμινίου. Επομένως, η μόνη αναγωγική αντίδραση που συμβαίνει είναι η αντίδραση αναγωγής του υδρογόνου και το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος της σάρωσης αυτής, το οποίο είναι περίπου ίσο με $-1,4$ V, αντιστοιχεί στο ακάλυπτο από οξύδιο, αλουμίνιο. Όσον αφορά την backward σάρωση, σε δυναμικό καθοδικότερο του $-0,6$ V, σχηματίζεται σχεδόν ακαριαία παθητικό στρώμα οξειδίου του αλουμινίου. Έτσι, το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος αυτής της σάρωσης, το οποίο είναι περίπου ίσο με $-0,7$ V, αντιστοιχεί στο παθητικοποιημένο αλουμίνιο.



Σχήμα 3. (α) Εξάρτηση διαγράμματος Nyquist από την τιμή της k_2 (β) Διάγραμμα του εφαρμοζόμενου δυναμικού, E , ως προς τον λογάριθμο της έντασης του ρεύματος, $\log I$

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις EIS καθώς και μετρήσεις βολταμετρίας γραμμικής σάρωσης σε ανέπαφα δοκίμια επικαλυμμένου αλουμινίου εμβαπτισμένου σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα NaCl, 3,5%, οι οποίες φαίνονται στο Σχ.4.



Σχήμα 4. (α) Διαγράμματα Nyquist για δοκίμιο επικαλυμμένου αλουμινίου σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα NaCl 3,5% (β) Διάγραμμα πόλωσης δοκίμιου αλουμινίου με ταχύτητα σάρωσης 50 mV/s, σε εύρος δυναμικών από $-2,4$ V έως $0,2$ V

Από τις πειραματικές μετρήσεις εμπέδησης (Σχ. 4α), διαπιστώνεται ότι τα δοκίμια ακολουθούν το μοντέλο επικαλυμμένου μετάλλου/ηλεκτρολυτικού διαλύματος. Επομένως, θεωρείται ότι, για μικρούς χρόνους εμπάπτισης, η χωρητικότητα που καταγράφεται αντιστοιχεί στην χωρητικότητα της οργανικής επίστρωσης, C_{Coat} , και η αντίσταση, αντιστοιχεί στην αντίσταση των αγώγιμων πόρων, R_{Coat} . Μετά το πέρας δύο ημερών, στο διάγραμμα Nyquist παρουσιάζονται τρία χωρητικά ημικύκλια και ένα επαγωγικό. Βάσει του μοντέλου, το πρώτο ημικύκλιο αντιστοιχεί στα χωρητικά χαρακτηριστικά της οργανικής επίστρωσης, το δεύτερο αντιστοιχεί στα χαρακτηριστικά του στρώματος του οξειδίου του αλουμινίου, C_f και R_f , το επαγωγικό στοιχείο αντιστοιχεί στα χαρακτηριστικά της διεπιφάνειας οξειδίου του αλουμινίου/ηλεκτρολυτικού διαλύματος, (O/S), ενώ το ανοιχτό ημικύκλιο των χαμηλών συχνοτήτων αντιστοιχεί στα χαρακτηριστικά της διεπιφάνειας M/O. Όσον αφορά τα πειραματικά αποτελέσματα της βολταμμετρίας γραμμικής σάρωσης, με ταχύτητα 50 mV/s, σε δυναμικά από -2,5 V έως 0,1 V, αυτά φαίνεται να συμφωνούν με ικανοποιητική ακρίβεια με τα αποτελέσματα της προσομοίωσης.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από την παρούσα εργασία συμπεραίνεται ότι η διεπιφάνεια μετάλλου/διαβρωτικού μέσου ενός υποβαθμισμένου δοκιμίου παθητικοποιημένου αλουμινίου μπορεί να ερμηνευθεί μέσω ενός μοντέλου βασισμένου στην κινητική της προσρόφησης οξυγονούχου είδους στην διεπιφάνεια του οξειδίου και της διάλυσης του στρώματος του οξειδίου, με μεταφορά κατιόντων αλουμινίου από το οξείδιο στο διάλυμα. Το μοντέλο που προκύπτει μπορεί να αναπαράγει με ικανοποιητική ακρίβεια τα αναμενόμενα διαγράμματα φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης και τις αλλαγές που επιφέρει σε αυτά η διακύμανση των διάφορων παραμέτρων. Επιπλέον, είναι δυνατή η πρόβλεψη διαγραμμάτων βολταμμετρίας και η κατανόηση πειραματικών αποτελεσμάτων μέσω ενός κινητικού μοντέλου που λαμβάνει υπόψη του την ανάπτυξη ενός παθητικού στρώματος και την παράλληλη ηλεκτροδιάλυση του μετάλλου, την χημική προσβολή του οξειδίου από ανιόντα του διαβρωτικού μέσου, καθώς και την αναγωγή του οξειδίου παράλληλα με την αναγωγή του νερού.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] A. Lasia. Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications Springer (2014).
- [2] N. Perez. Electrochemistry and Corrosion Science, Kluwer Academic Publishers, 2004).
- [3] Mark E. Orazem, Bernard Tribollet. Electrochemical Impedance Spectroscopy, John Wiley & Sons, Inc., (2008).
- [4] Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, Electrochemical Methods Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons, inc., 2001.
- [5] R. E. Melchers. Time Dependent Development of Aluminium Pitting Corrosion, Advances in Materials Science and Engineering (2015).