Ηλεκτροχημικές Αρχές της Διάβρωσης των Μετάλλων

Αντώνης Καραντώνης Αναπλ. Καθηγητής

22 Ιουνίου 2020

Περιεχόμενα

1	Κιν	ητική ηλεκτροχημικών αντιδράσεων	5	
	1.1	Εξάρτηση ρεύματος και δυναμικού του ηλεκτροδίου	5	
	1.2	Εξάρτηση της μεταβολής της μάζας και του ρεύματος	8	
	1.3	Το δυναμικό του ηλεκτροδίου στη ισορροπία	10	
	1.4	Οριαχές εχφράσεις της εξίσωσης Butler-Volmer	11	
	1.5	Επίδραση της διάχυσης στην ταχύτητα της διεργασίας	13	
2	Kıv	ητική της διάβρωσης	19	
	2.1	Θεωρία μικτού δυναμικού	19	
	2.2	Ρυθμός απώλειας υλικού κατά τη διάβρωση	21	
	2.3	Προσδιορισμός του ρυθμού διάβρωσης	24	
	2.4	Επίδραση της διάχυσης του οξειδωτικού στη διάβρωση	27	
3	Καθοδική προστασία με επιβαλλόμενο ρεύμα			
	3.1	Βασικές αρχές της καθοδικής προστασίας με επιβολή ρεύματος.	33	
	3.2	Επίδραση της καθοδικής δράσης στην καθοδική προστασία	35	
	3.3	Περιγραφή χαθοδιχής προστασίας με επιβολή ρεύματος	35	
	3.4	Εφαρμογή καθοδικής προστασίας	37	
		3.4.1 Διάβρωση μεταλλικού αντικειμένου	37	
		3.4.2 Καθοδική προστασία για ακάλυπτο μέταλλο	40	
		3.4.3 Καθοδική προστασία για καλυμμένο μέταλλο	44	
4	Πα	θητικοποίηση και ανοδική προστασία	47	
	4.1	Παθητικά μέταλλα	47	
	4.2	Διάβρωση παθητικών μετάλλων	47	
	4.3	Ανοδική προστασία	51	
	4.4	Κινητική της ανάπτυξης οξειδίων	52	
5	Γαλ	βανική διάβρωση και γαλβανική προστασία	55	
	5.1	Το φαινόμενο της γαλβανικής διάβρωσης	55	
	5.2	Κινητική της γαλβανικής διάβρωσης	58	
	5.3	Ρυθμός γαλβανικής διάβρωσης	61	

6	Εντοπισμένη διάβρωση				
	6.1	Χαραχτηριστικά της εντοπισμένης διάβρωσης	67		
	6.2	Μηχανισμός της διάβρωσης με βελονισμούς	68		
7	Επι	καλύψεις και αναστολείς διάβρωσης	71		
	7.1	Χρήσεις και λειτουργία	71		
	7.2	Οργανικές επικαλύψεις	71		
	7.3	Άλλα είδη επιστρωμάτων	73		
	7.4	Αναστολείς	74		

Κεφάλαιο 1

Κινητική ηλεκτροχημικών αντιδράσεων

1.1 Εξάρτηση ρεύματος και δυναμικού του ηλεκτροδίου

Έστω μία ηλεκτροχημική αντίδραση όπου ένα οξειδωτικό Οx προσλαμβάνει n ηλεκτρόνια, e, και μετατρέπεται στο αναγωγικό Red,

$$Ox + ne \xrightarrow{k_c} Red$$
 (1.1)

η οποία πραγματοποιείται στην επιφάνεια ενός ηλεκτροδίου με εμβαδόν επιφάνειας Α. Η οξειδοαναγωγική αντίδραση Εξ. (1.1) μπορεί να παριστά μία αντίδραση στην οποία δεν συμμετέχει το υλικό του ηλεκτροδίου, βλ. Σχ. 1.1(α), για παράδειγμα η αναγωγή των σιδηρικυανιούχων ανιόντων σε σιδηροκυανιούχα,

$$[Fe(CN)_6]^{-3} + e \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{-4}$$

Μπορεί επίσης να παριστά μία οξειδοαναγωγική αντίδραση όπου το ίδιο το υλικό του ηλεκτροδίου να είναι το αναγωγικό, βλ. Σχ. 1.1(β), για παράδειγμα η ισορροπία μεταλλικού ψευδαργύρου σε διάλυμα ιόντων ψευδαργύρου,

$$\operatorname{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \operatorname{Zn}$$

Αν στο ηλεκτρόδιο εφαρμοσθεί δυναμικό Eτότε η πυκνότητα ρεύματος λόγω της οξείδωσης θα είναι,

$$i_{\rm a} = nFC_{\rm R}k_{\rm a}e^{\frac{anF}{RT}E} \tag{1.2}$$

ενώ η πυχνότητα ρεύματος λόγω της αναγωγής θα είναι,

$$i_{\rm c} = -nFC_{\rm O}k_{\rm c}e^{-\frac{(1-a)nF}{RT}E}$$

$$\tag{1.3}$$

όπου, κατά σύμβαση το ρεύμα της αναγωγής θεωρείται αρνητικό. Στις παραπάνω σχέσεις, F = 96500 C/mol είναι η σταθερά του Faraday, $R = 8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$ η σταθερά των αερίων, a ο παράγοντας συμμετρίας (για στοιχειώδεις αντιδράσεις συνήθως ίσος με 0.5) και Tη θερμοκρασία. Οι συγκεντρώσεις του



Σχήμα 1.1: (α) Οξειδοαναγωγική αντίδραση όπου το ηλεκτρόδιο δεν είναι ηλεκτροχημικά ενεργό και (β) όπου το ηλεκτρόδιο είναι το ίδιο το αναγωγικό. Μωβ σφαίρες: μεταλλικό ηλεκτρόδιο, κυανή σφαίρα: αναγωγικό Red, πορτοκαλί σφαίρα: οξειδωτικό Οx.

αναγωγικού και οξειδωτικού θεωρούνται αυτές στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, δηλαδή, $C_{\rm O} = C_{\rm O}(x=0)$ και $C_{\rm R} = C_{\rm R}(x=0)$.

Η συνολική πυκνότητα ρεύματος που ρέει στο σύστημα θα δίνεται από το αλγεβρικό άθροισμα του ρεύματος οξείδωσης και αναγωγής, $i = i_a + i_c$, δηλαδή,¹

$$i = nF(C_{\rm R}k_{\rm a}e^{\frac{anF}{RT}E} - C_{\rm O}k_{\rm c}e^{-\frac{(1-a)nF}{RT}E})$$
(1.4)

Αν η αντίδραση βρίσκεται σε ισορροπία, το δυναμικό είναι ίσο με το δυναμικό ισορροπίας, και η ολική πυκνότητα ρεύματος είναι μηδέν, δηλαδή i = 0 όταν $E = E_{eq}$. Επίσης, υπό συνθήκες ισορροπίας, οι συγκεντρώσεις στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου είναι ίσες με τις συγκεντρώσεις στον κύριο όγκο του διαλύματος (ή, εν γένει, με κάποιες συγκεντρώσεις αναφοράς), δηλαδή $C_O = C_O^*$ και $C_R = C_R^*$. Δεδομένου ότι, στην ισορροπία η συνολική πυκνότητα ρεύματος είναι μηδέν, το ρεύμα οξείδωσης και ρεύμα αναγωγής θα πρέπει να έχουν την ίδια απόλυτη τιμή, δηλαδή,

$$i^{0} = nFC_{\rm R}^{*}k_{\rm a}e^{\frac{anF}{RT}E_{\rm eq}} = nFC_{\rm O}^{*}k_{\rm c}e^{-\frac{(1-a)nF}{RT}E_{\rm eq}}$$
(1.5)

Το μέγεθος i^0 ονομάζεται πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής και αποτελεί μέτρο της ταχύτητας της αντίδρασης.² Μεγάλη πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής δη-

¹Η Εξ. (1.4) ισχύει αν η αντίδραση είναι στοιχειώδης, αν δηλαδή, η μεταφορά των n ηλεκτρονίων γίνεται σε ένα στάδιο. Αν η αντίδραση είναι πολλαπλών σταδίων τότε οι όροι an και (1-a)n αντικαθίστανται με όρους που εξαρτώνται από το μηχανισμό της αντίδρασης.

²Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η τιμή της πυχνότητας ρεύματος ανταλλαγής εξαρτάται από της συγκεντρώσεις αναφοράς που έχουν θεωρηθεί και το αντίστοιχο δυναμικό ισορροπίας. Συνεπώς, όταν αναφέρεται η τιμή του i⁰ θα πρέπει να δηλώνονται και οι συγκεντρώσεις αναφοράς. Συχνά, σε πειραματικές μελέτες ως συγκεντρώσεις αναφοράς υπονοούνται αυτές του κυρίου όγκου του συγκεκριμένου πειραματικού συστήματος.

λώνει ταχεία οξειδοαναγωγική δράση ενώ μικρή πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής δηλώνει αργή οξειδοαναγωγική δράση.

Συνδυάζοντας τις Εξ. (1.4) και (1.5) προκύπτει η εξάρτηση πυκνότητας ρεύματος ως προς την υπέρταση μεταφοράς φορτίου,

$$i = i^{0} \left(\frac{C_{\rm R}}{C_{\rm R}^{*}} e^{\frac{anF}{RT}\eta_{\rm ct}} - \frac{C_{\rm O}}{C_{\rm O}^{*}} e^{-\frac{(1-a)nF}{RT}\eta_{\rm ct}} \right)$$
(1.6)

όπως ως υπέρταση μεταφοράς φορτίου η_{ct} ορίζεται η διαφορά του δυναμικού του ηλεκτροδίου ως προς το δυναμικό ισορροπίας,

$$\eta_{\rm ct} = E - E_{\rm eq} \tag{1.7}$$

Έστω ότι οι συγκεντρώσεις των Οχ και Red στο διάλυμα βρίσκονται σε πρότυπες συνθήκες, δηλαδή,

$$C_{\rm O}^* = 1$$

 $C_{\rm R}^* = 1$
(1.8)

τότε, το δυναμικό ισορροπίας ταυτίζεται με το πρότυπο δυναμικό ισορροπίας, $E_{\rm eq}^0.$ Συνεπώς, η Εξ. (1.5) μπορεί να γραφεί,

$$k^{0} = k_{a}e^{\frac{anF}{RT}E^{0}} = k_{c}e^{-\frac{(1-a)nF}{RT}E^{0}}$$
(1.9)

Η σταθερά k^0 ονομάζεται πρότυπη σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης. Χρησιμοποιώντας τις Εξ. (1.4) και (1.9) προκύπτει η εξής εξάρτηση πυκνότητας ρεύματος και δυναμικού,

$$i = nFk^{0} [C_{\rm R} e^{\frac{anF}{RT}(E-E^{0})} - C_{\rm O} e^{-\frac{(1-a)nF}{RT}(E-E^{0})}]$$
(1.10)

Αν, υπό ορισμένες συνθήκες, οι συγκεντρώσεις στον κύριο όγκο του διαλύματος είναι σχεδόν ίσες με τις συγκεντρώσεις στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, δηλαδή,

$$C_{\rm O}^* \approx C_{\rm O}(x=0)$$

$$C_{\rm R}^* \approx C_{\rm R}(x=0)$$
(1.11)

τότε η Εξ. (1.6) μετατρέπεται στην εξίσωση Butler-Volmer,

$$i = i^{0} \left(e^{\frac{anF}{RT}\eta_{\rm ct}} - e^{-\frac{(1-a)nF}{RT}\eta_{\rm ct}} \right)$$
(1.12)

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η εξίσωση Butler-Volmer ισχύει μόνον όταν ισχύουν οι συνθήκες της Εξ. (1.11), δηλαδή όταν το σύστημα βρίσκεται υπό ανάδευση ή όταν η ταχύτητα της ηλεκτροχημικής αντίδρασης είναι πολύ μικρότερη από την ταχύτητα μεταφοράς μάζας από τον κύριο όγκο του διαλύματος προς την ηλεκτροδιακή επιφάνεια. Παράδειγμα γραφικής αναπαράστασης της εξίσωσης Butler-Volmer παρουσιάζεται στο Σχ. 1.2(α) ως προς την υπέρταση και 1.2(β) ως προς το δυναμικό του ηλεκτροδίου.



Σχήμα 1.2: Εξάρτηση της πυκνότητας ρεύματος (α) από την υπέρταση και (β) από το δυναμικό, σύμφωνα με την εξίωση Butler-Volmer (μαύρη καμπύλη) που αποτελείται από το αλγεβρικό άθροισμα του ανοδικού (κόκκινη καμπύλη) και καθοδικού (μπλε καμπύλη) ρεύματος για n = 1, a = 0.5 και $i^0 = 10^{-3}$ A/cm².

1.2 Εξάρτηση της μεταβολής της μάζας και του ρεύματος

Σύμφωνα με πειράματα που έχανε ο Μ. Faraday στις αρχές του 18ου αιώνα, η μάζα των προϊόντων που παράγονται (αντίστοιχα η μάζα των αντιδρώντων που καταναλώνονται) κατά τη ηλεκτροχημική αντίδραση,

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots + ne \rightleftharpoons \nu_i A_i + \nu_{i+1} A_{i+1} + \ldots$$

είναι ανάλογη του ηλεκτρικού φορτίου q που περνά από το ηλεκτρόδιο. Δηλαδή,

$$\Delta m_k = -\frac{\nu_k q M_k}{nF} \tag{1.13}$$

όπου ν_k ο στοιχειομετρικός συντελεστής του χημικού είδου
ς k, I το ρεύμα, t ο χρόνος, M_k το μοριακό ή ατομικό βάρος του χημικού είδου
ς k, n το πλήθος των

ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται και F η σταθερά του Faraday. Η Εξ. (1.13) είναι γνωστή ως νόμος του Faraday. Για την ορθή εφαρμογή του νόμου του Faraday θα πρέπει να ληφθούν τα εξής:

- Αν το χημικό είδους k συμμετέχει στην αντίδραση αναγωγής (βρίσκεται στην πλευρά της αντίδρασης που συμμετέχουν τα ηλεκτρόνια ως αντιδρώντα) τότε ο στοιχειομετρικός συντελεστές θεωρείται αρνητικός.
- Αν το χημικό είδους k συμμετέχει στην αντίδραση οξείδωσης (βρίσκεται στην πλευρά της αντίδρασης που δεν συμμετέχουν τα ηλεκτρόνια ως αντιδρώντα) τότε ο στοιχειομετρικός συντελεστές θεωρείται θετικός.
- Αν το ηλεκτρόδιο λειτουργεί ως κάθοδος (στην επιφάνεια του συμβαίνουν αναγωγές) τότε το φορτίο θεωρείται αρνητικό.
- Αν το ηλεχτρόδιο λειτουργεί ως άνοδος (στην επιφάνεια του συμβαίνουν οξειδώσεις) τότε το φορτίο θεωρείται θετικό.

Δεδομένου ότι $q = \int I dt$ είναι το φορτίο, ο νόμος του Faraday μπορεί να γραφεί,

$$\Delta m_k = -\frac{\nu_k M_k \int I dt}{nF}$$

ή, ειδικότερα αν η αντίδραση συμβαίνει υπό σταθερό ρεύμα,

$$\Delta m_k = -\frac{\nu_k I t M_k}{nF} \tag{1.14}$$

Η Εξ. (1.14) μπορεί να μετατραπεί στην εξής σχέση,

$$\frac{1}{A}\frac{dm_k}{dt} = -\frac{\nu_k M_k}{nF}i\tag{1.15}$$

Από τη σχέση αυτή διαπιστώνεται ότι ο ρυθμός παραγωγής του προϊόντος (αντίστοιχα, ο ρυθμός κατανάλωσης του αντιδρώντος) ως μάζα ανά μονάδα χρόνου ανά μονάδα επιφάνειας είναι ευθέως ανάλογος με την πυκνότητα ρεύματος, i, που διέρχεται από το ηλεκτρόδιο. Τέλος, αν διαιρεθούν και τα δύο σκέλη με το μοριακό (ή ατομικό) βάρος M_k , τότε,

$$\frac{1}{A}\frac{dx_k}{dt} = -\frac{\nu_k}{nF}i\tag{1.16}$$

δηλαδή, ο ρυθμός παραγωγής του προϊόντος (αντίστοιχα, ο ρυθμός κατανάλωσης του αντιδρώντος) ως γραμμομόρια ($x_k = m_k/M_k$) ανά μονάδα χρόνου ανά μονάδα επιφάνειας είναι ευθέως ανάλογος με την πυκνότητα ρεύματος που διέρχεται από το ηλεκτρόδιο. Ας σημειωθεί ότι στο νόμο του Faraday, όπως

εκφράζεται από την Εξ. (1.14), η ροή του φορτίου εκφράζεται ως ηλεκτρικό ρεύμα I και όχι ως πυκνότητα ρεύματος i. Εν γένει, η σχέση πυκνότητας ρεύματος και ρεύματος είναι $I = A \cdot i$, όπου A το εμβαδόν της επιφάνειας του ηλεκτροδίου.

Ως παράδειγμα, ας θεωρήσουμε την ηλεκτρολυτική παραγωγή του υδρογόνου μέσω της αναγωγής των ιόντων υδρογόνου,

$$2\mathrm{H}^{+} + 2\mathrm{e} \Longrightarrow \mathrm{H}_{2} \tag{1.17}$$

Η μάζα των ιόντων υδρογόνου που θα καταναλωθεί αν περάσει ρεύμα |I| για χρόνο t θα είναι,

$$\Delta m_{\rm H^+} = -\frac{\nu_{\rm H^+} I t M_{\rm H^+}}{nF} = -\frac{(-2) \cdot (-I) \cdot t \cdot 1}{2 \cdot 96500} = -1.04 \cdot 10^{-5} \cdot |I|t \quad (1.18)$$

Η μάζα του υδρογόνου που θα παραχθεί, θα είναι

$$\Delta m_{\rm H_2} = -\frac{\nu_{\rm H_2} I t M_{\rm H_2}}{nF} = -\frac{1 \cdot (-I) \cdot t \cdot 2}{2 \cdot 96500} = 1.04 \cdot 10^{-5} \cdot |I|t$$
(1.19)

1.3 Το δυναμικό του ηλεκτροδίου στη ισορροπία

Έστω ότι στο ηλεκτρόδιο η αντίδραση που περιγράφεται από την Εξ. (1.1) βρίσκεται σε ισορροπία. Τότε, θα ισχύει η Εξ. (1.5) η οποία μπορεί να γραφεί,

$$C_{\rm R}^* k_{\rm a} e^{\frac{anF}{RT} E_{\rm eq}} = C_{\rm O}^* k_{\rm c} e^{-\frac{(1-a)nF}{RT} E_{\rm eq}}$$
(1.20)

Λύνοντας ως προς το δυναμικό ισορροπίας $E_{\rm eq},$ προκύπτει,

$$E_{\rm eq} = E_{\rm eq}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\rm O}^*}{C_{\rm R}^*}$$
(1.21)

όπου,

$$E_{\rm eq}^0 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{k_{\rm a}}{k_{\rm c}} \tag{1.22}$$

το πρότυπο δυναμικό ισορροπίας. Η Εξ. (1.21) είναι γνωστή ως εξίσωση Nernst και εκφράζει την εξάρτηση του δυναμικού ισορροπίας του ηλεκτροδίου ως προς τη σύσταση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος. Στην περίπτωση που κάποια από τα χημικά είδη είναι αέρια, τότε αντί της συγκέντρωσης χρησιμοποιείται η πίεση.

1.4 Οριακές εκφράσεις της εξίσωσης Butler-Volmer

Οι οριαχές εχφράσεις της Εξ. (1.12) φανερώνουν και τον τρόπο προσδιορισμού των κινητικών μεγεθών που περιγράφουν την ταχύτητα μίας ηλεκτροχημικής δράσης.

Όταν η υπέρταση λαμβάνει τιμές πολύ χοντά στο μηδέν (δηλαδή όταν $E \approx E_{\rm eq}$), τότε οι εχθετιχοί όροι της Εξ. (1.12) μπορούν να αναπτυχθούν σε σειρά Taylor και να διατηρηθούν μόνο οι γραμμικοί όροι, δηλαδή,

$$i = i^{0} \left[1 + \frac{anF}{RT} \eta_{\rm ct} - 1 + \frac{(1-a)nF}{RT} \eta_{\rm ct} \right]$$
(1.23)

συνεπώς,

$$i = \frac{i^0 nF}{RT} \eta_{ct} \tag{1.24}$$

Παρατηρούμε, λοιπόν, ότι όταν η υπέρταση είναι μικρή, δηλαδή όταν το δυναμικό του ηλεκτροδίου είναι κοντά στο δυναμικό ισορροπίας, η εξάρτηση της πυκνότητας ρεύματος από την υπέρταση είναι γραμμική με κλίση $i_0 nF/RT$. Ο όρος,

$$R_{\rm ct} = \frac{RT}{i^0 nF} \tag{1.25}$$

έχει διαστάσεις αντίστασης, $\Omega~{\rm cm}^2$, και ονομάζεται αντίσταση μεταφοράς φορτίου. Μεγάλη αντίσταση μεταφοράς φορτίου δηλώνει μικρή πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής i^0 , δηλαδή αργή ηλεκτροχημική δράση ενώ μικρή αντίσταση μεταφοράς φορτίου δηλώνει ταχεία ηλεκτροχημική δράση. Η $R_{\rm ct}$ μπορεί να προσδιορισθεί πειραματικά μεταβάλλοντας το δυναμικό του ηλεκτροδίου για τιμές κοντά στο $E_{\rm eq}$ και καταγράφοντας το ρεύμα. Η κλίση της προκύπτουσας γραμμικής καμπύλης θα είναι το $R_{\rm ct}^{-1}$. Αν είναι γνωστός ο αριθμός των ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται, n, τότε από την τιμή της $R_{\rm ct}$ μπορεί να προσδιορισθεί και η i^0 κάνοντας χρήση της Εξ. (1.25). Ένα παράδειγμα της εξάρτησης της πυκνότητας ρεύματος από το δυναμικό για μικρές υπερτάσεις παρουσιάζεται στο Σχ. 1.3(α).

Αν η υπέρταση λαμβάνει μεγάλες θετικές τιμές, όταν δηλαδή $E\gg E_{\rm eq}$ τότε ο δεύτερος όρος της εξίσωσης Butler-Volmer τείνει στο μηδέν και μπορεί να αγνοηθεί. Συνεπώς, όταν $\eta_{\rm ct}\gg 0,$

$$i = i^0 e^{\frac{anF}{RT}\eta_{\rm ct}} \tag{1.26}$$

Λογαριθμώντας, έχουμε,

$$\eta_{\rm ct} = -\frac{RT}{anF}\ln i^0 + \frac{RT}{anF}\ln i \tag{1.27}$$

ή, με χρήση δεκαδικών λογαρίθμων,

$$\eta_{\rm ct} = -\beta_{\rm a} \log i^0 + \beta_{\rm a} \log i \tag{1.28}$$

όπου,

$$\beta_a = \frac{2.303RT}{anF} \tag{1.29}$$

Η Εξ. (1.28) καλείται ανοδική εξίσωση Tafel και ο συντελεστής $\beta_{\rm a}$, ανοδικός συντελεστής Tafel, με μονάδες V. Από την Εξ. (1.28) παρατηρούμε ότι η εξάρτηση του λογαρίθμου του ρεύματος από την υπέρταση είναι σχέση γραμμική με κλίση $\beta_{\rm a}$. Συνεπώς, από την κλίση της καμπύλης μπορεί να υπολογισθεί το γινόμενο an. Επίσης, η προέκταση της καμπύλης για $\eta_{\rm ct} = 0$ επιτρέπει τον προσδιορισμό του $\log i^0$.

Αν η υπέρταση λαμβάνει μεγάλες αρνητικές τιμές, όταν δηλαδή $E \ll E_{eq}$ τότε ο πρώτος όρος της εξίσωσης Butler-Volmer τείνει στο μηδέν και μπορεί να αγνοηθεί. Συνεπώς, όταν $\eta_{ct} \ll 0$,

$$-i = i^0 e^{-\frac{(1-a)nF}{RT}\eta_{\rm ct}}$$
(1.30)

Λογαριθμώντας, έχουμε,

$$\eta_{\rm ct} = \frac{RT}{anF} \ln i^0 - \frac{RT}{anF} \ln |i| \qquad (1.31)$$

ή, με χρήση δεκαδικών λογαρίθμων,

$$\eta_{\rm ct} = \beta_{\rm c} \log i^0 - \beta_{\rm c} \log |i| \tag{1.32}$$

όπου,

$$\beta_c = \frac{2.303RT}{(1-a)nF} \tag{1.33}$$

Η Εξ. (1.32) καλείται καθοδική εξίσωση Tafel και ο συντελεστής β_c , καθοδικός συντελεστής Tafel, με μονάδες V. Από την Εξ. (1.32) παρατηρούμε ότι η εξάρτηση του λογαρίθμου του ρεύματος από την υπέρταση είναι σχέση γραμμική με κλίση $-\beta_c$. Συνεπώς, από την κλίση της καμπύλης μπορεί να υπολογισθεί το γινόμενο (1 - a)n. Επίσης, η προέκταση της καμπύλης για $\eta_{ct} = 0$ επιτρέπει τον προσδιορισμό του $\log i_0$. Ένα παράδειγμα των ανοδικών και καθοδικών καμπυλών Tafel μαζί με το ολικό ρεύμα για τον προσδιορισμό του i^0 και των συντελεστών Tafel, β_a και β_c παρουσιάζεται στο Σχ. 1.3(β).³

³Οι σχέσεις που αναφέρονται για τους συντελεστές Tafel ισχύουν αν η αντίδραση είναι στοιχειώδης. Αν η αντίδραση είναι πολλαπλών σταδίων, οι παρατηρούμενες τιμές των συντελεστών αυτών εξαρτώνται από το μηχανισμό της αντίδρασης.



Σχήμα 1.3: (α) Προσδιορισμός τη
ς $R_{\rm ct}$ και (β) προσδιορισμός του i^0 και των συντελεστών Tafel.

Είναι προφανές ότι η εξίσωση Butler-Volmer μπορεί να γραφεί,

$$i = i^0 \left(e^{\frac{2.303\eta_{\rm ct}}{\beta_{\rm a}}} - e^{-\frac{2.303\eta_{\rm ct}}{\beta_{\rm c}}} \right)$$
(1.34)

ή, ισοδύναμα,

$$i = i^0 (10^{\frac{\eta_{\rm ct}}{\beta_{\rm a}}} - 10^{-\frac{\eta_{\rm ct}}{\beta_{\rm c}}})$$

όπου η πυκνότητα ρεύματος εκφράζεται ως προς την υπέρταση με παραμέτρους την πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής και του συντελεστές Tafel.

1.5 Επίδραση της διάχυσης στην ταχύτητα της διεργασίας

Στην περίπτωση που οι συγκεντρώσεις στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου δεν μπορούν να θεωρηθούν ίσες με αυτές στον κύριο όγκο του διαλύματος (δηλαδή μακριά από την ηλεκτροδιακή επιφάνεια), τότε η εξάρτηση του ρεύματος από το



Σχήμα 1.4: Μοντέλο Nernst για τη διάχυση σωματιδίων προς την ηλεκτροδιακή επιφάνεια που λειτουργεί ως κάθοδος.

δυναμικό καθορίζεται από την Εξ. (1.6). Προκειμένου να προκύψει αναλυτική σχέση της εξάρτησης αυτής, θα πρέπει να προσδιορισθεί η εξάρτηση της επιφανειακής συγκέντρωσης από το δυναμικό ή αλλιώς η εξάρτηση του λόγου της επιφανειακής συγκέντρωσης ως προς την (σταθερή) συγκέντρωση στον κύριο όγκο του διαλύματος.

Ας θεωρήσουμε ότι λόγω της διαφοράς συγκέντρωσης από την ηλεκτροδιακή επιφάνεια στον κύριο όγκο του διαλύματος, σωματίδια Οχ διαχέονται προς την ηλεκτροδιακή επιφάνεια (το ηλεκτρόδο λειτουργεί ως κάθοδος και στην επιφάνεια του συμβαίνει αναγωγή του Ox). Η ροή λόγω διάχυσης θα δίνεται από τον 1ο νόμο του Fick,

$$j_{\rm diff,O}(x=0) = -D_{\rm O} \frac{\partial C_{\rm O}}{\partial x}\Big|_{x=0} \approx -D_{\rm O} \frac{C_{\rm O}^* - C_{\rm O}}{\delta}$$
(1.35)

Εδώ έχει θεωρηθεί ότι η ροή διάχυσης είναι μονοδιάστατη (κατά τον άξονα του x) και ότι λαμβάνει χώρα κυρίως σε ένα διάστημα δ όπου η κατανομή της συγκέντρωσης είναι σχεδόν γραμμική. Οι παραπάνω παραδοχές συνιστούν το μοντέλο διάχυσης της στοιβάδας Nernst, βλ. Σχ. 1.4. Παρατηρώντας το σχήμα αυτό διαπιστώνουμε ότι η ροή λόγω διάχυσης είναι αρνητική, δηλαδή σωματίδια κινούνται από τον κύριο όγκο του διαλύματος προς το ηλεκτρόδιο. Η ροή λόγω διάχυσης στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου θα είναι ίση με τη ροή λόγω της μεταφοράς φορτίου στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια, δηλαδή,

$$i_{\rm c} = -nFD_{\rm O}\frac{C_{\rm O}^* - C_{\rm O}}{\delta} \tag{1.36}$$

Παρατηρούμε και πάλι ότι η πυκνότητα ρεύματος στην κάθοδο είναι αρνητική, συμφωνεί δηλαδή με τη σύμβαση ότι αναγωγές αντιστοιχούν σε αρνητικές πυκνότητες ρεύματος.

Μπορούμε να διαπιστώσουμε ότι η μέγιστη (κατά απόλυτη τιμή) του ρεύματος προχύπτει όταν $C_0 = 0$, δηλαδή όταν η επιφανειαχή συγχέντρωση καθίσταται μηδέν (όσα σωματίδια Οχ πλησιάσουν την επιφάνεια αμέσως αντιδρούν). Συνεπώς, όταν $C_0 = 0$, το ρεύμα λαμβάνει την οριαχή τιμή,

$$i_{\rm c,lim} = -nFD_{\rm O}\frac{C_{\rm O}^*}{\delta} \tag{1.37}$$

η οποία είναι αρνητική, δεδομένου ότι η αντίδραση που μελετάται είναι η αναγωγή στην κάθοδο. Από τις δύο τελευταίες σχέσεις προκύπτει ότι,

$$\frac{C_{\rm O}}{C_{\rm O}^*} = 1 - \frac{i_{\rm c}}{i_{\rm c,lim}} \tag{1.38}$$

Εφόσον λαμβάνουμε υπόψη μόνο την καθοδική δράση, από την Εξ. (1.6) προκύπτει,

$$i_{\rm c} = -i^0 \frac{C_{\rm O}}{C_{\rm O}^*} e^{-\frac{(1-a)nF}{RT}\eta_{\rm ct}}$$
(1.39)

Αντικαθιστώντας την Εξ. (1.38), προκύπτει,

$$i_{\rm c} = -i^0 \left(1 - \frac{i^0}{i_{\rm c,lim}} e^{-\frac{(1-a)nF}{RT}\eta_{\rm ct}} \right)^{-1} e^{-\frac{(1-a)nF}{RT}\eta_{\rm ct}}$$
(1.40)

Παρατηρούμε ότι όταν $\eta_{ct} \ll 0$ τότε $i_c \approx i_{c,lim}$, δηλαδή για πολύ αρνητικές υπερτάσεις το ρεύμα τείνει σε οριαχή τιμή. Όταν $\eta_{ct} \approx 0$ τότε το χαθοδιχό ρεύμα χαθορίζεται πλήρως από την εξίσωση Buler-Volmer.

Ένα παράδειγμα της εξάρτησης του ρεύματος από την υπέρταση για μία οξειδοαναγωγική δράση όπου η μεταφορά των Οχ προς την ηλεκτροδιαχή επιφάνεια γίνεται λόγω διάχυσης, παρουσιάζεται στο Σχ. 1.5. Παρατηρούμε ότι όταν $\eta_{\rm ct} \ll 0$, δηλαδή για καθοδικές υπερτάσεις, το ρεύμα καθίσταται ανεξάρτητο της υπέρτασης και λαμβάνει οριακή τιμή ίση με $i_{\rm c,lim}$. Στην περίπτωση αυτή η διάχυση καθορίζει πλήρως το ρυθμό αναγωγής των Οχ σε Red. Για μικρές υπερτάσεις, δηλαδή όταν $\eta_{\rm ct} \approx 0$ το καθοδικό ρεύμα διέπεται από την εξίσωση Butler-Volmer. Στην περίπτωση αυτή η μεταφορά ηλεκτρονίου καθορίζει πλήρως το ρυθμό αναγωγής των Οχ σε Red. Για μικρές υπερτάσεις, δηλαδή όταν $\eta_{\rm ct} \approx 0$ το καθοδικό ρεύμα διέπεται από την εξίσωση Butler-Volmer. Στην περίπτωση αυτή η μεταφορά ηλεκτρονίου καθορίζει πλήρως το ρυθμό αναγωγής των Οχ σε Red. Για ενδιάμεσες τιμές υπέρτασης, ο καθορισμός του ρυθμού είναι μικτός, δηλαδή καθορίζεται τόσο από τη διάχυση όσο από τη μεταφορά ηλεκτρονίου.

Ένας άλλος τρόπος έκφρασης της Εξ. (1.40) είναι ο παρακάτω,

$$\frac{1}{i_{\rm c}} = \frac{1}{i_{\rm c,lim}} + \frac{1}{i_{\rm K}(\eta_{\rm ct})}$$
(1.41)



Σχήμα 1.5: Επίδραση της διάχυσης του Ox στην εξάρτηση του ρεύματος από την υπέρταση για $i^0 = 10^{-3}$ A/cm², $i_{\rm c,lim} = 10^{-2}$ A/cm², a = 0.5 και n = 1.

όπου, $i_{\rm K} = -i^0 e^{-\frac{(1-a)nF}{RT}\eta_{\rm ct}}$. Παρατηρούμε ότι για μικρές υπερτάσεις, ο δεύτερος όρος του δεξιού σκέλους είναι πολύ μεγάλος, οπότε το συνολικό καθοδικό ρεύμα είναι καθαρά κινητικό. Για μεγάλες υπερτάσεις, ο πρώτος όρος του δεξιού σκέλους είναι πολύ μεγάλος, οπότε ο καθοδικό ρεύμα ταυτίζεται με το οριακό και είναι καθαρά διαχυτικό.

Ασχήσεις

 Να προσδιορισθεί η εξάρτηση του δυναμικού ισορροπίας της αντίδρασης αναγωγής του οξυγόνου,

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

από το pH, αν το πρότυπο δυναμικό της αντίδρασης είναι, $E_{\rm O_2/H_2O}^0 = 1.229 {\rm ~V}$ και η πίεση του αερίου οξυγόνου είναι 1 atm.

 Να προσδιορισθεί η εξάρτηση του δυναμικού ισορροπίας της αντίδρασης αναγωγής των ιόντων υδρογόνου,

$$2\mathrm{H}^+ + 2\mathrm{e} \rightleftharpoons \mathrm{H}_2$$

από το pH, αν το πρότυπο δυναμικό της αντίδρασης είναι, $E_{\rm H^+/H_2}^0=0~{\rm V}$ και η πίεση του αερίου υδρογόνου είναι 1 atm.

3. Κατά την ανοδική οξείδωση χαλκού Cu, εμβαδού 10 cm², σε οξειδίου του χαλκού Cu₂O, εντός αλκαλικού διαλύματος, πέρασε φορτίο $q = 10^{-2}$ C,

$$2\mathrm{Cu} + 2\mathrm{OH}^- \rightarrow \mathrm{Cu}_2\mathrm{O} + \mathrm{H}_2\mathrm{O} + 2\mathrm{e}$$

Να υπολογισθεί το πάχος του οξειδίου που αναπτύχθηκε σε nm αν η πυκνότητα του είναι $d=6~{\rm g/cm^3}.$ Μοριακή μάζα οξειδίου του χαλκού $M=143~{\rm g/mol}.~({\rm Bo}$ ήθεια: $1~{\rm nm}=10^{-7}~{\rm cm})$

4. Κατά την ανοδική οξείδωση του σιδήρου προς τα ιόντα του σε δυναμικό -0.24 V για χρόνο 120 min συμβαίνει η αντίδραση,

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$$

Να βρεθεί η απώλεια μάζας του σιδήρου χρησιμοποιώντας τα παρακάτω δεδομένα: $i^0=20~\mu {\rm A/cm^2},~\beta_{\rm a}=0.059~{\rm V},~A=10~{\rm cm^2},~E_{\rm eq}=-0.44~{\rm V}.$ Θεωρήστε ότι ισχύει η εξίσωση Tafel.

Κεφάλαιο 2

Κινητική της διάβρωσης

2.1 Θεωρία μικτού δυναμικού

Εφόσον ένα μέταλλο διαβρώνεται, μεταλλικά ιόντα από το μεταλλικό πλέγμα μεταπηδούν στο διαβρωτικό περιβάλλον. Σχηματικά, η διεργασία αυτή μπορεί να παρασταθεί σαν την παρακάτω χημική αντίδραση οξείδωσης του μετάλλου Μ,

$$M \xrightarrow{k_a} M^{n+} + ne$$
 (2.1)

Η μεταπήδηση αυτή οδηγεί στην εμφάνιση περίσσειας αρνητικού φορτίου στον κύριο όγκο του μετάλλου. Προκειμένου να ολοκληρωθεί η διεργασία θα πρέπει κάποιο συστατικό του διαβρωτικού περιβάλλοντος να προσλάβει τα n ηλεκτρόνια και να αναχθεί,

$$Ox + ne \longrightarrow Red$$
 (2.2)

Τυπικές αντιδράσεις αναγωγής στην επιφάνεια ενός μετάλλου που διαβρώνεται είναι η αναγωγή του οξυγόνου,

$$O_2 + 4H^+ + 4e → 2H_2O$$
 (σε όξινο μέσο) (2.3)

$$O_2 + 4H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$$
 (σε ουδέτερο ή αλκαλικό μέσο) (2.4)

με πρότυπο δυναμικό ισορροπίας $E_{O_2/H_2O}^0 = 1.229$ V και $E_{O_2/OH^-}^0 = 0.401$ V, αντίστοιχα. Σε απαερωμένο περιβάλλον, συχνή αναγωγική αντίδραση είναι η αναγωγή των υδρογονοκατιόντων ή του ύδατος,

$$2H^+ + 2e \to H_2 (σε όξινο μέσο)$$
(2.5)

$$2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$$
 (σε ουδέτερο ή αλκαλικό μέσο) (2.6)

με πρότυπο δυναμικό ισορροπίας $E^0_{\rm H^+/H_2}=0~{\rm V}$ κα
ι $E^0_{\rm H_2O/H_2}=-0.8277~{\rm V},$ αντίστοιχα.

Για κάθε μία από τις αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στην επιφάνεια του μετάλλου, μπορεί να θεωρηθεί ότι οι εκφράσεις της εξάρτησης του ρεύματος από το δυναμικό του μετάλλου ακολουθούν τις σχέσεις,

$$i_{\rm a} = i_{\rm a}^0 e^{\frac{a_{\rm a} n F}{RT} (E - E_{\rm eq,a})} \tag{2.7}$$

$$i_{\rm c} = -i_{\rm c}^0 \frac{C_{\rm O}}{C_{\rm O}^*} e^{-\frac{a_{\rm c}nF}{RT}(E - E_{\rm eq,c})}$$
(2.8)

ενώ το συνολικό ρεύμα προκύπτει ως άθροισμα των ρεύματος οξείδωσης και αναγωγής, $i=i_{\rm a}+i_{\rm c},$ δηλαδή,

$$i = i_{\rm a}^{0} e^{\frac{a_{\rm a}nF}{RT}(E - E_{\rm eq,a})} - i_{\rm c}^{0} \frac{C_{\rm O}}{C_{\rm O}^{*}} e^{-\frac{a_{\rm c}nF}{RT}(E - E_{\rm eq,c})}$$
(2.9)

Να σημειωθεί ότι στην Εξ. (2.7) δεν συμπεριλαμβάνεται η συγχέντρωση του (στερεού) μετάλλου ως αντιδρών, χαθώς η συγχέντρωση στερεού αντιδρώντος θεωρείται μονάδα.

Στην περίπτωση που $C_{\rm O} \approx C_{\rm O}^*$, τότε, η εξάρτηση του ρεύματος από το δυναμικό δίνεται από τη σχέση,

$$i = i_{\rm a}^0 e^{\frac{a_{\rm a}nF}{RT}(E - E_{\rm eq,a})} - i_{\rm c}^0 e^{-\frac{a_{\rm c}nF}{RT}(E - E_{\rm eq,c})}$$
(2.10)

Παρατηρούμε ότι υπάρχει μία τιμή του δυναμικού $E = E_{corr}$ όπου το ανοδικό ρεύμα είναι ίσο με το καθοδικό, συνεπώς, i = 0. Η τιμή του ανοδικού και του καθοδικού ρεύματος όταν $E = E_{corr}$ ονομάζεται πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης, i_{corr} ,

$$i_{\rm corr} = i_{\rm a}^0 e^{\frac{a_{\rm a} n F}{RT} (E_{\rm corr} - E_{\rm eq,a})} = i_{\rm c}^0 e^{-\frac{a_{\rm c} n F}{RT} (E_{\rm corr} - E_{\rm eq,c})}$$
(2.11)

ενώ η τιμή $E_{\rm corr}$ ονομάζεται δυναμικό διάβρωσης. Προφανώς, το δυναμικό διάβρωσης είναι το δυναμικό του (μικτού) ηλεκτροδίου όταν δεν εφαρμόζεται δυναμικό στο μέταλλο και το συνολικό ρεύμα είναι μηδέν.

Πολλαπλασιάζοντας και διαιρώντας το δεξί σκέλος της Εξ. (2.10) με την Εξ. (2.11) προκύπτει,

$$i = i_{\text{corr}} \left(e^{\frac{a_{a}nF}{RT}(E - E_{\text{corr}})} - e^{-\frac{a_{c}nF}{RT}(E - E_{\text{corr}})} \right)$$
(2.12)

η οποία αποτελεί μία μορφή της εξίσωσης Butler-Volmer για τη διάβρωση ενός μετάλλου Μ. Θα πρέπει να σημειωθεί, όμως η εξής διαφορά: Όταν $E = E_{corr}$, δηλαδή απουσία εφαρμοζόμενου δυναμιχού, ναι μεν το ολιχό ρεύμα είναι μηδέν αλλά η απώλεια (οξείδωση) μετάλλου συνεχίζει να πραγματοποιείται με ρυθμό ανάλογο του i_{corr} . Αντίστοιχα, η κατανάλωση του Οχ συνεχίζεται και πάλι με

ρυθμό ανάλογο του $i_{\rm corr}$. Προφανώς, το $E_{\rm corr}$ δεν είναι δυναμικό ισορροπίας. Το μικτό ηλεκτρόδιο (μέταλλο) βρίσκεται συνεχώς εκτός θερμοδυναμικής ισορροπίας. Επίσης, θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι παράγοντες συμμετρίας $a_{\rm a}$ και $a_{\rm c}$ λαμβάνουν τιμές κοντά στο 0.5 αλλά δεν συνδέονται μεταξύ τους με κάποια αναλυτική σχέση.

Η Εξ. (2.12) μπορεί να γραφεί και υπό τη μορφή,

$$i = i_{\rm corr} \left(e^{\frac{2.303\eta_{\rm corr}}{\beta_{\rm a}}} - e^{-\frac{2.303\eta_{\rm corr}}{\beta_{\rm c}}} \right) = i_{\rm corr} \left(10^{\frac{\eta_{\rm corr}}{\beta_{\rm a}}} - 10^{-\frac{\eta_{\rm corr}}{\beta_{\rm c}}} \right)$$
(2.13)

όπου,

$$\eta_{\rm corr} = E - E_{\rm corr} \tag{2.14}$$

η υπέρταση διάβρωσης και $\beta_a = \frac{2.303RT}{a_a nF}$ και $\beta_c = \frac{2.303RT}{a_c nF}$. Να σημειωθεί ότι οι εκθέτες Tafel β_a και β_c υπακούουν στις παραπάνω αναλυτικές σχέσεις μόνο αν η αντίδραση οξείδωσης και αναγωγής είναι στοιχειώδεις ενώ διαφέρουν από αυτές αν οι αντιδράσεις είναι πολλαπλών σταδίων.

Ένας τρόπος που παρίστανται συχνά οι οξειδοαναγωγικές δράσεις κατά τη διάβρωση ενός μετάλλου είναι τα διαγράμματα Evans. Ένα παράδειγμα διαγράμματος Evans παρατίθεται στο Σχ. 2.2

Η τιμή του δυναμικού διάβρωσης μπορεί να προσδιορισθεί αν είναι γνωστοί οι παράγοντες συμμετρίας της οξειδωτικής και αναγωγικής δράσης καθώς και οι αντίστοιχες πυκνότητες ρευμάτων ανταλλαγής. Από την Εξ.(2.11) προκύπτει,

$$E_{\rm corr} = \frac{(RT/nF)\ln(i_{\rm c}^0/i_{\rm a}^0) + a_{\rm a}E_{\rm eq,a} + a_{\rm c}E_{\rm eq,c}}{a_{\rm a} + a_{\rm c}}$$
(2.15)

Στην περίπτωση που $a_{\rm a} = a_{\rm c} = 0.5$ η Εξ. (2.15) γράφεται,

$$E_{\rm corr} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_{\rm c}^0}{i_{\rm a}^0} + \frac{E_{\rm eq,a} + E_{\rm eq,c}}{2}$$
(2.16)

Παρατηρούμε ότι το E_{corr} δεν προχύπτει ως μέσος όρος των δυναμιχών ισορροπίας της οξείδωσης και της αναγωγής καθώς περιλαμβάνει και έναν επιπλέον κινητιχό όρο. Στην γενιχότερη περίπτωση που οι αντιδράσεις δεν είναι στοιχειώδεις, το δυναμιχό διάβρωσης δίνεται από την παραχάτω σχέση,

$$E_{\rm corr} = \frac{\beta_{\rm a}\beta_{\rm c}\log(i_{\rm c}^0/i_{\rm a}^0) + \beta_{\rm c}E_{\rm eq,a} + \beta_{\rm a}E_{\rm eq,c}}{\beta_{\rm a} + \beta_{\rm c}}$$
(2.17)

2.2 Ρυθμός απώλειας υλικού κατά τη διάβρωση

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, ένα μέταλλο που βρίσκεται σε διαβρωτικό μέσο θα έχει δυναμικό $E_{
m corr}$ και ο ρυθμός οξείδωσης του θα είναι ανάλογος της τιμής



Σχήμα 2.1: Εξάρτηση της πυχνότητας ρεύματος (α) από την υπέρταση διάβρωσης και (β) από το δυναμικό του μετάλλου, σύμφωνα με την εξίσωση Butler-Volmer (μαύρη καμπύλη) που αποτελείται από το αλγεβρικό άθροισμα του ρεύματος οξείδωσης (κόκκινη καμπύλη) και ρεύματος αναγωγής (μπλε καμπύλη) ρεύματος για n = 1, $a_a = a_c = 0.5$ και $i_{\rm corr} = 10^{-3}$ A/cm².

του $i_{\rm corr}$. Η μάζα του μετάλλου που οξειδώνεται θα δίνεται από το νόμο του Faraday,

$$m = \frac{i_{\rm corr} A t A_{\rm r,M}}{nF} \tag{2.18}$$

όπου A το εμβαδόν της επιφάνειας που είναι εκτεθειμένη στο διαβρωτικό μέσο και $A_{\rm r,M}$ το ατομικό βάρος το μετάλλου. Προφανώς, ο ρυθμός οξείδωσης (απώλειας μάζας) του μετάλλου θα είναι,

$$r = \frac{m}{At} = \frac{i_{\rm corr} A_{\rm r,M}}{nF} \tag{2.19}$$

όπου οι μονάδες μέτρησης είναι μάζα ανά μονάδα επιφάνειας ανά μονάδα χρόνου. Διαιρώντας με την πυκνότητα του μετάλλου D ο ρυθμός εκφράζεται σε μήκος



Σχήμα 2.2: Διάγραμμα Evans που αντιστοιχεί στα διαγράμματα ρεύματος - δυναμικού του Σχ. 2.1.

ανά μονάδα χρόνου και καλείται ρυθμός διείσδυσης,

$$r = \frac{i_{\rm corr} A_{\rm r,M}}{nFD} \tag{2.20}$$

Συχνές μονάδες μέτρησης του ρυθμού διείσδυσης είναι mm/yr και mpy, (mils, δηλαδή 0.001 in, ανά χρόνο). Ειδικότερα, αν το ρεύμα διάβρωσης μετράται σε $\mu A/cm^2$ και η πυκνότητα σε g/cm^3 , ο ρυθμός διείσδυσης σε μιλι-ίντσες ανά χρόνο (mpy) είναι,

$$r = 0.129 \frac{i_{\rm corr} A_{\rm r,M}}{nD}$$

ενώ ο ρυθμός διείσδυσης σε mm/yr γράφεται,

$$r = 0.00327 \frac{i_{\rm corr} A_{\rm r,M}}{nD}$$

Στην περίπτωση που το υλικό που διαβρώνεται δεν είναι ένα καθαρό μέταλλο αλλά ένα κράμα, τότε τίθεται το θέμα το προσδιορισμού του λόγου $A_{\rm r,M}/n$, δεδομένου ότι τόσο το ατομικό βάρος του κάθε μετάλλου που περιέχεται στο κράμα, όσο και ο αριθμός των ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται εξαρτώνται από τη φύση του μετάλλου. Προκειμένου να αντιμετωπισθεί το πρόβλημα αυτά, υπολογίζεται ο συνολικό αριθμός των ισοδυνάμων ως εξής,

$$N_{\rm eq} = \sum_{k}^{N} \frac{f_k}{A_{\rm r,M_k}/n_k} = \sum_{k}^{N} \frac{f_k n_k}{A_{\rm r,M_k}}$$
(2.21)

Πίνακας 2.1: Ρυθμός διείσδυσης αν
ά $1\,\mu A/cm^2$ για ορισμένα μέταλλα και κράματα.

Μέταλλο/Κράμα	Οξειδωτική κατάσταση	Πυχνότητα $({ m g/cm^3})$	Ισοδύναμο βάρος	Ρυθμός διείσδυσης (mpy)
Σίδηρος	Fe/2	7.87	27.92	0.46
Αλουμίνιο	Al/3	2.70	8.99	0.43
Νικέλιο	Ni/2	8.90	29.36	0.43
Χαλκός	Cu/2	8.96	31.77	0.46
Αλουμίνιο ΑΑ2024	Al/3, Mg/2, Cu/2	2.77	9.42	0.44
Αλουμίνιο ΑΑ6061	Al/3, Mg/2	2.70	9.01	0.43
Ορείχαλκος CDA260	Cu/2, Zn/2	8.39	32.04	0.49
Ορείχαλκος CDA687	Cu/2, Zn/2, Al/2	8.33	30.29	0.47
Ανοξ. χάλυβας 304	Fe/2, Cr/3, Ni/2	7.9	25.12	0.41
Ανοξ. χάλυβας 309	Fe/2, Cr/3, Ni/2	7.9	24.62	0.41
Νιχέλιο 400	Ni/2, Cu/2	8.84	30.12	0.44
Νικέλιο 600	Ni/2, Fe/2, Cr/3	8.51	26.41	0.40

όπου N το πλήθος των συστατικών του κράματος που υπάρχουν σε ποσοστό ανώτερο του 1% και f_k το ποσοστό του μετάλλου τύπου k στο κράμα Το ισοδύναμο βάρος θα είναι ίσο με $N_{\rm eq}^{-1}$.

Για παράδειγμα, ας θεωρηθεί ο ανοξείδωτος χάλυβας τύπου 304 πυχνότητας $D = 7.9 \text{ g/cm}^3$, οποίος περιέχει τα παραχάτω μέταλλα στο αντίστοιχο ποσοστό:

- Cr: 19%, n = 3, $A_{r,Cr} = 52$, $f_{Cr} = 0.19$.
- Ni: 9.25%, n = 2, $A_{r,Ni} = 58.71$, $f_{Ni} = 0.0925$.
- Fe: 71.75%, n = 2, $A_{r,Fe} = 55.85$, $f_{Fe} = 0.7175$

Τα υπόλοιπα συστατικά που υπάρχουν σε ποσοστό μικρότερο το 1% αγνοούνται. Ο συνολικός αριθμός ισοδυνάμων είναι,

$$N_{\rm eq} = \frac{0.19 \times 3}{52} + \frac{0.0925 \times 2}{58.71} + \frac{0.7175 \times 2}{55.85} = 0.03981$$
(2.22)

Συνεπώς, ο ρυθμός διείσδυσης σε $\mathrm{cm/s}$ θα είναι,

$$r = \frac{i_{\rm corr}}{N_{\rm eq}FD} = \frac{1}{0.03981 \times 96500 \times 7.9} i_{\rm corr} = 3.3 \times 10^{-5} i_{\rm corr}$$
(2.23)

εφόσον η πυχνότητα ρεύματος διάβρωσης δίνεται σε A/cm².

Ο ρυθμός διείσδυσης σε mpy ανά 1 μA/cm² ρεύμα διάβρωσης για ορισμένα μέταλλα και κράματα παρουσιάζεται στον Πίνακα 2.1.

2.3 Προσδιορισμός του ρυθμού διάβρωσης

Προχειμένου να προσδιορισθεί ο ρυθμός της διάβρωσης θα πρέπει να προσδιορισθεί η πυχνότητα ρεύματος διάβρωσης, i_{corr}. Δύο ηλεχτροχημιχοί μέθοδοι προσδιορισμού του είναι η μέθοδος της γραμμιχής πόλωσης χαι η μέθοδος Tafel. Σύμφωνα με τη μέθοδο γραμμικής πόλωσης, όταν η υπέρταση διάβρωσης λαμβάνει τιμές πολύ κοντά στο μηδέν (δηλαδή όταν $E \approx E_{\rm corr}$), τότε οι εκθετικοί όροι της Εξ. (2.13) μπορούν να αναπτυχθούν σε σειρά Taylor και να διατηρηθούν μόνο οι γραμμικοί όροι, δηλαδή,

$$i = i_{\rm corr} \left[1 + \frac{2.303}{\beta_{\rm a}} \eta_{\rm corr} - 1 + \frac{2.303}{\beta_{\rm c}} \eta_{\rm corr} \right]$$
(2.24)

συνεπώς,

$$i = \frac{2.303i_{\rm corr}(\beta_{\rm a} + \beta_{\rm c})}{\beta_{\rm a}\beta_{\rm c}}\eta_{corr}$$
(2.25)

Παρατηρούμε, λοιπόν, ότι όταν η υπέρταση είναι μικρή, δηλαδή όταν το δυναμικό του ηλεκτροδίου είναι κοντά στο δυναμικό διάβρωσης, η εξάρτηση της πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης από την υπέρταση διάβρωσης είναι γραμμική. Ο όρος,

$$R_{\rm p} = \frac{\beta_{\rm a}\beta_{\rm c}}{2.303i_{\rm corr}(\beta_{\rm a} + \beta_{\rm c})} \tag{2.26}$$

έχει διαστάσεις $\Omega \text{ cm}^2$ και ονομάζεται αντίσταση διάβρωσης ή αντίσταση πόλωσης. Μεγάλη αντίσταση πόλωσης δηλώνει μικρό ρεύματος διάβρωσης, δηλαδή μικρό ρυθμό απώλειας μάζας ενώ μικρή αντίσταση διάβρωσης δηλώνει μεγάλο ρυθμό απώλειας μάζας. Η $R_{\rm p}$ μπορεί να προσδιορισθεί πειραματικά μεταβάλλοντας το δυναμικό του μετάλλου για τιμές κοντά στο $E_{\rm corr}$ και καταγράφοντας το ρεύμα. Η κλίση της προκύπτουσας γραμμικής καμπύλης θα είναι το $R_{\rm p}^{-1}$. Αν είναι γνωστές οι τιμές των $\beta_{\rm a}$ και $\beta_{\rm c}$, τότε από την τιμή της $R_{\rm p}$ μπορεί να προσδιορισθεί και η $i_{\rm corr}$ κάνοντας χρήση της Εξ. (2.26). Ένα παράδειγμα της εξάρτησης της πυκνότητας ρεύματος από το δυναμικό για μικρές υπερτάσεις παρουσιάζεται στο Σχ. 2.3(α).

Σύμφωνα με τη μέθοδο Tafel αν η υπέρταση διάβρωσης λαμβάνει μεγάλες θετικές τιμές, όταν δηλαδή $E \gg E_{\rm corr}$ τότε ο δεύτερος όρος της εξίσωσης Butler-Volmer τείνει στο μηδέν και μπορεί να αγνοηθεί. Συνεπώς, όταν $\eta_{\rm corr} \gg 0$,

$$i = i_{\rm corr} e^{\frac{2.303}{\beta_{\rm a}}\eta_{\rm corr}} \tag{2.27}$$

Λογαριθμώντας, έχουμε,

$$\eta_{\rm corr} = -\beta_{\rm a} \log i_{\rm corr} + \beta_{\rm a} \log i \tag{2.28}$$

Η Εξ. (2.28) καλείται ανοδική εξίσωση Tafel και για το λόγο αυτό ο συντελεστής β_a καλείται ανοδικός συντελεστής Tafel. Από την Εξ. (2.28) παρατηρούμε ότι η εξάρτηση του λογαρίθμου του ρεύματος από την υπέρταση είναι σχέση γραμμική με κλίση β_a . Συνεπώς, μπορεί να υπολογισθεί από την κλίση



Σχήμα 2.3: (α) Προσδιορισμός της $R_{\rm p}$ και (β) προσδιορισμός του $i_{\rm corr}$ και των συντελεστών Tafel.

της καμπύλης. Επίσης, η προέκταση της καμπύλης για $\eta_{\rm corr}=0$ επιτρέπει τον προσδιορισμό του $\log i_{\rm corr}.$

Αν η υπέρταση διάβρωσης λαμβάνει μεγάλες αρνητικές τιμές, όταν δηλαδή $E \ll E_{\rm corr}$ τότε ο πρώτος όρος της εξίσωσης Butler-Volmer τείνει στο μηδέν και μπορεί να αγνοηθεί. Συνεπώς, όταν $\eta_{\rm corr} \ll 0$,

$$-i = i_{\rm corr} e^{-\frac{2.303}{\beta_{\rm c}}\eta_{\rm corr}} \tag{2.29}$$

Λογαριθμώντας, έχουμε,

$$\eta_{\rm corr} = \beta_{\rm c} \log i_{\rm corr} - \beta_{\rm c} \log |i| \tag{2.30}$$

Η Εξ. (2.30) καλείται καθοδική εξίσωση Tafel και ο συντελεστής β_c , καθοδικός συντελεστής Tafel. Από την Εξ. (2.30) παρατηρούμε ότι η εξάρτηση του λογαρίθμου του ρεύματος από την υπέρταση διάβρωσης είναι σχέση γραμμική

με κλίση $-\beta_c$. Συνεπώς, από την κλίση της καμπύλης μπορεί να υπολογισθεί ο συντελεστή β_c . Επίσης, η προέκταση της καμπύλης για $\eta_{corr} = 0$ επιτρέπει τον προσδιορισμό του $\log i_{corr}$. Ένα παράδειγμα των ανοδικών και καθοδικών καμπυλών Tafel μαζί με το ολικό ρεύμα για τον προσδιορισμό του i_{corr} και των συντελεστών Tafel, β_a και β_c παρουσιάζεται στο Σχ. 2.3(β).

2.4 Επίδραση της διάχυσης του οξειδωτικού στη διάβρωση

Στην περίπτωση που δεν ικανοποιείται η συνθήκη $C_{\rm O} \approx C_{\rm O}^*$, τότε η διάχυση του οξειδωτικού πρέπει να ληφθεί υπόψη στην εξάρτηση ρεύματος και δυναμικού κατά τη διάβρωση. Ακολουθώντας αντίστοιχη μεθοδολογία με αυτή της Παρ. 1.5, το ρεύμα της αναγωγής θα είναι,

$$i_{\rm c} = -i_{\rm c}^0 \left(1 - \frac{i_{\rm c}^0}{i_{\rm c,lim}} 10^{-\frac{E - E_{\rm eq,c}}{\beta_{\rm c}}} \right)^{-1} 10^{-\frac{E - E_{\rm eq,c}}{\beta_{\rm c}}}$$
(2.31)

Όταν το ρεύμα οξείδωσης είναι ίσο με το ρεύμα αναγωγής, το δυναμικό του μετάλλου θα είναι $E_{\rm corr}$ και το ρεύμα αναγωγής ίσο με το ρεύμα διάβρωσης. Συνεπώς, το ρεύμα διάβρωσης γράφεται,

$$i_{\rm corr} = i_{\rm c}^0 \left(1 - \frac{i_{\rm c}^0}{i_{\rm c,lim}} 10^{-\frac{E_{\rm corr} - E_{\rm eq,c}}{\beta_{\rm c}}} \right)^{-1} 10^{-\frac{E_{\rm corr} - E_{\rm eq,c}}{\beta_{\rm c}}}$$
(2.32)

ή, ισοδύναμα,

$$\frac{1}{i_{\rm corr}} = -\frac{1}{i_{\rm c,lim}} - \frac{1}{i_{\rm K}(E_{\rm corr})}$$
(2.33)

όπου $i_{\rm K} = -i_{\rm c}^0 10^{-\frac{E_{\rm corr} - E_{\rm eq}}{\beta_{\rm c}}}$. Παρατηρούμε ότι όταν $E_{\rm corr} \ll E_{\rm eq,c}$ τότε $i_{\rm c} \approx i_{\rm c,lim}$, δηλαδή το ρεύμα διάβρωσης τείνει σε οριαχή τιμή. Όταν $E_{\rm corr} \approx E_{\rm eq,c}$ τότε το χαθοδιχό ρεύμα χαθορίζεται πλήρως από την εξίσωση Butler-Volmer.

Ένα παράδειγμα της επίδρασης της διάχυσης του οξειδωτιχού όταν το $E_{\rm eq,c}$ είναι ελάχιστα ανοδικότερο του $E_{\rm corr}$ παρουσιάζεται στο Σχ. 2.4(α). Όπως φαίνεται στο σχήμα αυτό, η τιμή του ρεύματος διάβρωσης, $i_{\rm corr}$, καθορίζεται ότι τις τιμές των ανοδικών και καθοδικών ρευμάτων που περιγράφονται από την εξίσωση Butler-Volmer. Συνεπώς, η τιμή του $i_{\rm corr}$ δεν σχετίζεται με την διάχυση των Οχ προς την μεταλλική επιφάνεια. Στο Σχ. 2.4(β) παρουσιάζεται το αντίστοιχο διάγραμμα Evans. Οι περιοχές του δυναμικού $E_{\rm corr}$ για τις οποίες το ανοδικό ή το καθοδικό ρεύμα καθορίζεται από την ταχύτητα μεταφοράς φορτίου - περιγράφεται, δηλαδή, από την εξίσωση Butler-Volmer - αντιστοιχούν στις περιοχές όπου η εξάρτηση $\log i - E$ είναι γραμμική. Είναι προφανές ότι το $i_{\rm corr}$ καθορίζεται πλήρως από την ταχύτητα μεταφοράς φορτίου της καθοδικής και ανοδικής δράσης και η τιμή του είναι διάφορη του ρεύματος διάχυσης $i_{\rm c,lim}$.



Σχήμα 2.4: (α) Ανοδικό (μπλέ), καθοδικό (κόκκινη) και συνολικό ρεύμα (μαύρο) για ένα μέταλλο όπου η μεταφορά του Οκ προς την επιφάνεια του μετάλλου εξαρτάται από τη διάχυση, και (β) αντίστοιχο διάγραμμα Evans, όταν $E_{\rm eq,c}$ ελάχιστα ανοδικότερο από το $E_{\rm eq,a}$.

Ένα παράδειγμα της επίδρασης της διάχυσης του οξειδωτικού όταν το $E_{\rm eq,c}$ είναι πολύ ανοδικότερο του $E_{\rm corr}$ παρουσιάζεται στο Σχ. 2.5(α). Όπως φαίνεται στο σχήμα αυτό, η τιμή του ρεύματος διάβρωσης, $i_{\rm corr}$, καθορίζεται ότι την τιμή του ανοδικού ρεύματος που περιγράφονται από την εξίσωση Butler-Volmer αλλά και από την τιμή του καθοδικού ρεύματος που καθορίζεται από την οριακή τιμή της Εξ. (2.31). Συνεπώς, η τιμή του $i_{\rm corr}$ σχετίζεται με την διάχυση των Οχ προς την μεταλλική επιφάνεια και μάλιστα $i_{\rm corr} = i_{\rm c,lim}$. Στο Σχ. 2.5(β) παρουσιάζεται το αντίστοιχο διάγραμμα Evans. Είναι προφανές ότι το $i_{\rm corr}$ καθορίζεται πλήρως από τη διάχυση των Οχ προς την μεταλλική επιφάνεια, γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα το ρεύμα διάβρωσης να ταυτίζεται με το οριακό καθοδικό ρεύμα (ρεύμα διάχυσης του οξειδωτικού), δηλαδή $i_{\rm corr} = i_{\rm c,lim}$.



Σχήμα 2.5: (α) Ανοδικό (μπλέ), καθοδικό (κόκκινη) και συνολικό ρεύμα (μαύρο) για ένα μέταλλο όπου η μεταφορά του Οκ προς την επιφάνεια του μετάλλου εξαρτάται από τη διάχυση, και (β) αντίστοιχο διάγραμμα Evans, όταν $E_{\rm eq,c}$ πολύ ανοδικότερο από το $E_{\rm eq,a}$.

Ασκήσεις

- 1. Κατά την εργαστηριαχή μελέτη χάλυβα βρέθη
καν τα εξής κινητικά και θερμοδυναμικά δεδομένα: $i_{\rm a}^0=1\times10^{-5}~{\rm A/cm^2},~\beta_{\rm a}=0.120~{\rm V}$ και $E_{\rm eq,a}=-0.45~{\rm V}.$ Επίσης, κατά την εργαστηριαχή μελέτη της αναγωγής του οξυγόνου στο ίδιο κράμα βρέθηκε,
 $i_{\rm L}=1\times10^{-4}~{\rm A/cm^2}.$ Μία κατασκευή από χάλυβα, συνολικού εμβαδού $A=1~{\rm m^2}$ εκτίθεται σε περιβάλλον όπου το κύριο οξειδωτικό είναι το οξυγόνου και η διάβρωση του καθορίζεται από τη διάχυση του οξυγόνου.
 - Να προσδιορισθεί το δυναμικό διάβρωσης του χάλυβα $E_{\rm corr}.$
 - Να προσδιορισθεί ο ρυθμός διείσδυσης σε mm/yr.

(Σύσταση: Ni: 12%, Cr: 17%, Fe: 71%, πυχνότητα D = 8 g/cm³, $A_{\rm r}({\rm Fe}) = 55.8, A_{\rm r}({\rm Ni}) = 58.7, A_{\rm r}({\rm Cr}) = 52.$)

2. Έστω ότι η κινητική της οξείδωσης του Zn και η αναγωγή των ιόντων H^+ διέπεται από την εξίσωση Tafel. Χρησιμοποιείστε τα δεδομένα του πίνακα ώστε (α) να σχηματίσετε τις αντίστοιχες καμπύλες εξάρτησης E ως προς log |i| και να προσδιορίσετε γραφικά το E_{corr} και i_{corr} , (β) να υπολογίσετε το E_{corr} και i_{corr} , (γ) να υπολογίσετε το ρυθμό διείσδυσης r, (δ) την αντίσταση πόλωσης R_p .

$\operatorname{Zn} \rightleftharpoons \operatorname{Zn}^{2+} + 2e$	$2\mathrm{H}^+ + 2\mathrm{e} \rightleftharpoons \mathrm{H}_2$
$E_{\rm eq,Zn^{2+}/Zn} = -0.8 {\rm V}$	$E_{\rm eq,H^+/H_2} = 0.1 \ {\rm V}$
$i_{\rm Zn^{2+}/Zn}^0 = 10^{-7} \text{ A/cm}^2$	$i_{\rm H^+/H_2}^0 = 10^{-10} \ {\rm A/cm^2}$
$\beta_a = 0.10 V$	$\beta_{\rm c} = 0.10 \ {\rm V}$
$A_{\rm r,Zn} = 65.37 \text{ g/mol}$	
D = 7.14 g/mol	

3. Έστω ένα οξειδωτικό του οποίου η αναγωγή πάνω σε μεταλλική επιφάνεια Μ
 εμβαδού $A=1.25\ m^2$ ακολουθεί την παρακάτω εξίσωση Tafel,

$$\eta_{\rm corr} = -0.354 - 0.059 \log |i|$$

όπου η υπέρταση σε V και η πυκνότητα ρεύματος σε A/cm². Να υπολογισθεί ο ρυθμός απώλειας μάζας του μετάλλου M, ανn=2.

 Κατά την ανοδική πόλωση ενός μετάλλου σε υδατικό διάλυμα βρέθηκαν τα εξής,

$$\begin{array}{cccc} \eta \ (\mathrm{V}) & i \ (\mathrm{mA/cm^2}) \\ 1 & 0.01 & 4.3 \times 10^{-5} \\ 2 & 0.03 & 1.27 \times 10^{-4} \\ 3 & 0.05 & 2.35 \times 10^{-4} \\ 4 & 0.07 & 3.81 \times 10^{-4} \\ 5 & 0.09 & 5.88 \times 10^{-4} \\ 6 & 0.11 & 8.91 \times 10^{-4} \\ 7 & 0.13 & 1.34 \times 10^{-3} \\ 8 & 0.15 & 2.00 \times 10^{-3} \\ 9 & 0.17 & 2.99 \times 10^{-3} \\ 10 & 0.19 & 4.47 \times 10^{-3} \\ 11 & 0.21 & 6.67 \times 10^{-3} \end{array}$$

όπου $\eta = E - E_{\rm corr}$. Να βρεθεί η πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης $i_{\rm corr}$ αν η εξάρτηση ρεύματος - δυναμικού δίνεται από τη σχέση,

$$i = i_{\rm corr} \left[10^{\frac{\eta}{\beta_{\rm a}}} - 10^{-\frac{\eta}{\beta_{\rm c}}} \right]$$
 (2.34)

5. Μία μεταλλική πλάκα νικελίου είναι εμβαπισμένη σε υδατικό διάλυμα θεικού νικελίου με pH 4. Να προσδιορισθεί αν η διάβρωση του νικελίου εξαρτάται από τη συγκέντρωση του θειικού νικελίου και αν ναι, για ποιες συγκεντρώσεις το νικέλιο διαβρώνεται και σε ποιες είναι αδρανές. $E^0_{\rm Ni^2+/Ni}=-0.25~{\rm V},~E^0_{\rm H^+/H_2}=0~{\rm V}.$

Κεφάλαιο 3

Καθοδική προστασία με επιβαλλόμενο ρεύμα

3.1 Βασικές αρχές της καθοδικής προστασίας με επιβολή ρεύματος

Η μέθοδος της καθοδικής προστασίας με επιβαλλόμενο ρεύμα είναι μία μέθοδος προστασίας των μετάλλων από τη διάβρωση που έχει τα παρακάτω χαρακτηριστικά:

- Μπορεί να εφαρμοσθεί σε κάθε μέταλλο ή κράμα σε υδατικό διαβρωτικό περιβάλλον.
- 2. Ο ρυθμός διάβρωσης μπορεί να εκμηδενισθεί.
- 3. Η προστασία μπορεί να διατηρηθεί επ' άπειρον.
- Η προστασία μπορεί να μην είναι οιχονομιχά συμφέρουσα αν το i_{corr} είναι πολύ μεγάλο.

Η βασική αρχή της καθοδικής προστασία με εφαρμοζόμενο ρεύμα παρουσιάζεται στο Σχ. 3.1(α). Κατά την εμβάπτισης του μετάλλου στο διαβρωτικό μέσο, το μέταλλο αποκτά δυναμικό $E_{\rm corr}$ και διαβρώνεται με ρυθμό $i_{\rm corr}$. Αν στο μέταλλο εφαρμοσθεί καθοδικό ρεύμα $i_{\rm app}$ το δυναμικό του μετάλλου γίνεται $E_{\rm app} < E_{\rm eq,a}$. Συνεπώς, το μέταλλο έχει μετατραπεί σε κάθοδο και το ανοδικό ρεύμα έχει εκμηδενισθεί ενώ ο ρυθμός της καθοδική δράσης, δηλαδή της αναγωγής του Οx σε Red, είναι $i_{\rm app} > i_{\rm corr}$.

Έστω ότι η πυκνότητα ρεύματος που απαιτείται για να μετατοπισθεί το δυναμικό του μετάλλου σε δυναμικό αρνητικότερο του $E_{\rm eq,a}$ είναι $i_{\rm app} = 1.5 \cdot 10^{-2}$ A/cm². Αν το συνολικό εμβαδόν της επιφάνειας του μετάλλου είναι A = 1 m² τότε το ρεύμα που απαιτείται είναι $I_{\rm app} = A \times i_{\rm app} = 10^4 \times 1.5 \cdot 10^{-2} = 150$ A. Προφανώς, η τιμή του ρεύματος που απαιτείται πολύ μεγάλη. Προκειμένου να απαιτηθεί μικρότερο ρεύμα, η επιφάνεια του μετάλλου καλύπτεται με προστατευτική επίστρωση (βαφή). Στην περίπτωση αυτή η επιφάνεια A είναι η συνολική επιφάνεια των μικροσκοπικών πόρων της βαφής και όχι η συνολική



Σχήμα 3.1: Καθοδική προστασία ενός μετάλλου με εφαρμογή ρεύματος i_{app}.

γεωμετρική επιφάνεια του μετάλλου. Συνεπώς το ρεύμα που απαιτείται για την καθοδική προστασία είναι πολύ μικρότερο. Συμπερασματικά, προκειμένου να εφαρμοσθεί η καθοδική προστασία με εφαρμογή ρεύματος υπό οικονομικά εφικτούς όρους, το μέταλλο πρέπει να έχει καλυφθεί με προστατευτική επίστρωση (βαφή).

Παρατηρώντας το Σχ. 3.1(β) είναι δυνατόν να αντιληφθούμε πότε η καθοδική προστασία με επιβαλλόμενο ρεύμα μπορεί να είναι μη συμφέρουσα οικονομικά, δηλαδή πότε το i_{app} καθίσταται πολύ μεγάλο. Στην περίπτωση αυτή το i_{corr} είναι πολύ μεγαλύτερο από την αντίστοιχη πυκνότητα ρεύματος του Σχ. 3.1(α) λόγω των μεγαλύτερων ρευμάτων οξείδωσης του μετάλλου και αναγωγής του Οχ. Ως αποτέλεσμα, η τιμή του i_{app} που απαιτείται για καθοδική προστασία είναι πολύ μεγαλύτερη.

3.2 Επίδραση της καθοδικής δράσης στην καθοδική προστασία

Ιδιαίτερη προσοχή θα πρέπει να δοθεί στην περίπτωση που το μέταλλο έχει βαφεί προχειμένου να προστατευθεί χαθοδικά όταν το προϊόν της αναγωγής του Οχ είναι αέριο. Ας θεωρήσουμε την περίπτωση της διάβρωσης ενός μετάλλου που είναι εμβαπτισμένο στο νερό παρουσία διαλυμένου οξυγόνου και ουδέτερο ή αλκαλικό pH. Οι καθοδικές δράσεις που πραγματοποιούνται στην επιφάνεια του μετάλλου είναι,

$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^- \tag{3.1}$$

$$2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^- \tag{3.2}$$

όπου το χημικό είδος H₂ είναι αέριο. Τα πρότυπα δυναμικά ισορροπίας των δράσεων αυτών είναι $E_{O_2/OH^-}^0 = 0.401$ V και $E_{H_2O/H_2}^0 = -0.8277$ V, αντίστοιχα. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα Evans του Σχ. 3.2, όταν $E_{\rm app} < E_{\rm eq,a} < E_{\rm corr}$, το μέταλλο προστατεύεται καθώς μειώνεται πλήρως ο ρυθμός της ανοδικής δράσης, δηλαδή της οξείδωσης του μετάλλου. Αν όμως $E'_{\rm app} < E_{\rm eq,H_2O/H_2}$ τότε, ναι μεν το μέταλλο προστατεύεται αλλά η αναγωγή του νερού έχει ως αποτέλεσμα την έκλυση υδρογόνου εντός των μικροσκοπικών πόρων της βαφής. Λόγω της έκλυσης των φυσαλίδων του υδρογόνου, οι μικροσκοπικοί πόροι μπορεί να διανοιχτούν και η βαφή να αποκολληθεί. Αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της μη καλυμμένης επιφάνειας του μετάλλου με συνέπεια να ανεπαρκή προστασία του.

3.3 Περιγραφή καθοδικής προστασίας με επιβολή ρεύματος

Ένα απλοποιημένο διάγραμμα εφαρμογής καθοδικής προστασίας με επιβολή ρεύματος ενός υπόγειου βαμμένου μεταλλικού σωλήνα παρουσιάζεται στο Σχ. 3.3. Ως άνοδος χρησιμοποιείται ένα ηλεκτρόδιο άνθρακα του οποίου ο ρυθμός ηλεκτροδιάλυσης είναι πολύ μικρός. Με τη βοήθεια της εξωτερικής πηγής, ο σωλήνας δρα ως κάθοδος. Στην επιφάνεια του άνθρακα πραγματοποιείται η οξείδωση του νερού (υγρασίας) που βρίσκεται στο έδαφος προς μοριακό οξυγόνο, σύμφωνα με την αντίδραση,

$$2H_2O \to O_2 + 4H^+ + 4e$$
 (3.3)

Στην μεταλλική επιφάνεια εντός των πόρων της βαφής του σωλήνα λαμβάνει χώρα η αναγωγή του οξυγόνου σύμφωνα με την αντίδραση της Εξ. (3.1). Λόγω της καθοδικής προστασίας του σωλήνα, η αντίδραση της οξείδωσης του μετάλλου, πχ Fe,

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$$
 (3.4)



Σχήμα 3.2: Καθοδική προστασία ενός επικαλυμμένου μετάλλου με εφαρμογή ρεύματος όταν το προϊόν της καθοδικής δράσης είναι αέριο. Όταν το δυναμικό είναι $E_{\rm app}$ το μέταλλο προστατεύεται ενώ όταν είναι $E'_{\rm app}$ η βαφή του μετάλλου καταστρέφεται λόγω της έκλυσης του υδρογόνου.

πρακτικά δεν πραγματοποιείται.

Η εφαρμογή τέτοιου είδους καθοδικής προστασίας οδήγησε πολλές φορές σε αστοχίες, όπως αυτή που παρουσιάζεται στο Σχ. 3.4(α). Στην περίπτωση αυτή η δεξαμενή δρα κάθοδος και προστατεύεται ενώ η επιφάνεια του άνθρακα δρα ως αδρανής άνοδος. Κοντά τα δύο ηλεκτρόδια διέρχεται ένας μεταλλικός σωλήνας. Δεδομένου ότι τόσο η δεξαμενή και η επιφάνεια άνθρακα όσο και ο μεταλλικός σωλήνας είναι εμβαπτισμένα μέσα σε κοινό διαβρωτικό μέσο (το έδαφος) υπάρχει ηλεκτρική επαφή μεταξύ τους. Συνεπώς, ηλεκτρικό ρεύμα θα ρέει τόσο από την άνοδο (ηλεκτρόδιο άνθρακα) προς την κάθοδο (δεξαμενή) μέσω του εδάφους όσο και από την άνοδο προς την κάθοδο μέσω του σωλήνα. Για να διασφαλισθεί η ηλεκτρική συνέχεια, η επιφάνεια του σωλήνα που βρίσκεται πλησίον της ανόδου θα προστατεύεται (συμπεριφέρεται ως κάθοδος) ενώ η επιφάνεια του που βρίσκεται πλησίον της δεξαμενής θα διαβρώνεται (συμπεριφέρεται ως άνοδος), λόγω των διαφυγόντων ρευμάτων.

Προχειμένου να αντιμετωπισθεί το πρόβλημα της διάβρωσης λόγω διαφυγόντων ρευμάτων, η καθοδιχή προστασία με επιβαλλόμενο ρεύμα πρέπει να σχεδιασθεί με τον τρόπο που παρουσιάζεται στο Σχ. 3.4(β). Μία επιπλέον άνοδος τοποθετείται συμμετριχά του σώματος που επιθυμούμε την προστασία (στην περίπτωση αυτή, την δεξαμενή). Επίσης, βραχυκυκλώνουμε τη δεξαμενή με τον σωλήνα, συνδέοντας τα με ένα μονωμένη μεταλλιχό σύρμα. Το ρεύμα ρέει από την άνοδο προς την χάθοδο (σύστημα δεξαμενής-σωλήνα) μέσω του εδάφους. Με τον τρόπο αυτό διασφαλίζουμε ότι τόσο η δεξαμενή όσο χαι ο σωλήνας προστατεύονται (δρουν ως χάθοδος).


Σχήμα 3.3: Καθοδική προστασία ενός επικαλυμμένου σωλήνα με εφαρμογή ρεύματος. Ως άνοδος χρησιμοποιείται ηλεκτρόδιο άνθρακα που είναι αδρανής.

3.4 Εφαρμογή καθοδικής προστασίας

3.4.1 Διάβρωση μεταλλικού αντικειμένου

Έστω ένα αντικείμενο κατασκευασμένο από μέταλλο M, που βρίσκεται εντός μέσου που περιέχει ένα οξειδωτικό Ox, έτσι ώστε την επιφάνεια του μεταλλικού αντικειμένου να συμβαίνουν *αυθόρμητα* οι παρακάτω αντιδράσεις,

$$\mathbf{M} \to \mathbf{M}^{n+} + n\mathbf{e} \tag{3.5}$$

$$Ox + ne \rightarrow Red$$
 (3.6)

Έστω ότι η κινητική των παραπάνω αντιδράσεων διέπεται από την αντίστοιχη ανοδική και καθορική εξισώση Tafel,

$$i_{\rm a} = i_{\rm a}^0 10^{\frac{(E - E_{\rm eq,a})}{\beta_{\rm a}}}$$
 (3.7)

$$i_{\rm c} = -i_{\rm c}^0 10^{-\frac{(E-E_{\rm eq,c})}{\beta_{\rm c}}}$$
 (3.8)

όπου β_a και β_c ο ανοδικός και καθοδικός συντελεστής Tafel, $E_{eq,a}$ το δυναμικό ισορροπίας της οξειδωτικής αντίδρασης, $E_{eq,c}$ το δυναμικό ισορροπίας της αναγωγικής αντίδρασης, E το δυναμικό του ηλεκροδίου, i_a^0 και i_c^0 η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής της οξειδωτικής και αναγωγικής αντίδρασης, αντίστοιχα.

Ένα παράδειγμα κινητικών Tafel παρουσιάζεται στο Σχ. 3.5 για μία οξείδωση με $i_a^0 = 10^{-5} \text{ A/m}^2$ και $E_{\text{eq,a}} = -0.77 \text{ V}$ (μωβ καμπύλη) και μία αναγωγή με $i_a^0 = 10^{-7} \text{ A/m}^2$ και $E_{\text{eq,a}} = -0.4 \text{ V}$ (πράσινη καμπύλη).

Υπό συθήκες ανοικτού κυκλώματος, το μέταλλο M δεν διαρρέεται από ρεύμα, συνεπώς για το ολικό ρεύμα ισχύει, $i = i_{\rm a} + i_{\rm c} = 0$. Άρα, υπό συνθήκες



Σχήμα 3.4: (α) Διάβρωση διερχόμενου σωλήνα από διαφυγόντα ρεύματα και (β) προστασία διερχόμενου σωλήνα από διαφυγόντα ρεύματα.

ανοικτού κυκλώματος, το μέταλλο θα αποκτήσει ένα μικτό δυναμικό $E_{\rm corr}$ έτσι ώστε να ικανοποιείται η συνθήκη i = 0, δηλαδή, βλ. Εξ. (3.7) και (3.8),

$$i_{\rm a}^0 10^{\frac{(E_{\rm corr} - E_{\rm eq,a})}{\beta_{\rm a}}} = i_{\rm c}^0 10^{-\frac{(E_{\rm corr} - E_{\rm eq,c})}{\beta_{\rm c}}} \equiv i_{\rm corr}$$
 (3.9)

Στη περίπτωση που μελετάται η διάβρωση του μετάλλου M, το μικτό δυναμικό $E_{\rm corr}$, είναι το δυναμικό διάβρωσης και η τιμή πυκνότητα ρεύματος $i_{\rm corr}$ είναι πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης ή ρεύμα διάβρωσης. Μελετώντας το Σχ. 3.5 διαπιστώνουμε ότι όντως στην τιμή $E_{\rm corr}$ το ολικό ρεύμα (γαλάζια καμπύλη) είναι ίσο με το μηδέν. Επίσης, διαπιστώνουμε ότι όταν το δυναμικό είναι $E_{\rm corr}$, το ρεύμα της αντίδρασης οξείδωσης είναι για την αντίδραση οξείδωσης (πράσινη καμπύλη).

Η τιμή του μικτού δυναμικού μπορεί να προσδιορισθεί από την Εξ. (3.9), αν είναι γνωστά τα κινητικά δεδομένα (πυκνότητες ρεύματος ανταλλαγής και συνετελεστές Tafel) για δεδομένες τιμές δυναμικών ισορροπίας. Συνεπώς, λύνοντας ως προς $E_{\rm corr}$,

$$E_{\rm corr} = \frac{\beta_{\rm a}\beta_{\rm c}\log(i_{\rm c}^0/i_{\rm a}^0) + \beta_{\rm c}E_{\rm eq,a} + \beta_{\rm a}E_{\rm eq,c}}{\beta_{\rm a} + \beta_{\rm c}}$$
(3.10)

Συνοψίζοντας, λοιπόν, εφόσον στο σύστημα συμβαίνουν αυθόρμητα οι (ξένες μεταξύ τους) αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής, σαν αυτές των Εξ. (3.5) και (3.6), ισχύουν τα εξής:

Το μέταλλο θα αποκτήσει τιμή ίση με το μικτό δυναμικό E_{corr}.



Σχήμα 3.5: Εξάρτηση του ρεύματος από το δυναμικό για μία αντίδραση οξείδωσης (μωβ καμπύλη) και μία αντίδραση αναγωγής (πράσινη καμπύλη) καθώς το συνολικό ρεύμα (γαλάζια καμπύλη). Τιμές παραμέτρων: $i_a^0 = 10^{-5} \text{ A/m}^2$, $i_c^0 = 10^{-7} \text{ A/m}^2$, $E_{eq,a} = -0.77 \text{ V}$, $E_{eq,c} = -0.4 \text{ V}$, $\beta_a = 0.06 \text{ V}$ και $\beta_c = 0.118 \text{ V}$.

- Το συνολικό ρεύμα θα είναι ίσο με το μηδέν
- Το ρεύμα που αντιστοιχεί στην οξειδωτική αντίδραση θα είναι ίσο με $i_{\rm corr}$
- Το ρεύμα που αντιστοιχεί στην αναγωγική αντίδραση θα είναι
ίσο με $-i_{\rm corr}.$
- Ο ρυθμός κατανάλωσης του M και ο ρυθμός παραγωγής του M^{n+} θα είναι ίσος με $\frac{i_{corr}}{nF}$.
- Ο ρυθμός κατανάλωσης του Οχ και ο ρυθμός παραγωγής του Red θα είναι ίσος με ^{icorr}/_{nF}.
- Καμία από τις δύο αντιδράσεις δεν είναι στην ισορροπία. Οι αντιδράσεις είναι συνεχώς εκτός ισορροπίας και θα σταματήσουν μόνο αν τελειώσουν οι ποσότητες των αντιδρώντων (του M και του Ox).



Σχήμα 3.6: Εξάρτηση του ρεύματος από το δυναμικό για μία αντίδραση οξείδωσης (μωβ καμπύλη) και μία αντίδραση αναγωγής (πράσινη καμπύλη) καθώς το συνολικό ρεύμα (γαλάζια καμπύλη) σε ημιλογαριθμικές συντεταγμένες. Τιμές παραμέτρων: $i_a^0 = 10^{-5} \text{ A/m}^2$, $i_c^0 = 10^{-7} \text{ A/m}^2$, $E_{\rm eq,a} = -0.77 \text{ V}$, $E_{\rm eq,c} = -0.4 \text{ V}$, $\beta_a = 0.06 \text{ V}$ και $\beta_c = 0.118 \text{ V}$.

3.4.2 Καθοδική προστασία για ακάλυπτο μέταλλο

Αν εφαρμοστεί δυναμικό $E \neq E_{\rm corr}$ στο μέταλλο M, τότε αυτό θα διαρέεται από ρεύμα $i = i_{\rm a} + i_{\rm c}$, δηλαδή,

$$i = i_{\rm a}^0 10^{\frac{(E-E_{\rm eq,a})}{\beta_{\rm a}}} - i_{\rm c}^0 10^{-\frac{(E-E_{\rm eq,c})}{\beta_{\rm c}}}$$

Χρησιμοποιώντας την Εξ. (3.9), προκύπτει,

$$i = i_{\rm corr} \left[10^{\frac{(E-E_{\rm corr})}{\beta_{\rm a}}} - 10^{-\frac{(E-E_{\rm corr})}{\beta_{\rm c}}} \right]$$
(3.11)

η οποία εκφράζει την *εξάρτηση του ρεύματος από το δυναμικό για ένα μικτό ηλεκτρόδιο.* Η έκφραση αυτή είναι η εξίσωση Butler-Volmer για μικτό ηλεκτρόδιο, και αναπαριστάται με την γαλάζια καμπύλη του Σχ. 3.5.

Στο Σχ. 3.6 παριστάνονται τα ρεύματα οξείδωσης, αναγωγής καθώς και το συνολικό ρεύμα, σε ημιλογαριθμική κλίμακα. Το σημείο τομής του ρεύματος οξείδωσης και αναγωγής (μωβ και πράσινη ευθεία) αντιστοιχεί στο $E_{\rm corr}$ και

 $i_{\rm corr}$. Οι κλίσεις των ευθειών είναι ο $\beta_{\rm a}$ και $\beta_{\rm c}$, αντίστοιχα. Η γαλάζια καμπύλη παριστά το ολικό ρεύμα, που τείνει να ταυτίζεται με το ρεύμα οξείδωσης για τιμές δυναμικού πολύ θετικότερες από το μικτό δυναμικό, και τείνει να ταυτίζεται με το ρεύμα αναγωγής για τιμές δυναμικού πολύ αρνητικότερες του μικτού δυναμικού. Διαπιστώνουμε, λοιπόν, ότι αν στο μεταλλικό αντικείμενο εφαρμοσθεί δυναμικό αρνητικότερο (καθοδικότερο) του E_{corr}, το ρεύμα που αντιστοιχεί στην οξείδωση του μετάλλου μειώνεται ενώ αν εφαρμοσθεί δυναμικό θετικότερο (ανοδιχότερο) του E_{corr}, το ρεύμα που αντιστοιχεί στην οξείδωση του μετάλλου αυξάνεται. Συνεπώς, παρατηρώντας τόσο το Σχ. 3.5 όσο και το Σχ. 3.6 διαπιστώνουμε ότι για $E > E_{\rm corr}$ η απώλεια μάζας του μεταλλιχού αντιχειμένου αυξάνεται ενώ για $E < E_{\rm corr}$ η απώλεια μάζας του μεταλλιχού αντιχειμένου μειώνεται. Αν στόχος μας είναι η μείωση του ρυθμού οξείδωσης του Μ και μας είναι αδιάφορη η αύξηση του ρυθμού αναγωγής του Οx, τότε μπορούμε πραχτιχά να μηδενίσουμε το ρυθμό οξείδωσης μετατοπίζοντας το δυναμικό του μετάλλου αρκετά αρνητικότερα (καθοδικότερα) του $E_{\rm corr}$. Με αυτόν τον τρόπο εφαρμόζουμε τη μέθοδο καθοδικής προστασίας του μετάλλου Μ.

Η μετατόπιση του δυναμικού του μετάλλου καθοδικότερα του $E_{\rm corr}$ μπορεί να γίνει είτε με επιβολή δυναμικού είτε με επιβολή ρεύματος. Σε κάθε περίπτωση, απαιτείται να τοποθετηθεί ένα ακόμα μέταλο X στο ίδιο ηλεκτρολυτικό (διαβρωτικό) μέσο με το μέταλλο M που πρόκεται να προστατευθεί. Εφόσον το δυναμικό του μετάλλου M θα καταστεί καθοδικότερο του $E_{\rm corr}$ και στην επιφάνεια του θα γίνονται αναγωγές, αυτό θα λειτουργεί ως κάθοδος. Το ηλεκτρόδιο X θα πρέπει, προφανώς, να λειτουργεί ως άνοδος και στην επιφάνεια του θα γίνονται οξειδώσεις. Στην πιο συνηθισμένη περίπτωση, το μέταλλο X οξειδώνεται στα ιόντα του, δηλαδή θυσιάζεται κατά τη διάρκεια της καθοδικής προστασίας.

Η μετατόπιση του δυναμικού που απαιτείται για την μείωση του ρυθμού οξείδωσης του μετάλλου Μ μπορεί να βρεθεί χρησιμοποιώντας την ανοδική εξίσωση Tafel. Έτσι, έστω ότι από τη μελέτη διάβρωσης του μετάλλου Μ είναι γνωστά το δυναμικό διάβρωσης $E_{\rm corr}$, ο ανοδικός συντελεστής Tafel, $\beta_{\rm a}$ και το ρεύμα διάβρωσης $i_{\rm corr}$. Το ρεύμα που αντιστοιχεί στην οξείδωση του μετάλλου, όπως προχύπτει από την Εξ. (3.11), είναι,

$$i_{\rm a} = i_{\rm corr} 10^{\frac{E - E_{\rm corr}}{\beta_{\rm a}}} \tag{3.12}$$

Έστω ότι επιθυμούμε να μειώσουμε το ρυθμό οξείδωσης (που υπό συνθήκες ανοικτού κυκλώματος είναι $i_{\rm corr}/nF$) κατά 10 φορές. Συνεπώς,

$$\frac{i_{\rm corr}}{10} = i_{\rm corr} 10^{\frac{E_{\rm app} - E_{\rm corr}}{\beta_{\rm a}}} \tag{3.13}$$

Άρα, το δυναμικό του μετάλλου για να επιτευθεί μείωση του ρυθμού οξείδωσης

κατά 10 φορές είναι,

$$E_{\rm app} = E_{\rm corr} - \beta_{\rm a} \tag{3.14}$$

δηλαδή η καθοδική μετατόπιση του δυναμικού θα πρέπει να είναι $\Delta E_{
m c}=eta_{
m a}.$

Γενικότερα, αν στόχος μας είναι μείωση του ρυθμού διάβρωσης κατά α φορές, τότε το δυναμικό του μετάλλου θα πρέπει να γίνει,

$$E_{\rm app} = E_{\rm corr} - \beta_{\rm a} \log \alpha \tag{3.15}$$

Η (καθοδική) πυκνότητα ρεύματος που απαιτείται για την επίτευξη αυτού του δυναμικού μπορεί να υπολογιστεί αντικαθιστώντας την Εξ. (3.15) στην Εξ. (3.11). Προκύπτει ότι η απαιτούμενη πυκνότητας ρεύματος είναι,

$$i_{\rm app} = i_{\rm corr} \left[\frac{1}{\alpha} - \alpha^{\frac{\beta_{\rm a}}{\beta_{\rm c}}} \right]$$
(3.16)

Για $\alpha \ge 10$ θα ισχύει,

$$i_{\rm app} = -i_{\rm corr} \alpha^{\frac{\beta_{\rm a}}{\beta_{\rm c}}}$$

Συνεπώς, αν το εμβαδόν της επιφάνειας της καθόδου (μετάλλου M) είναι $A_{\rm M}$, τότε το απαιτούμενο ρεύμα είναι,

$$I_{\rm app} = A_{\rm M} |i_{\rm app}| \approx A_{\rm M} i_{\rm corr} \alpha^{\frac{\beta_{\rm a}}{\beta_{\rm c}}}$$
(3.17)

Όπως αναφέρθηκε, κατά τη διάρκεια της καθοδικής προστασίας, το μέταλλο X (η άνοδος), θυσιάζεται. Ο ρυθμός απώλειας μάζας του μετάλλου X κατά την καθοδική προστασία υπολογίζεται από το νόμο του Faraday,

$$\frac{\Delta m_{\rm X}}{\Delta t} = \frac{A_{\rm eq,X}}{F} I_{\rm app} \tag{3.18}$$

όπου $A_{\rm eq,X} = \nu_{\rm X} A_{\rm r,X}/n$ το ισοδύναμο βάρος του μετάλλου X.

Για να επιτευχθεί η καθοδική προστασία μπορούμε να ακολουθήσουμε την εξής συνδεσμολογία:

- Συνδέουμε τον αρνητικό πόλο του τροφοδοτικού με το μέταλλο Μ. Συνδέουμε τον θετικό πόλο του τροφοδοτικού με το μέταλλο Χ.
- Συνδέδουμε ένα αμπερόμετρο μεταξύ το ενός πόλου της τροφοδοσίας και ενός από τα δύο μέταλλα.
- Εφαρμόζουμε τόση διαφορά δυναμικού στο τροφοδοτικό ώστε το ρεύμα που καταγράφει το αμπερόμετρο να είναι I_{app}.

Μία άλλη συνδεσμολογία είναι η εξής:

- Συνδέουμε τον αρνητικό πόλο του τροφοδοτικού με το μέταλλο Μ. Συνδέουμε τον θετικό πόλο του τροφοδοτικού με το μέταλλο Χ.
- Τοποθετούμε ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς πλησίον του μετάλλου Μ, εντός του ίδιο ηλεκτρολυτικού μέσου (διαβρωτικού διαλύματος).
- Συνδέδουμε ένα βολτόμετρο μεταξύ του ηλεκτροδίου αναφοράς και του μετάλλου Μ. Ο θετικός πόλος του βολτομέτρου συνδέεται με το μέταλλο Μ και ο αρνητικός (γείωση) με το ηλεκτρόδιο αναφοράς.
- Εφαρμόζουμε τόση διαφορά δυναμικού στο τροφοδοτικό ώστε το δυναμικό που καταγράφει το βολτόμετρο να είναι E_{app}.

Από τα παραπάνω είναι φανερό ότι για την εφαρμογή της καθοδικής προστασίας, το κύκλωμα θα διαρέεται από ρεύμα $I_{\rm app}$, υπό τάση αυτή του τροφοδοτικού. Η απαιτούμενη τάση του τροφοδοτικού εξαρτάται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του μετάλλου Μ και του μετάλλου Χ, την απόσταση μεταξύ τους και την αντίσταση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος (διαβρωτικού μέσου) που μεσολαβεί μεταξύ του μετάλλου Μ και Χ. Η απαιτούμενη τάση τροφοδοσίας θα είναι,

$$V = E_{\rm X} - E_{\rm app} + I_{\rm app} R_{\rm S} \tag{3.19}$$

όπου $R_{\rm S}$ η ωμική αντίσταση μεταξύ μετάλλου X και M, $E_{\rm app}$ το δυναμικό που έχει εφαρμοσθεί στον μέταλο M (κάθοδος) και $E_{\rm X}$ το δυναμικό που έχει αποκτήσει το μέταλλο X (άνοδος).

Υπό αυτές τις συνθήκες, η υπέρταση στην κάθοδο είναι $\eta_{\rm M} = E_{\rm app} - E_{\rm corr}$ και η υπέταση στην άνοδο είναι $\eta_{\rm X} = E_{\rm X} - E_{\rm OC,X}$, όπου $E_{\rm OC,X}$ είναι το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος του μετάλλου X (που μπορεί να είναι είτε μικτό δυναμικό ή δυναμικό ισορροπίας, ανάλογα με το είδος του μετάλλου και το διαβρωτικό μέσο). Συνεπώς, με όρους υπέρτασης, το απαιτούμενο δυναμικό V γράφεται,

$$V = \eta_{\rm X} (I_{\rm app}/A_{\rm X}) - \eta_{\rm M} (I_{\rm app}/A_{\rm M}) + I_{\rm app} R_{\rm S} + (E_{\rm OC,X} - E_{\rm corr})$$
(3.20)

Αν θεωρήσουμε ότι για το μέταλλο M ισχύει πρακτικά η καθοδική εξίσωση Tafel (δηλαδή συμβαίνει μόνο η αναγωγή του Ox) και η άνοδος είναι ιδανικά μη πολούμενη (δηλαδή $\eta_X \approx 0$) τότε,

$$V = -\beta_{\rm c} \log i_{\rm corr} + \beta_{\rm c} \log \frac{I_{\rm app}}{A_{\rm M}} + I_{\rm app} R_{\rm S} + \Delta E_{\rm OC}$$
(3.21)

3.4.3 Καθοδική προστασία για καλυμμένο μέταλλο

Η καθοδική προστασία εφαρμόζεται συνήθως σε μεταλλικές επιφάνειες που είναι καλυμμένες με κάποιο μονωτικό υλικό ή βαφή. Οι επικαλύψεις αυτές είναι φίλμ κάποιου πάχους που προστατεύουν το μέταλλο Μ από τη διάβρωση, ακόμα και απουσία καθοδικής προστασίας. Οποιοδήποτε είδος επικάλυψης, όμως, έχει μικροσκοπικούς πόρους ή ατέλειες που την καθιστούν ανεπαρκή για πλήρη παρεμπόδηση της διάβρωσης. Συνεπώς, απαιτείται η καθοδική προστασία και των καλυμμένων μεταλλικών επιφανειών.

Ας θεωρήσουμε ότι η επικάλυψη έχει αντίσταση επί μονάδα επιφάνειας $R_{\rm film}$. Αν η πυκνότητα ρεύματος στο μέταλλο M είναι $i_{\rm app}$, τότε η πτώση τάσης στην επικάλυψη είναι, $\Delta \Phi_{\rm film} = R_{\rm film} i_{\rm app}$. Δεδομένου ότι το μέταλλο M λειτουργεί ως κάθοδος, η πυκνότητα ρεύματος $i_{\rm app}$ είναι αρνητική, και η πτώση τάσης στην επικάλυψη γράφεται,

$$\Delta \Phi_{\rm film} = -R_{\rm f} |i_{\rm app}| = -R_{\rm film} \frac{I_{\rm app}}{A_{\rm M}} \tag{3.22}$$

Η υπέρταση στο επικαλυμμένο μέταλλο Μ θα είναι,

$$\eta'_{\rm M} = E_{\rm app} - E_{\rm corr} - \Delta \Phi_{\rm film} \tag{3.23}$$

όπου $\eta_{\rm M}=E_{\rm app}-E_{\rm corr}$ η υπέρταση απουσία επικάλυψης. Συνεπώς, η απαιτούμενη τάση θα είναι,

$$V = \eta_{\rm X} - \eta_{\rm M} - \Delta \Phi_{\rm film} + I_{\rm app} R_{\rm S} + \Delta E_{\rm OC}$$
(3.24)

όπου $\Delta E_{\rm OC} = E_{\rm OC,X} - E_{\rm corr}$.

Στην ειδική περίπτωση που $\eta_{\rm X} \approx 0$ και στο μέταλλο M συμβαίνει μόνο η αναγωγή του Ox, τότε,

$$V = -\beta_{\rm c} \log i_{\rm corr} + \beta_{\rm c} \log \frac{I_{\rm app}}{A_{\rm M}} + R_{\rm film} \frac{I_{\rm app}}{A_{\rm M}} + I_{\rm app} R_{\rm S} + \Delta E_{\rm OC}$$
(3.25)

Όπως δείξαμε παραπάνω, για να επιτευχθεί μείωση του ρυθμού διάβρωσης κατά α φορές, το δυναμικό του μετάλλου θα πρέπει να γίνει,

$$E_{\rm app} = E_{\rm corr} - \beta_{\rm a} \log \alpha$$

Το απαιτούμενο ρεύμα για να επιτευχτεί αυτό το δυναμικό, θα είναι,

$$I_{\rm app} = A_{\rm M} i_{\rm corr} 10^{-\frac{\eta'_{\rm M}}{\beta_c}} = A_{\rm M} i_{\rm corr} 10^{\frac{\Delta\Phi_{\rm film}}{\beta_c}} 10^{-\frac{\eta_{\rm M}}{\beta_c}}$$
(3.26)

Αντικαθιστώντας τις εκφράσεις του $\Delta \Phi_{\rm film}$ και $\eta_{\rm M},$

$$I_{\rm app} = A_{\rm M} i_{\rm corr} 10^{-\frac{R_{\rm film}I/A_{\rm M}}{\beta_{\rm c}}} \alpha^{\frac{\beta_{\rm a}}{\beta_{\rm c}}}$$
(3.27)

Παρατηρούμε ότι στο καλυμμένο μέταλλο, η 'αποτελεσματική' επιφάνεια έχει μειωθεί λόγω του όρου που περιλαμβάνει την (αρνητική) πτώση τάσης στην επικάλυψη.

Ασχήσεις

- 1. Να υπολογισθεί το απαιτούμενο ρεύμα και η εφαρμοζόμενη τάση για την καθοδική προστασία μίας μεταλλικής κατασκευής M εμβαδού 1 m² και η επίδραση της αντίστασης του ηλεκτρολυτικού μέσου. Να θεωρηθεί ότι άνοδος είναι ιδανικά μη πολούμενη και ότι η κάθοδος προστατεύεται επαρκώς όταν $\eta_{\rm M} = -0.5$ V. Τιμές σταθερών: $E_{\rm OC,X} = -0.76$ V, $E_{\rm corr} = -0.44$ V, $i_{\rm corr} = 10^{-4}$ A/m², $\beta_{\rm c} = 0.118$ V και $R_{\Omega} = 100$ Ω.
- 2. Να υπολογισθεί το απαιτούμενο ρεύμα και η εφαρμοζόμενη τάση για την καθοδική προστασία μίας μεταλλικής κατασκευής Μ εμβαδού 1 m² αν αυτή είναι καλυμμένη με επίστρωση αντίστασης $R_{\rm film} = 10^6 \ \Omega {\rm m}^2$. Να θεωρηθεί ότι άνοδος είναι ιδανικά μη πολούμενη και ότι η κάθοδος προστατεύεται επαρκώς όταν $\eta_{\rm M} = -0.5 \ {\rm V}$. Οι υπολογισμοί να γίνουν και για επιφάνεια 31.4 m². Τιμές σταθερών: $E_{\rm OC,X} = -0.76 \ {\rm V}$, $E_{\rm corr} = -0.44 \ {\rm V}$, $i_{\rm corr} = 10^{-4} \ {\rm A/m^2}$, $\beta_{\rm c} = 0.118 \ {\rm V}$ και $R_{\Omega} = 100 \ {\Omega}$.
- 3. Έστω ένα σύστημα καθοδικής προστασίας όπου η άνοδος είναι ιδανικά μη πολούμενη με $E_{\rm OC,X} = -0.7$ V, και το προς προστασία μέταλλο έχει τα εξής χαρακτηριστικά: $i_{\rm a}^0 = 10^{-5}$ A/m², $i_{\rm c}^0 = 10^{-7}$ A/m², $E_{\rm eq,a}^0 = -0.77$ V, $E_{\rm eq,c}^0 = -0.4$ V, $\beta_{\rm a} = 0.06$ V, $i_{\rm c} = 0.118$ V, και πυκνότητα d = 7.9 g/m³. Να υπολογιστούν:
 - Το δυναμικό διάβρωσης
 - Το ρεύμα διάβρωσης
 - Ο ρυθμός διείσδυσης σε mm/y.
 - Η διαφορά δυναμικού που θα δείξει ένα βολτόμετρο συνδεδεμένο μεταξύ ανόδου και μετάλλου M (με το + πόλο συνδεδεμένο στην άνοδο), σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος.
 - Το δυναμικό που πρέπει να αποκτήσει το μέταλλο M για να μειωθεί ο ρυθμός διάβρωσης κατά 10 φορές.
 - Το ρεύμα που απαιτείται για να μειωθεί ο ρυθμός διάβρωσης κατά 10 φορές, αν η επιφάνεια του μετάλου είναι 2 m².
 - Η απαιτούμενη τάση μεταξύ ανόδου και καθόδου αν η αντίσταση του διαβρωτικού περιβάλλοντος είναι 1000 Ω.

Κεφάλαιο 4

Παθητικοποίηση και ανοδική προστασία

4.1 Παθητικά μέταλλα

Η ανοδική δράση που πραγματοποιείται κατά τη διάβρωση των μετάλλων είναι η οξείδωση τους προς τα ιόντα τους, η οποία μπορεί να παρασταθεί με τη γενική αντίδραση,

$$\mathbf{M} \to \mathbf{M}^{n+} + n\mathbf{e} \tag{4.1}$$

Όμως, τα μέταλλα μπορούν να οξειδωθούν και προς τα οξείδια τους. Η οξείδωση αυτή μπορεί να παρασταθεί σχηματικά ως εξής,

$$M + H_2O \to MO_n + 2nH^+ + 2ne$$
(4.2)

Στην περίπτωση που το οξείδιο MO_n που καλύπτει τη μεταλλική επιφάνεια έχει ως αποτέλεσμα τη δραστική μείωση του ρεύματος (λόγω των μονωτικών ιδιοτήτων του), τότε λέμε ότι το μέταλλο παθητικοποιείται ή ότι στην επιφάνεια του σχηματίζεται ένα παθητικό στρώμα.

Μία χλασσική καμπύλη I - E για ένα μέταλλο που μπορεί να παθητικοποιηθεί παρουσιάζεται στο Σχ. 4.1. Για μικρές ανοδικές υπερτάσεις, δηλαδή τιμές εφαρμοζόμενου δυναμικού πλησίον του $E_{\rm eq}$, το ρεύμα αχολουθεί μία εξάρτηση από το δυναμικό τύπου Butler-Volmer. Όταν το δυναμικό λάβει την τιμή $E_{\rm pp}$ το ρεύμα έχει αποκτήσει τη μέγιστη τιμή του, $i_{\rm crit}$. Στην τιμή $E_{\rm pa}$ (δυναμικό παθητικοποίησης) το ρεύμα έχει λάβει μία πάρα πολύ μικρή τιμή, $i_{\rm pas}$ (ρεύμα παθητικοποίησης). Περαιτέρω αύξηση του δυναμικού δεν οδηγεί σε αύξηση του ρεύματος, δηλαδή το μέταλλο παραμένει παθητικοποιημένο. Τέλος, όταν το δυναμικό υπερβεί την τιμή $E_{\rm p}$ το ρεύμα αυξάνει. Η ζώνη παθητικοποίησης εκτείνεται σε δυναμικά $E_{\rm pa} < E < E_{\rm p}$.

4.2 Διάβρωση παθητικών μετάλλων

Η εμβάπτιση ενός μετάλλου που μπορεί να παθητικοποιηθεί σε ένα διαβρωτικό μέσο μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα τη διάβρωση του ή την αυθόρμητη παθητικοποίηση του. Στην πρώτη περίπτωση η απώλεια υλικού θα γίνεται με



Σχήμα 4.1: (α) Καμπύλη I-E (καμπύλη πόλωσης) παθητικού μετάλλου και (β) αντίστοιχο διάγραμμα Evans

ρυθμό που καθορίζεται από το $i_{\rm corr}$ ενώ στη δεύτερη περίπτωση το μέταλλο θα προστατεύεται δεδομένου ότι το ρεύμα $i_{\rm pas}$ έχει πάρα πολύ μικρή τιμή.

Οι κύριοι παράγοντες που καθορίζουν κατά πόσο ένα παθητικό μέταλλο θα παθητικοποιηθεί αυθόρμητα εφόσον εμβαπτιστεί σε ένα διαβρωτικό μέσο είναι:

- Η συγκέντρωση του οξειδωτικού
- Το είδος του οξειδωτικού
- Η χίνηση (πχ ανάδευση) του διαβρωτιχού μέσου

Έστω ότι το οξειδωτικό ανάγεται στην επιφάνεια του μετάλλου σύμφωνα με την αντίδραση,

$$Ox + ne \rightarrow Red$$
 (4.3)



Σχήμα 4.2: Επίδραση της συγκέντρωσης του οξειδωτικού στη διάβρωση παθητικού μετάλλου. Αύξηση της συγκέντρωσης οδηγεί σε θετικότερες τιμές $E_{\rm eq,c}$

Το δυναμικό ισορροπίας της δράσης αυτής καθορίζεται από την εξίσωση Nernst,

$$E_{\rm eq} = E_{\rm eq}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\rm Ox]}{[\rm Red]}$$
(4.4)

Παρατηρούμε ότι το E_{eq} εξαρτάται από τη συγκέντρωση του οξειδωτικού [Ox] και καθίσταται θετικότερο καθώς η συγκέντρωση του οξειδωτικού αυξάνει.

Η επίδραση της συγχέντρωσης του οξειδωτιχού στη συμπεριφορά ενός παθητιχού μετάλλου παρουσιάζεται στο Σχ. 4.2. Έστω ότι για μιχρές τιμές το [Ox] το δυναμιχό ισορροπίας της καθοδιχής δράσης είναι $E_{\rm eq,c}$. Προφανώς, η τιμή του ρεύματος διάβρωσης είναι $i_{\rm corr}$ και το μέταλλο διαβρώνεται. Αύξηση της [Ox] μετατοπίζει το δυναμιχό ισορροπίας της καθοδιχής δράσης στην τιμή $E'_{\rm eq,c}$. Στην περίπτωση αυτή το ρεύμα διάβρωσης μπορεί να έχει τιμή είτε $i'_{\rm corr}$ είτα $i_{\rm pas}$ (η ενδιάμεση κατάσταση είναι γενιχά ασταθής). Δυστυχώς η κατάσταση όπου το ρεύμα διάβρωσης ταυτίζεται με το ρεύμα παθητιχοποιήσης, αν και είναι ευσταθής, παρόλα αυτά εύχολα μεταπίπτει στην ενεργή κατάσταση όπου το ρεύμα διάβρωσης είναι $i'_{\rm corr}$. Συνεπώς, και στην περίπτωση αυτή, το μέταλλο διαβρώνεται με ρυθμό $i'_{\rm corr}$.

Περαιτέρω αύξηση της [Ox] μετατοπίζει το δυναμικό ισορροπίας της καθοδικής δράσης στην τιμή $E''_{eq,c}$. Στην περίπτωση αυτή το ρεύμα διάβρωσης έχει τιμή i_{pas} . Συνεπώς, το μέταλλο παθητικοποιείται αυθόρμητα και το ρεύμα διάβρωσης ταυτίζεται με το ρεύμα παθητικοποίησης. Στην περίπτωση αυτή, λοιπόν, το μέταλλο προστατεύεται αυθόρμητα από το στρώμα των οξειδίων που σχηματίζονται στην επιφάνεια του.



Σχήμα 4.3: Επίδραση του είδους του οξειδωτικού στη διάβρωση παθητικού μετάλλου. Το χημικό είδος που ανάγεται καθορίζει την τιμή E_{eq,c}.

Η επίδραση του είδους του οξειδωτικού μπορεί να διαπιστωθεί με το παρακάτω παράδειγμα. Έστω ένα μέταλλο που βρίσκεται εμβαπτισμένο μέσα σε νερό *απουσία οξυγόνου*. Στην περίπτωση αυτή, κι εφόσον το pH είναι ουδέτερο ή αλκαλικό, το οξειδωτικό είναι το νερό,

$$2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^- \tag{4.5}$$

με πρότυπο δυναμό -0.821 V. Έστω ότι τα ανοδικά και καθοδικά ρεύματα είναι αυτά που παρουσιάζονται στο Σχ. 4.3. Προφανώς, το μέταλλο θα διαβρώνεται με ρυθμό i_{corr}.

Έστω ότι το μέταλλο βρίσκεται εμβαπτισμένο μέσα σε νερό παρουσία οξυγόνου. Το οξειδωτικό είναι το οξυγόνο και η αντίδραση αναγωγής είναι,

$$O_2 + 4H_2O + 4e \to 4OH^- \tag{4.6}$$

με πρότυπο δυναμικό +0.401 V. Από το Σχ. 4.3 παρατηρούμε ότι το μέταλλο θα παθητικοποιηθεί αυθόρμητα. Ο ρυθμός διάβρωσης θα είναι πολύ μικρός και θα ταυτίζεται με το i_{pas}.

Η επίδραση της ανάδευσης του διαβρωτικού μέσου μπορεί να γίνει κατανοητή από το Σχ. 4.4 λαμβάνοντας υπόψη τη σχέση που καθορίζει την τιμή του οριακού ρεύματος. Η τιμή του οριακού ρεύματος της καθοδικής δράσης δίνεται από τη σχέση,

$$i_{\rm c,lim} = -nD_{\rm ox}\frac{C_{\rm O}^*}{\delta} \tag{4.7}$$

όπου $D_{\rm ox}$ ο συντελεστής διάχυσης του οξειδωτικού, $C_{\rm O}^*$ η συγκέντρωση του στο διαβρωτικό μέσο και δ το μήκος της στοιβάδας Nernst, δηλαδή της περιοχής



Σχήμα 4.4: Επίδραση του οριαχού ρεύματος της αναγωγής λόγω της ανάδευσης του υγρού στη διάβρωση παθητιχού μετάλλου.

όπου παρατηρούνται μεταβολές της συγκέντρωσης του οξειδωτικού. Η τιμή του δ εξαρτάται από την ανάδευση του υγρού στο οποίο είναι εμβαπτισμένο το μέταλλο. Έντονη ανάδευση έχει ως αποτέλεσμα την ομογενοποίηση του μέσου και συνεπώς μείωση του δ. Αλλά μείωση του δ οδηγεί σε αύξηση του $i_{\rm c,lim}$.

Έστω, λοιπόν, το μέταλλο απουσία ανάδευσης όπου το οξειδωτικό είναι το οξυγόνο. Η τιμή του οριακού ρεύματος είναι μικρή και το μέταλλο θα διαβρώνεται με ρυθμό i_{corr} . Το ίδιο θα συμβαίνει για εντονότερους ρυθμούς ανάδευσης όπου το ρεύμα διάβρωσης είναι ακόμα μεγαλύτερο, i'_{corr} . Για πολύ έντονη ανάδευση το $i_{c,lim}$ γίνεται πολύ μεγάλο - μεγαλύτερο από το i_{crit} . Στην περίπτωση αυτή το μέταλλο προστατεύεται αυθόρμητα και το ρεύμα διάβρωσης ταυτίζεται με το ρεύμα παθητικοποίησης.

4.3 Ανοδική προστασία

Η μέθοδος της ανοδικής προστασίας εφαρμόζεται συνήθως με επιβολή δυναμικού και υπό τις εξής προϋποθέσεις:

- 1. Το μέταλλο ή κράμα θα πρέπει να μπορεί να παθητικοποιηθεί
- Δεν μπορεί να εφαρμοσθεί καμία από τις άλλες γνωστές τεχνικές προστασίας

Το δεύτερο χριτήριο μπορεί να ισχύει χυρίως όταν το περιβάλλον είναι έντονα διαβρωτικό.

Ανοδική προστασία επιτυγχάνεται εφαρμόζοντας στο μέταλλο δυναμικό *Ε* με τιμή,

$$E_{\rm pa} < E < E_{\rm p} \tag{4.8}$$



Σχήμα 4.5: Ανοδική προστασία μίας μεταλλικής δεξαμενής.

Για τιμές του δυναμιχού μεταξύ αυτών των τιμών, το μέταλλο προστατεύεται καθώς το ρεύμα ταυτίζεται με το ρεύμα παθητιχοποίησης. Θα πρέπει να τονισθεί ότι η διατήρηση μίας μεταλλιχής χατασχευής σε συνθήχες ανοδιχής προστασίας είναι συνήθως μία σχετική οικονομική διεργασία καθώς το ρεύμα που διαρρέει το μέταλλο είναι πολύ μικρό (ταυτίζεται με το ρεύμα παθητιχοποίησης). Θα πρέπει να ληφθεί υπόψη, όμως, ότι προχειμένου να παθητιχοποίησης). Θα πρέπει να ληφθεί υπόψη, όμως, ότι προχειμένου να παθητιχοποιηθεί το μέταλλο, το δυναμικό σαρώνεται από την τιμή ανοικτού χυκλώματος μέχρι την τιμή E με ένα σχετικά χαμηλό ρυθμό. Συνεπώς, για να παθητιχοποιηθεί η μεταλλική κατασχευή το ρεύμα θα πάρει πολύ μεγάλες τιμές, $i_{\rm crit}$. Ενδεικτικά να αναφέρουμε ότι για την διατήρηση της ανοδικής προστασίας μίας σιδερένιας κατασχευής σε διαβρωτικό μέσο 1 M H₂SO₄ απαιτείται ρεύμα $i_{\rm pas} = 12 \ \mu {\rm A/cm}^2$ ενώ για την παθητιχοποίηση της κατασχευής $i_{\rm crit} = 2.3 \ {\rm mA/cm}^2$.

Ένα παράδειγμα ανοδιχής προστασίας μία δεξαμενής από το διαβρωτικό υγρό με την οποία είναι γεμάτη παρουσιάζεται στο Σχ. 4.5. Με την κατάλληλη συνδεσμολογία, η δεξαμενή αποτελεί την άνοδο της διάταξης. Το δυναμικό της ανόδου ελέγχεται με τη βοήθεια του ηλεκτροδίου αναφοράς και του ποτενσιομέτρου. Ως κάθοδος χρησιμοποιείται ηλεκτρόδιο όπου η αναγωγική δράση γίνεται ταχύτατα. Συχνά χρησιμοποιούνται περισσότερες των μία καθόδων, κατάλληλα τοποθετημένων, ώστε να διασφαλίζεται η ομοιογενής παθητικοποίηση της κατασκευής.

4.4 Κινητική της ανάπτυξης οξειδίων

Ο ρυθμός της ανάπτυξης οξειδίων πάνω στην επιφάνεια των μετάλλων προκύπτει από την εφαρμογή του νόμου Faraday για την περίπτωση αυτή. Συνεπώς, αν i_p είναι η πυκνότητα ρεύματος παθητικοποίησης τότε ο ρυθμός ανάπτυξης του

οξειδίου, σε μονάδες μήχους ανά μονάδα χρόνου θα είναι,

$$\frac{dx}{dt} = \frac{i_{\rm p}V_{\rm ox}}{nF} \tag{4.9}$$

όπου, $V_{\rm ox}$ ο γραμμομοριαχός όγχος $M_{\rm ox}/D$ του οξειδίου που έχει μοριαχό βάρος $M_{\rm ox}$ και πυχνότητα D. Αν, η πυχνότητα ρεύματος παθητιχοποίησης είναι σταθερή, δηλαδή ανεξάρτητη του χρόνου, τότε προχύπτει ότι το πάχος του οξειδίου x θα αχολουθεί την παραχάτω σχέση,

$$x = \frac{i_{\rm p} V_{\rm ox}}{nF} t \tag{4.10}$$

Προχειμένου να προδιορισθεί ο ρυθμός ανάπτυξης του οξειδίου και η μεταβολή του πάχους του στην περίπτωση που το i_p δεν είναι σταθερό, θα πρέπει ληφθεί υπόψη ένα μοντέλο για την εξάρτηση του ρεύματος από την υπέρταση η. Θεωρείται, λοιπόν ότι η πτώση τάσης κατά μήχος του οξειδίου πάχους x είναι γραμμική, συνεπώς η ένταση του πεδίου εντός του παθητιχού στρώματος είναι η/x. Αυτό το ηλεχτρικό πεδίο, με ένταση η/x είναι υπεύθυνο για την χίνηση των φορέων του ρεύματος εντός του παθητιχού στρώματος (ιόντων ή οπών). Συνεπώς, η πυχνότητα ρεύματος εντός του παθητιχού στρώματος θα είναι,

$$i = i_{\rm f} - i_{\rm b} = i^0 e^{\frac{B\eta}{x}} - i^0 e^{-\frac{B\eta}{x}} = 2i^0 \sinh \frac{B\eta}{x}$$
(4.11)

όπου i^0 η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής και $B = \frac{azF}{RT}$. Η παραπάνω σχέση έχει τη μορφή μίας εξίσωσης Butler-Volmer, αλλά ο εκθετικός όρος είναι συνάρτηση του πάχους x. Επίσης, η σταθερά a έχει μονάδες μήκους.

Στην περίπτωση που η ένταση του πεδίου η/x είναι υψηλή (high field approximation), δηλαδή όταν η υπέρταση είναι μεγάλη ή/και το πάχος του στρώματος είναι μικρό, τότε η Εξ. (4.11) γίνεται,

$$i = i^0 e^{\frac{Bh}{x}} \tag{4.12}$$

Αντικαθιστώντας στην Εξ. (4.9) προκύπτει η εξάρτηση του ρυθμού από την ένταση του πεδίου,

$$\frac{dx}{dt} = \frac{V_{\rm ox}}{nF} i^0 e^{\frac{B\eta}{x}} \tag{4.13}$$

Στην περίπτωση που η ένταση του πεδίου η/x είναι χαμηλή (low field approximation), δηλαδή όταν η υπέρταση είναι μικρή ή/και το πάχος του στρώματος είναι μεγάλο, τότε η Εξ. (4.11) γίνεται,

$$i = \frac{2i^0 B}{x} \eta = \frac{\eta}{R_{\text{ox}}} \tag{4.14}$$

όπου $R_{ox} = \frac{x}{2i_0B}$ η αντίσταση του οξειδίου πάχους x. Αντικαθιστώντας στην Εξ. (4.9) προκύπτει η εξάρτηση του ρυθμού από την ένταση του πεδίου,

$$\frac{dx}{dt} = \frac{2i^0 B V_{\rm ox}}{nF} \frac{\eta}{x} \tag{4.15}$$

ή, μετά από ολοκλήρωση,

$$x = C\sqrt{t} \tag{4.16}$$

όπου $C = \sqrt{\frac{4i^0 B V_{\text{ox}} \eta}{nF}}$. Συνεπώς, όταν ισχύει η παραδοχή του χαμηλού πεδίου, το πάχος του οξειδίου αναμένεται να αυξάνεται γραμμικά με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου.

Προφανώς, στη γενική περίπτωση, η εξάρτηση του ρυθμού από την ένταση του πεδίου θα είναι,

$$\frac{dx}{dt} = \frac{2i^0 V_{\text{ox}}}{nF} \sinh \frac{B\eta}{x} \tag{4.17}$$

Ασκήσεις

1. Να υπολογισθεί η ελάχιστη συγκέντρωση O_2 σε mL/L που απαιτείται για να παθητικοποιηθεί ο σίδηρος σε ουδέτερο διάλυμα 3% Na₂SO₄ αν ο συντελεστής διάχυσης του οξυγόνου είναι $D = 2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ και η τιμή του κρίσιμου ρεύματος είναι $i_{\text{crit}} = 2.19 \times 10^2 \text{ mA/cm}^2$. Να επαναληφθεί ο υπολογισμός για κράμα 12% Cr-Fe όπου $i_{\text{crit}} = 2.21 \times 10^{-3} \text{ mA/cm}^2$. Να θεωρηθεί ότι η στοιβάδα διάχυσης έχει μήκος $\delta = 0.05 \text{ cm}$.

Κεφάλαιο 5

Γαλβανική διάβρωση και γαλβανική προστασία

5.1 Το φαινόμενο της γαλβανικής διάβρωσης

Οι μεταλλικές κατασκευές αποτελούνται συχνά από μέταλλα ή κράματα σε επαφή. Σε τέτοιες περιπτώσεις έχει παρατηρηθεί ότι παρουσία διαβρωτικού μέσου το ένα μέταλλο ή κράμα διαβρώνεται εντονότερα ενώ το άλλο προστατεύεται. Μία σχηματική αναπαράσταση δίνεται στο Σχ. 5.1. Στο σχήμα αυτό, το μέταλλο Α διαβρώνεται σύμφωνα με την αντίδραση,

$$\mathbf{A} \to \mathbf{A}^{n+} + n\mathbf{e}$$

δηλαδή δρα ως άνοδος. Στο μέταλλο Β συμβαίνει αποκλειστικά η αναγωγή,

$$Ox + ne \rightarrow Red$$

δηλαδή δρα ως κάθοδος. Τα ηλεκτρόνια που απαιτούνται για την αναγωγή στην καθοδική περιοχή προέρχονται από την οξείδωση του Α στην ανοδική περιοχή. Δεδομένου ότι το μέταλλο Β δεν συμμετέχει στην αναγωγή του Οχ ή στην οξείδωση του Α, παραμένει ως έχει, δηλαδή το μέταλλο Β προστατεύεται.

Ας παρατηρήσουμε δύο παραδείγματα. Έστω ο σίδηρος ή χάλυβας χαμηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα που βρίσκεται σε επαφή με χαλκό. Στην περίπτωση αυτή παρατηρείται ότι ο σίδηρος διαβρώνεται έντονα ενώ ο χαλκός προστατεύεται. Αν ο σίδηρος βρίσκεται σε επαφή με ψευδάργυρο παρατηρείται το αντίθετο φαινόμενο: ο σίδηρος προστατεύεται ενώ ο ψευδάργυρος διαβρώνεται έντονα.

Η συγκριτική τάση των μετάλλων να διαβρώνονται ή να προστατεύονται όταν βρίσκονται σε ηλεκτρική επαφή μεταξύ τους παρουσιάζεται στην γαλβανική σειρά των μετάλλων, Σχ. 5.2. Στον πίνακα αυτό, μέταλλα ή κράματα που βρίσκονται υψηλά στην σειρά διαβρώνονται εύκολα (είναι λιγότερο ευγενή) ενώ μέταλλα ή κράματα χαμηλά στη σειρά διαβρώνονται δυσκολότερα (είναι περισσότερο ευγενή). Για παράδειγμα, αν ο κασίτρος (tin) βρίσκεται σε ηλεκτρική επαφή με κράμα αλουμινίου (aluminum alloy) τότε ο κασίτερος θα προστατευθεί ενώ το κράμα αλουμινίου θα διαβρωθεί έντονα.



Σχήμα 5.1: Σχηματική αναπαράσταση της γαλβανικής διάβρωσης δύο μετάλλων Α και Β, όπου το Α διαβρώνεται ενώ το δεύτερο προστατεύεται. Το μέταλλο Α δρα ως άνοδος ενώ το μέταλλο Β ως κάθοδος.

Θα πρέπει να τονιστεί ότι η γαλβανική σειρά δεν ταυτίζεται με την σειρά των πρότυπων δυναμικών. Η γαλβανική σειρά φανερώνει την συγκριτική τάση προς διάβρωση μετάλλων και κραμάτων που βρίσκονται σε ηλεκτρική επαφή. Επίσεις, θα πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι η γαλβανική σειρά που παρουσιάζεται στο Σχ. 5.2 ισχύει για διαλύματα χλωριούχου νατρίου. Σύμφωνα με τη σειρά αυτή το μαγνήσιο Mg είναι πολύ δραστικό και δρα ως άνοδος ενώ ο γραφίτης C είναι πολύ λιγότερο ενεργός και δρα ως κάθοδος.

Ένα χαραχτηριστικό παράδειγμα αστοχίας λόγο γαλβανικής διάβωσης είναι το εξής: Παρατηρήθηκε έντονη διάβρωση στη βάση δεξαμενής που ήταν κατασκευασμένη από χάλυβα χαμηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα. Αποφασίστηκε να αντικατασταθεί η βάση της δεξαμενής με βάση από ανοξείδωτο χάλυβα. Επιπλέον, αποφασίσθηκε να βαφούν τα εσωτερικά τοιχώματα της δεξαμενής που αποτελούνταν από χάλυβα ώστε να προστατευθούν από τη διάβρωση, Σχ. 5.3. Παρόλα αυτά, μετά από ορισμένο χρονικό διάστημα παρατηρήθηκε ότι τα τοιχώματα της δεξαμενής παρουσίασαν οπές που οφείλονταν στην διάβρωση του υλιχού. Η έντονη διάβρωση των τοιχωμάτων μπορεί να ερμηνευθεί ως εξής: Παρατηρώντας τη γαλβανική σειρά βλέπουμε ότι ο ανοξείδωτος χάλυβας είναι ευγενέστερος του χάλυβα χαμηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα. Συνεπώς, η βάση της δεξαμενής προστατεύεται και δρα ως κάθοδος ενώ τα τοιχώματα διαβρώνονται έντονα δρώντας ως άνοδο, όπου το ρεύμα διάβρωσης έστω I_{corr}. Η επικάλυψη των τοιχωμάτων αντί να προστατεύσουν είχαν το αντίθετο αποτέλεσμα. Η διάβρωση του χάλυβα πραγματοποιόντων στη βάση των μικροσκοπικών οπών της βαφής. Έστω ότι το (πολύ μικρό) εμβαδό των οπών ήταν Α. Συνε-



Σχήμα 5.2: Γαλβανική σειρά διαφόρων μετάλλων και κραμάτων.



Σχήμα 5.3: Αστοχία λόγω γαλβανικής διάβρωσης. Ο ρυθμός διάβρωσης εντός των οπών της επικάλυψης είναι πολύ μεγάλος.

πώς η πυχνότητα ρεύματος εντός των οπών $i_{\rm corr} = I_{\rm corr}/A$ ήταν τεράστια, με αποτέλεσμα την μεγάλη απώλεια υλιχού εντός των οπών.

Η γαλβανική διάβρωση μπορεί να αποφευχθεί με τους παρακάτω τρόπους:

- 1. Χρήση μετάλλων που βρίσκονται κοντά στη γαλβανική σειρά
- Χρήση μονωτικών φλατζών για αποφυγή ηλεκτρικών (γαλβανικών) επαφών
- Το εμβαδόν της ανόδου να είναι πολύ μεγαλύτερο από το εμβαδό της καθόδου
- Κατασκευή με τρόπο τέτοιο ώστε η αντικαστάσταση της ανόδου να είναι εύκολη.
- Να επικαλύπτονται με βαφή τα καθοδικά όχι τα ανοδικά μέρη της κατασκευής

5.2 Κινητική της γαλβανικής διάβρωσης

Ας θεωρήσουμε την απλούστερη περίπτωση γαλβανικής διάβρωσης όπου ένα μέταλλο Α βρίσκεται σε επαφή με ένα ευγενές μέταλλο Β. Ας θεωρήσουμε ότι



Σχήμα 5.4: Γαλβανική διάβρωση ενός μετάλλου Α σε επαφή με ένα ευγενές μέταλλο Β.

η αναγωγική δράση στην επιφάνεια των μετάλλων Α και Β είναι η αναγωγή των υδρογονοκατιόντων,

$$2\mathrm{H}^+ + 2\mathrm{e} \to \mathrm{H}_2 \tag{5.1}$$

Ας θεωρήσουμε, επίσης, ότι η κινητική της καθοδικής δράσης στο μέταλλο Β είναι ταχύτερη από την κινητική της καθοδικής δράσης στο μέταλλο Α, δηλαδή,

 $i_{0,c,B} > i_{0,c,A}$

Τέλος, ας θεωρήσουμε ότι το ευγενές μέταλλο B δεν διαβρώνεται καθόλου. Πριν έρθουν τα μέταλλα A και B σε γαλβανική επαφή, το μέταλλο A θα διαβρώνεται με ρυθμο $i_{\rm corr}$, όπως αυτός καθορίζεται από τις τιμές των πυκνοτήτων ρεύματος ανταλλαγής $i_{0,\rm a,A}$ και $i_{0,\rm c,A}$. Το δυναμικό διάβρωσης του μετάλλου A θα είναι $E_{\rm corr}$, $\Sigma\chi$. 5.4

Εφόσον το μέταλλο A έρθει σε επαφή με το μέταλλο B, το συνολικό καθοδικό ρεύμα θα είναι, $i_c = i_{c,A} + i_{c,B}$. Το ανοδικό ρεύμα παραμένει το ίδιο, καθώς το μέταλλο B είναι ευγενές και δεν οξειδώνεται. Συνεπώς, για το δυναμικό του γαλβανικού ζεύγους ισχύει,

$$E_{\rm coup} > E_{\rm corr}$$

Για αυτήν την τιμή δυναμικού $E_{\rm coup}$ ισχύει,

$$i_{\rm coup} > i_{\rm corr}$$

συνεπώς, το μέταλλο Α θα διαβρώνεται με ρυθμό i_{coup} μεγαλύτερο από το i_{corr}, όταν αυτό έρχεται σε γαλβανική επαφή με ένα ευγενέστερο μέταλλο.



Σχήμα 5.5: Γαλβανική διάβρωση ενός μετάλλου Α σε επαφή με ένα ευγενές μέταλλο Β. Στην περίπτωση της πράσινης καμπύλης, το εμβαδόν του ευγενούς μετάλλου έχει δεκαπλασιασθεί.

Από το παραπάνω παράδειγμα γίνεται φανερό ότι ο ρυθμός της διάβρωσης του λιγότερο ευγενούς μετάλλου κατά την γαλβανική διάβρωση εξαρτάται από το ρυθμό αναγωγής του οξειδωτικού στο περισσότερο ευγενές μέταλλο. Ας δούμε τη συμβαίνει στην περίπτωση που η αντίδραση Εξ. (5.1) λαμβάνει χώρα στον ψευδάργυρο Zn, χρυσό Au και λευκόχρυσο Pt. Η αναγωγή των H⁺ είναι πολύ ταχύτερη στον Pt από ότι στον Au. Επίσης, η αναγωγή αυτή είναι ταχύτερη στον Au απ΄ ότι στον Zn. Δηλαδή, ισχύει,

$$i_{0,c,Zn} < i_{0,c,Au} < i_{0,c,Pt}$$

Συνέπεια της παραπάνω σχέσης των ρευμάτων ανταλλαγής είναι ότι η διάβρωση του ψευδαργύρου είναι πολύ πιο έντονη στο γαλβανικό ζεύγος Zn-Pt απ΄ ότι στο ζεύγος Zn-Au. Το γεγονός αυτό δικαιολογεί την κατάταξη του Pt ως ευγενέστερου του Au στην γαλβανική σειρά, αν και ο λευκόχρυσος είναι λιγότερο ευγενής του χρυσού στην ηλεκτροχημική σειρά, καθότι $E_{\rm Pt^{2+}/Pt} = 1.2$ V ενώ $E_{\rm Au^{2+}/Au} = 1.5$ V.

Στην περίπτωση της γαλβανικής διάβρωσης ιδιαίτερη σημασία αποκτά το σχετικό εμβαδόν του ανοδικού και καθοδικού μετάλλου. Έστω ότι ένα μέταλλο A εμβαδού 1 cm² βρίσκεται σε επαφή με ένα ευγενές μέταλλο B εμβαδού 1 cm². Έστω ότι το ρεύμα που αντιστοιχεί στο δυναμικό $E_{\rm coup}$ είναι $I_{\rm coup}$, Σχ. 5.5. Προφανώς, η πυκνότητα του ρεύματος που αντιστοιχεί στη διάβρωση του μετάλλου A είναι $i_{\rm coup} = I_{\rm coup}$. Αν το εμβαδό του μετάλλου παραμείνει 1 cm² ενώ του B γίνει 10 cm², τότε το $I'_{\rm coup}$ είναι δέκα φορές μεγαλύτερο από το μετάλλου A θα είναι $i'_{\rm coup} = I_{\rm coup}$. Συνεπώς, για να αποφευχθεί η



Σχήμα 5.6: Γαλβανική διάβρωση ενός μετάλλου Α σε επαφή με ένα μέταλλο Β. Το μέταλλο Α διαβρώνεται ενώ το Β προστατεύεται.

γαλβανική διάβρωση το εμβαδόν της καθόδου θα πρέπει να είναι πολύ μικρότερο από το εμβαδόν της ανόδου.

Η περίπτωση γαλβανικής επαφής δύο μετάλλων που μπορούν και τα δύο να διαβρωθούν είναι η πιο συχνή. Στην γενική περίπτωση που παρουσιάζεται στο Σχ. 5.6 το μέταλλο Α διαβρώνεται εντονότερα ενώ το μέταλλο Β προστατεύεται. Το ανοδικό ρεύμα του Α συμβολίζεται με την κόκκινη καμπύλη ενώ το καθοδικό ρεύμα στο Α με την μωβ καμπύλη. Η τομή τους ορίζει το ρεύμα διάβρωσης και το δυναμικό διάβρωσης για το μέταλλο Α. Το ανοδικό ρεύμα του μετάλλου Β συμβολίζεται με την πορτοκαλί. Η τομή τους ορίζεται με την μπλε καμπύλη ενώ το καθοδικό με την πορτοκαλί. Η τομή τους ορίζετει το ρεύμα διάβρωσης και το δυναμικό διάβρωσης για το μέταλλο Β. Το συνολικό ανοδικό ρεύμα συμβολίζεται με την μπλε καμπύλη ενώ το καθοδικό με την πορτοκαλί. Η τομή τους ορίζετει το ρεύμα διάβρωσης και το δυναμικό διάβρωσης για το μέταλλο Β. Το συνολικό ανοδικό ρεύμα συμβολίζεται με την μαύρη διακεκομένη καμπύλη ενώ το συνολικό το συνολικό καθοδικό με την κυανή διακεκομένη καμπύλη. Το σημείο τομής τους ορίζει το ρεύμα του γαλβανικού ζεύγους $i_{\rm coup}$ και το δυναμικό του γαλβανικού ζεύγους $E_{\rm coup}$. Τα μέταλλο Α και Β βρίσκονται τώρα σε δυναμικό $E_{\rm coup}$. Το ρεύμα που αντιστοιχεί στη διάβρωση του Α έχει αυξηθεί (τιμή $i_{\rm A}$) ενώ το ρεύμα που αντιστοιχεί στο Β έχει μειωθεί (τιμή $i_{\rm B}$).

5.3 Ρυθμός γαλβανικής διάβρωσης

Όπως έχει καταδειχθεί από τα παραπάνω παραδείγματα ο ρυθμός της γαλβανικής διάβρωσης αντιστοιχεί με την πυκνότητα του γαλβανικού ρεύματος στην άνοδο.

Προχειμένου να προσδιορισθεί ο ρυθμός γαλβανιχής διάβρωσης χρησιμοποιούνται οι καμπύλες πόλωσης, σαν και αυτές που παρουσιάζονται στα Σχ. 5.7 και 5.8, όπου το διαβρωτικό μέσο είναι 3 % NaCl και 1 N H₂SO₄, αντίστοιχα. Οι καμπύλες πόλωσης που παρουσιάζονται αφορούν τις αντίστοιχες ανοδικές και καθοδικές καμπύλες *απουσία* γαλβανικής επαφής.

Έστω ότι 1 cm^2 χαλκού Cu βρίσκεται σε γαλβανική επαφή με 1 cm^2 αλουμινίου Al. Σύμφωνα με τη γαλβανική σειρά, Σχ. 5.2, αναμένουμε το αλουμίνου να δρα ως άνοδος και να διαβρώνεται ενώ ο χαλκός να δρα ως κάθοδος και να προστατεύεται. Προκειμένου να προσδιορίσουμε τον ρυθμό της γαλβανικής διάβρωσης σε διάλυμα 3 % NaCl, εντοπίζουμε τις καμπύλες πόλωσης του χαλκού,

$$Cu \to Cu^{2+} + 2e \tag{5.2}$$

ενώ η καθοδική καμπύλη αντιστοιχεί στην αναγωγή του διαλυμένου οξυγόνου στην επιφάνεια του χαλκού,

$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^- \tag{5.3}$$

Στο διάγραμμα αυτό, το οριακό ρεύμα της αναγωγής του οξυγόνου βρίσκεται εντός του διαστήματος που ορίζεται από τις κάθετες διακεκομένες ευθείες.

Στη συνέχεια, εντοπίζουμε την χαμπύλη οξείδωσης του αλουμινίου,

$$\mathrm{Al} \to \mathrm{Al}^{3+} + 3\mathrm{e} \tag{5.4}$$

Παρατηρούμε ότι η καμπύλη αυτή τέμνει την καθοδική καμπύλη του χαλκού (δηλ. την αναγωγή του οξυγόνου στην επιφάνεια του χαλκού) σε ένα σημείο που αντιστοιχεί σε ρεύμα περίπου 70 μA, δηλαδή πυκνότητα ρεύματος 70 μA/cm² δεδομένου ότι η επιφάνεια του αλουμινίου είναι 1 cm².

Εφόσον η επιφάνεια του χαλχού - που δρα ως χάθοδος - δεχαπλασιασθεί, η χαθοδιχή χαμπύλη του χαλχού θα αυξηθεί χατά δέχα φορές. Το σημείο τομής της χαμπύλης αυτής με την ανοδιχή χαμπύλη του αλουμινίου θα αντιστοιχεί σε ρεύμα περίπου 700 μA. Ο ρυθμός αναγωγής του οξυγόνου στον χαλχό θα είναι 70 μA/cm² αλλά ο ρυθμός της γαλβανιχή διάβρωσης του αλουμινίου θα είναι 700 μA/cm².

Ένα ενδιαφέρον φαινόμενο που μπορεί να παρατηρηθεί κατά την γαλβανική επαφή των μετάλλων είναι η γαλβανική παθητικοποίηση. Ας θεωρήσουμε το τιτάνιο Τi το οποίο διαβρώνεται έντονα σε αραιά διαλύματα θειικού οξέος. Όταν το τιτάνιο συζευχθεί γαλβανικά με λευκόχρυσο, ο ρυθμός διάβρωσης του τιτανίου μειώνεται. Η μείωση αυτή είναι αντίθετη με την γαλβανική σειρά των μετάλλων, Σχ. 5.2.

Ας παρατηρήσουμε το Σχ. 5.8 όπου παρουσιάζονται οι καμπύλες πόλωσης διαφόρων μετάλλων σε 1 N H₂SO₄. Αν εντοπίσουμε την ανοδική καμπύλη πόλωσης του τιτανίου θα παρατηρήσουμε ότι το τιτάνιο παθητικοποιείται σε δυναμικό



Σχήμα 5.7: Καμπύλες πόλωσης διαφόρων μετάλλων σε διάλυμα 3% NaCl.

περίπου -0.3 V. Η καθοδική καμπύλη πόλωσης του λευκοχρύσου αντιστοιχεί στην αναγωγή,

$$2\mathrm{H}^+ + 2\mathrm{e} \to \mathrm{H}_2 \tag{5.5}$$

Το σημείο τομής των δύο αυτών καμπυλών αντιστοιχεί σε δυναμικό θετικότερο του δυναμικού παθητικοποίησης του τιτανίου. Συνεπώς, λόγω της γαλβανικής σύζευξης, το τιτάνιο θα παθητικοποιηθεί. Το ρεύμα της γαλβανικής διάβρωσης θα ταυτίζεται με το παθητικό ρεύμα του τιτανίου, δηλαδή περίπου 3 $\mu A/cm^2$, εφόσον οι επιφάνειες ανόδου και καθόδου είναι ίσες.

Ασχήσεις

- Θεωρείστε μία μεταλλική δοκό από σίδηρο (Fe), εμβαπτισμένη σε διάλυμα 1Ν θειικού οξέος (H₂SO₄). Το εμβαδόν της δοκού είναι 1 m² και το πάχος της 10 cm. Η δοκός επιτελεί τη λειτουργία της για όσο διάστημα το πάχος της είναι μεγαλύτερο των 8 cm.
 - (α΄) Περιγράψτε τα όργανα και τη συνδεσμολογία ώστε να προσδιορισθεί το δυναμικό διάβρωσης της δοκού.
 - (β΄) Να υπολογισθεί μετά από πόσο χρόνο θα πρέπει να αντικατασταθεί η δοκός αν η πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης είναι $i_{\rm corr}=1\times10^{-3}~{\rm A/cm^2}.$
 - (γ΄) Να εκτιμηθεί μετά από πόσο χρόνο θα πρέπει να αντικατασταθεί η δοκός, αν αυτή βρίσκεται σε γαλβανική επαφή με ράβδο αλουμινίου ίδιας επιφάνειας.



Σχήμα 5.8: Καμπύλες πόλωσης διαφόρων μετάλλων σε διάλυμα 1 Ν $\rm H_2SO_4.$

Κεφάλαιο 6

Εντοπισμένη διάβρωση

6.1 Χαρακτηριστικά της εντοπισμένης διάβρωσης

Η εντοπισμένη διάβρωση είναι ένα είδος διάβρωσης που παρατηρείται σε συγκεκριμένα σημεία της επιφάνειας του μετάλλου και έχει ως αποτέλεσμα τον υψηλό ρυθμό διείσδησης σε πολύ μικρές περιοχές του μετάλλου. Εκδηλώνεται συνήθως ως διάβρωση με βελονισμούς (pitting corrosion) ή διάβρωσης με σχισμές (crevice corrosion).

Κατά τη διάβρωση με βελονισμούς, η διάβρωση είναι εντοπισμένη συνήθως σε περιοχές που είναι καλυμένες με, φαινομενικά 'αθώα' προϊόντα διάβρωσης. Επίσης, συχνά παρατηρείται σε περιοχές με σχισμές ή μεταξύ ενώσεων μετάλλουμετάλλου ή μετάλλου και άλλου μη μεταλλικού υλικού. Επίσης, συχνά σχετίζεται με παθητικά μέταλλα καθώς εκδηλώνεται ως καταστροφή του παθητικού στρώματος παρουσία χλωριόντων, Cl⁻.

Προκειμένου να αποφευχθεί η εντοπισμένη διάβρωση, προτείνονται τα παρακάτω:

- 1. Μείωση της 'επιθετικότητας' του διαβρωτικού περιβάλλοντος,
 - Μείωση της συγκέντρωσης των χλωριόντων
 - Αύξηση του pH
 - Μείωση της θερμοκρασίας
- 2. Αύξηση της αντίστασης στη διάβρωση του μετάλλου ή του χράματος
- 3. Αποφυγή στάσιμων διαβρωτικών διαλυμάτων (αποφυγή επικαθήσεων)
 - Συνεχή ή συχνή ροή του διαβρωτικού μέσου
 - Σχεδιασμός ώστε να αποφεύγονται περιοχές όπου μπορεί να λιμνάσει το διαβρωτικό μέσω
 - Περιοδικός καθαρισμός της μεταλλικής επιφάνειας
 - Διήθηση του διαβρωτικού μέσου (αποφυγή καταβυθίσεων)



Σχήμα 6.1: Μεταβολή της ανοδικής καμπύλης πόλωσης παθητικοποιημένου μετάλλου παρουσία χλωριόντων.

- Σχεδιασμός που να επιτρέπει την πλήρη αποστράγγιση του διαβρωτιχού μέσου
- Επιμελής χρήση αναστολέων διάβρωσης έτσι ώστε όλη η επιφάνεια να προστατεύεται
- Εφαρμογή καθοδικής προστασίας αν το διαβρωτικό μέσο δεν είναι πολύ 'επιθετικό'
- 6. Αποφυγή σχισμών σε περιοχές συγκολήσεων ή ενώσεων

6.2 Μηχανισμός της διάβρωσης με βελονισμούς

Συχνά παρατηρείται η αύξηση των ανοδικών ρεύματων με αύξηση της συγκέντρωσης των χλωριόντων. Σε παθητικά μέταλλα, δραματική αύξηση του ρεύματος παρατηρείται στην περιοχή του $E_{\rm p}$, όπως φαίνεται στο Σχ. 6.1.

Η διάβρωση με βελονισμούς συμβαίνει χυρίως σε δύο στάδια. Το πρώτο στάδιο αφορά την *έναρξη* του βελονισμού. Ας υποθέσουμε ότι το μέταλλο είναι ο σίδηρος, στην επιφάνεια του οποίου έχει σχηματισθεί παθητικό στρώμα FeOOH. Το οξείδιο προσβάλεται χημικά από τα χλωριόντα,

$$FeOOH + Cl^- \rightarrow FeOCl + OH^-$$
 (6.1)

Το άλας FeOCl που σχηματίζεται, υδρολύεται με αποτέλεσμα την επαναδημιουργία των χλωριόντων,

$$FeOCl + H_2O \rightarrow Fe^{3+} + Cl^- + 2OH^-$$
(6.2)



Σχήμα 6.2: Τα τρία βήματα δημιουργίας οπής λόγω βελονισμού. (α) Το παθητικό στρώμα προσβάλεται από ιόντα χλωρίου, (β) δημιουργείται το στρώμα άλατος και (γ) το άλας υδρολύεται.

Οι παραπάνω δράσεις έχουν ως αποτέλεσμα την καταστροφή του παθητικού στρώματος και την δημιουργία ενός βελονισμού όπου το μέταλλα μπορεί να διαβρωθεί,

$$Fe \to Fe^{2+} + 2e$$
 (6.3)

Τα βήματα αυτά παρουσιάζονται σχηματικά στο Σχ. 6.2.

Το δεύτερο στάδιο αφορά την *ανάπτυξη* του βελονισμού. Στη βάση της οπής πραγματοποιείται η δράση που περιγράφεται με την Εξ. (6.3). Τα δισθενή ιόντα σιδήρου που προχύπτουν υδρολύονται προς δισδιάλυτο υδροξείδιο,

$$Fe^{2+} + 2H_2O + 2Cl^- \rightarrow Fe(OH)_2 + 2H^+ + 2Cl^-$$
 (6.4)

Η τελευταία δράση έχει ως προϊόν το (ισχυρό) υδροχλωρικό οξύ εντός των οπών. Η τοπική μείωση του pH έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του ρυθμού διάλυσης του μετάλλου λόγω της Εξ. (6.3). Η δημιουργία ιόντων σιδήρου έχει ως αποτέλεσμα την είσοδο στην οπή ιόντων χλωρίου ώστε να ικανοποιείται η ηλεκτρική ουδετερότητα.

Τα ιόντα δισθενούς σιδήρου που δημιουργούνται φεύγουν σταδιαχά από την οπή. Στα όρια της οπής οξειδώνονται πως τρισθενή ιόντα σιδήρου,

$$\mathrm{Fe}^{2+} + 3\mathrm{H}_2\mathrm{O} \to \mathrm{Fe}(\mathrm{OH})_3 + 3\mathrm{H}^+ \tag{6.5}$$

Το υδροξείδιο του τρισθενούς σιδήρου είναι δισδιάλυτο και παραμένει στην κορυφή της οπής ως προϊόν της διάβρωσης. Επιπλέον, έχει την ιδιότητα να μην επιτρέπει την έξοδο ιόντων Fe³⁺ από την οπή, αλλά να επιτρέπει την είσοδο Cl⁻.



Σχήμα 6.3: Οι δράσεις κατά την διάδωση της οπής κατά τη διάβρωση με βελονισμούς.

Ο συνδιασμός των παραπάνω έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της διείσδησης, δηλαδή του βάθους της οπής.

Τέλος, το κύκλωμα κλείνει με την αναγωγή του οξυγόνου σε περιοχές πλησίον της οπής,

$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^- \tag{6.6}$$

Συνεπώς, η οπή δρα ως ανοδική περιοχή ενώ η επιφάνεια του μετάλλου εκτός της οπής δρα ως καθοδική περιοχή. Σχηματικά, οι δράσεις δίνονται στο Σχ. 6.3.

Κεφάλαιο 7

Επικαλύψεις και αναστολείς διάβρωσης

7.1 Χρήσεις και λειτουργία

Στο κεφάλαιο αυτό θα αναφέρουμε επιγραμματικά ορισμένα στοιχεία για τις επικαλύψεις και τους αναστολείς διάβρωσης.

Οι οργανικές επικαλύψεις δρουν ως φυσικά εμπόδια μεταξύ του μετάλλου και του διαβρωτικού περιβάλλοντος. Επίσης μπορεί να δρουν και ως "δεξαμενές" αναστολέων διάβρωσης.

Οι μεταλλικές επικαλύψεις δρουν ως ανθεκτικά ως προς τη διάβρωση φυσικά εμπόδια καθώς και ως θυσιαζόμενοι άνοδοι (καθοδική προστασία).

Τέλος οι αναστολείς διάβρωσης δρουν ως φυσικά εμπόδια προσκολούμενοι στην επιφάνεια. Συνήθως μία ή περισσότερες μονοστοιβάδες αρκούν ώστε να προσφέρουν προστασία.

7.2 Οργανικές επικαλύψεις

- Σύσταση: Διαλύτης, ρητίνη και χρώμα (pigment).
- Τρόπος εφαρμογής: Πινέλο, ρολό ή σπρέι
- Ρόλος του διαλύτη: Φορέας της ρητίνης και του χρώματος τα οποία προσκολλώνται στη μεταλλική επιφάνεια μετά την εξάτμιση του διαλύτη. Άλλες φορές, κατά την εξάτμιση του διαλύτη η ρητίνη και το χρώμα απλά επικάθονται στην μεταλλική επιφάνεια και άλλες φορές πολυμερίζονται και κάνουν cross-linking.
- Ρόλος της ρητίνης: (Ρητίνη: Χημική ένωση με μεγάλο ιξώδες που έχει την ιδιότητα να στερεοποιείται σε υλικό μεγάλης σκληρότητας μη αντιστρεπτά). Προσφέρει τις αντιδιαβρωτικές ικανότητες της επικάλυψης.
- Ρόλος του χρώματος: Μείωση του πορώδους του υλικού και διακοσμητικοί λόγοι. Επίσης, προστασία από την UV ακτινοβολία.

Η επικάλυψη είναι συνήθως ένα σύνθετο πολυστρωματικό σύστημα:

- Primer (αρχικό στρώμα): Προσφέρει τη δυνατότητα προσκόλλησης των επόμενων στρωμάτων και έχει αντιδιαβρωτικές ιδιότητες
- Επόμενα στρώματα: Προσφέρουν χρώμα ή προστασία από UV και χημικά του περιβάλλοντος

Οι κατηγορίες των οργανικών επικαλύψεων σύμφωνα με τη ρητίνη είναι οι εξής:

- Αλκυδικές ρητίνες (πολυεστέρες τροποποιημένη με λιπαρά οξέα): Γνωστά και ως σμάλτοι. Πολυμερίζονται και κάνουν ςροσσ-λινκινγ κατά την εξάτμιση του διαλύτη και υπό την επίδραση του αέρα. Χαμηλό κόστος, προσφέρουν προστασία σε ήπιο διαβρωτικό μέσο.
- Τροποποιημένες αλκυδικές ρητίνες: Διατηρούν την καλή συγκολλητική ικανότητα και την εύκολη εφαρμογή της αλκυδικής ρητίνης αλλά βελτιώνονται λόγω του τροποιητή. Π.χ. Πυρίτιο αυξάνει την αντοχή σε υγρασία και θερμοκρασία. Αμίνες καλές σε υψηλή υγρασία (π.χ. Ψυγεία και πλυντήρια). Φαινόλες, σε υλικά εμβαπτισμένα σε νερό.
- Εποξυ-εστέρες: Αντίστοιχοι με τις αλκυδικές ρητίνες. Καλύτερα αντιδιαβρωτικά αλλά πιο ακριβοί.
- 4. Βινύλια (86% PVC και 14% PVA): Δεν κάνουν cross-linking. Καλά primers, ανθεκτικά σε νερό, οξέα και βάσεις. Προσθήκη TiO₂ προσφέρει προστασία από UV. Διαλύονται σε οργανικούς διαλύτες και για αυτό συνδυάζονται με επόμενες στρώσεις πιο ανθεκτικών επιστρωμάτων.
- 5. Χλωριωμένα ελαστικά: Ανάλογες ιδιότητες με τα βινύλια. Δεν αντέχουν σε UV.
- Ακρυλικές ρητίνες: Είτε υδατοδιαλυτές ή οργανοδιαλυτές. Δεν κάνουν cross-linking αλλά αντέχουν στο φως και τη διαβροχή, διατηρούν χρώμα και λάμψη. Καλύτεροι αν εφαρμοσθεί υψηλή θερμοκρασία (π.χ. Top coating σε αυτοκίνητα).
- 7. Φαινολικές ρητίνες: Το τελικό στρώμα προκύπτει μετά από χημικά αντίδραση δύο οργανικών μορίων. Επειδή προϊόν είναι και το νερό θα πρέπει να εφαρμόζονται σε λεπτές στρώσεις ώστε το νερό να φεύγει (π.χ. Φαινόλη και φορμαλδεϋδη)
- 8. Πολυουρεθάνες: Προϊόν αντίδρασης ισοκυανίου και πολυ-υδροξυλίου. Οι ιδιότητες εξαρτώνται από τη χημική σύσταση των οργανικών μορίων
- 9. Εποξικά: Αντίστοιχα με την πολυουρεθάνες.
- 10. Επιστρώματα με ψευδάργυρο: (α) Ψευδαργυρικά χρώματα: Περιέχουν 20% ZnO₂. Δεν έχουν αρκετό Zn για να προσφέρουν γαλβανική προστασία αλλά το ZnO₂ προσφέρει προστασία από ατμοσφαιρική διάβρωση. Εύκολη εφαρμογή ακόμα και σε σκουριασμένες επιφάνειες. (β) Επιστρώματα πλούσια σε Zn: Επιστρέπει προστασία με θυσιαζόμενη άνοδο ενώ τα προϊοντα της διάβρωσης το Zn καλύπτουν τις ατέλειες και τις οπές. Θα πρέπει να εφαρμοσθούν έτσι ώστε να υπάρχει ηλεκτρική συνέχεια μεταξύ των σωματιδίων Zn και της επιφάνειας του μετάλλου. Γι΄ αυτό, η επιφάνεια θα πρέπει να έχει προετοιμασθεί πολύ καλά.

Η προετοιμασία της επιφάνειας γίνεται με καθαρισμός με διαλυτικά, με το χέρι ή μηχανικά. Επίσης, γίνεται χρήση χημικής επεξεργασίας (βελτίωση της προσκόλλησης), π.χ. φωσφάτωση $(H_2PO_4^-)$ και χρωμίωση $(Na_2Cr_2O_7)$ με προϊόν το $M_3(PO_4)_2$).

Καταστροφή της επικάλυψης μπορεί να γίνει με:

• Καθοδική αποδέσμευση: Λόγω της αντίδρασης,

$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^- \tag{7.1}$$

τα υδροξύλια προκαλούν τη σαπωνοποίηση του πολυμερούς (όλα αυτά μέσα στη βάση του πόρου της επικάλυψης)

 Ανασήκωση λόγω οξειδίου: Συσσώρευση των προϊόντων της οξείδωσης, συνήθως σε μεταβλητές συνθήκες υγρασίας/ξηρασίας

7.3 Άλλα είδη επιστρωμάτων

Άλλα είδη επιτρσωμάτων είναι:

- Παχιά επιστρώματα, π.χ επι-πορσελάνοση: Τήξη σκόνης γυαλιού (εμαγιέ).
- Μεταλλικά επιστρώματα. Χρήση: Φυσικό εμπόδιο και/ή θυσιαζόμενη άνοδος.
 - Επικάλυψη γαλβανισμένου ψευδαργύρου: Εμβάπτιση σε τίγμα Zn.
 Ο ίδιος όταν διαβρώνεται δίνει ZnOH που δίνει ZnCO₃ τα οποία είναι άχρωμα ή λευκά και δεν χαλούν την εμφάνιση. Σε περίπτωση φθοράς, ο Zn δρα ως θυσιαζόμενη άνοδος. Η ίδια η επιφάνεια μπορεί και να βαφεί με οργανικά επιστρώματα. Επίσης Zn-Al επίστρωμα.

 Ηλεκτροαπόθεση Zn, Επιχρωμίωση (κυρίως για ομορφιά, σε συνδυασμό με επινικέλωση) και επικασσιτέρωση – ηλεκτροαπόθεση κασσιτέρου (και εμπόδιο και γαλβανική προστασία, αδρανή προϊόντα διάβρωσης αλλά επικίνδυνα παρουσία O₂).

7.4 Αναστολείς

- 1. Ανοδικοί
- 2. Καθοδικοί
- 3. Μικτοί

Εφαρμογή συνήθως σε αναχυχλούμενα συστήματα.

Βιβλιογραφία

- D.A. Jones, "Principles and Prevention of Corrosion", Macmillan Pub. Co., 1992
- 2. J.S. Scully, "The Fundamentals of Corrosion", Pergamon, 1975
- 3. R.W. Revie and H.H. Uhling, "Corrosion and Corrosion Control", W-iley Inc., 2008
- 4. P. Marcus (ed), "Corrosion Mechanisms in Theory and Practice", Marcel Dekker Inc., 2002
- 5. N. Perez, "Electrochemistry and Corrosion Science", Kluwer, 2004