Ηλεκτροχημικές Αρχές της Διάβρωσης των Μετάλλων

Αντώνης Καραντώνης Αναπλ. Καθηγητής

8 Δεκεμβρίου 2021

Περιεχόμενα

1	Εισο	χγωγή	5
2	Θερμοδυναμική ηλεκτροχημικών αντιδράσεων		
	2.1	Εξίσωση Nernst	9
	2.2	Διαγράμματα Pourbaix	12
	2.3	Εφαρμογές	14
3	Κινητική ηλεκτροχημικών αντιδράσεων		
	3.1	Εξάρτηση ρεύματος και δυναμικού του ηλεκτροδίου	19
	3.2	Εξάρτηση της μεταβολής της μάζας και του ρεύματος	22
	3.3	Το δυναμικό του ηλεκτροδίου στη ισορροπία	24
	3.4	Οριακές εκφράσεις της εξίσωσης Butler-Volmer	25
	3.5	Επίδραση της διάχυσης στην ταχύτητα της διεργασίας	28
	3.6	Εφαρμογές	30
4	Κινητική της διάβρωσης		
	4.1	Θεωρία μικτού δυναμικού	33
	4.2	Ρυθμός απώλειας υλικού κατά τη διάβρωση	35
	4.3	Προσδιορισμός του ρυθμού διάβρωσης	38
	4.4	Επίδραση της διάχυσης του οξειδωτικού στη διάβρωση	42
	4.5	Εφαρμογές	46
5	Καθ	οδική προστασία με επιβαλλόμενο ρεύμα	53
	5.1	Βασικές αρχές της καθοδικής προστασίας με επιβολή ρεύματος	53
	5.2	Επίδραση της καθοδικής δράσης στην καθοδική προστασία	55
	5.3	Περιγραφή καθοδικής προστασίας με επιβολή ρεύματος	56
	5.4	Εφαρμογή καθοδικής προστασίας	57
		5.4.1 Διάβρωση μεταλλικού αντικειμένου	57
		5.4.2 Καθοδική προστασία για ακάλυπτο μέταλλο	60
		5.4.3 Καθοδική προστασία για καλυμμένο μέταλλο	63
	5.5	Εφαρμογές	65

6	Παθ	θητικοποίηση και ανοδική προστασία	69
	6.1	Παθητικά μέταλλα	69
	6.2	Διάβρωση παθητικών μετάλλων	69
	6.3	Ανοδική προστασία	74
	6.4	Κινητική της ανάπτυξης οξειδίων	75
	6.5	Εφαρμογές	77
7	Γαλβανική διάβρωση και γαλβανική προστασία		
	7.1	Το φαινόμενο της γαλβανικής διάβρωσης	79
	7.2	Κινητική της γαλβανικής διάβρωσης	82
	7.3	Ρυθμός γαλβανικής διάβρωσης	85
	7.4	Εφαρμογές	88
8	Εντοπισμένη διάβρωση		
	8.1	Χαρακτηριστικά της εντοπισμένης διάβρωσης	93
	8.2	Μηχανισμός της διάβρωσης με βελονισμούς	94
9	Επικαλύψεις και αναστολείς διάβρωσης		
	9.1	Χρήσεις και λειτουργία	97
	9.2	Οργανικές επικαλύψεις	97
	9.3	Άλλα είδη επιστρωμάτων	99
	9.4	Αναστολείς	100

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

Η διάβρωση των μετάλλων και των κραμάτων είναι ένα φαινόμενο με το οποίο είμαστε εξοικειωμένοι από την καθημερινή εμπειρία. Συχνά, για να περιγράψουμε το φαινόμενο της διάβρωσης χρησιμοποιούμε αδιάκριτα τους όρους "οξείδωση" του μετάλλου ή "σκούριασμα", οι οποίοι ως ένα βαθμό περιγράφουν ορθά την οπτική παρατήρηση. Στην καθημερινή εμπειρία, η διάβρωση εντοπίζεται οπτικά ως απώλεια μάζας του μεταλλικού υλικού που αποτελεί μία κατασκευή (πχ στα κάγκελα μίας οικοδομής ή οπές στο αμάξωμα ενός αυτοκινήτου) και δημιουργία νέων χημικών ειδών στην επιφάνεια του μετάλλου (πχ σκουριές στον εκτεθιμένο οπλισμό ενός κτηρίου ή σε ένα μεταλλικό στήλο), βλ. Σχ. 1.1. Και οι δύο οπτικές παρατηρήσεις οφείλονται κυρίως στην οξείδωση του μετάλλου ή των κραματικών στοιχείων ενός κράματος, δηλαδή την αύξηση του αριθμού οξείδωσης του.

Ας πάρουμε ως παράδειγμα τον σίδηρο (Fe). Στην καθαρή του κατάσταση θεωρούμε ότι ο Fe έχει αριθμό οξείδωσης μηδέν. Αν ο Fe βρεθεί σε επαφή με το νερό (H₂O), είτε επειδή είναι εμβαπτισμένος σε αυτό είτε επειδή έρχεται σε επαφή με την υγρασία της ατμόσφαιρας, τότε μία πληθώρα αντιδράσεων οξείδωσης είναι πιθανές. Για παράδειγμα, αν το pH του νερού είναι όξινο, ο Fe μπορεί να οξειδωθεί προς τα ιόντα του σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση,

$$Fe_{(s)} + 2H^{+}_{(aq)} \rightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + H_{2(g)}$$

Παρατηρούμε ότι στην αντίδραση αυτή ο Fe είναι ένα αναγωγικό το οποίο οξειδώνεται και αυξάνει τον αριθμό οξείδωσης του από μηδέν σε +2. Στην αντίδραση αυτή το ιόντα υδρογόνου δρουν ως οξειδωτικά και ανάγεται προς (αέριο) υδρογόνο (H₂). Σύμφωνα, λοιπόν, με αυτήν την αντίδραση, ο στερεός σίδηρος μετατρέπεται στα δισθενή ιόντα του που θα βρίσκονται διαλυμένα στο νερό. Είναι προφανές ότι η αντίδραση αυτή (εφόσον συμβεί) οδηγεί σε απώλεια μάζας του στερεού σιδήρου.

Μία άλλη πιθανή αντίδραση, όπου ο Fe βρίσκεται σε επαφή με H₂O σε ουδέτερο ή βασικό pH είναι η εξής,

$$3\mathrm{Fe}_{(\mathrm{s})} + 4\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}_{(\mathrm{lq})} \rightarrow \mathrm{Fe}_{3}\mathrm{O}_{4(\mathrm{s})} + 4\mathrm{H}_{2(\mathrm{g})}$$



Σχήμα 1.1: Διάβωση που οδηγεί σε απώλεια μάζας, όπως στις πόρτες του αυτοκινήτου (πάνω) ή σε δημιουργία "σκουριάς", όπως στον φανοστάτη (κάτω).

Στην αντίδραση αυτή, και πάλι ο σίδηρος αυξάνει τον αριθμό οξείδωσης του από μηδέν σε +2, αλλά ένα από τα προϊόντα της αντίδρασης είναι το (στερεό) επιτετραρτοξείδιο του σιδήρου (Fe₃O₄) το οποίο αναμένουμε να βρίσκεται στην επιφάνεια του στερεού σιδήρου, δηλαδή στην επιφάνεια του σιδήρου σχηματίζεται ένα νέο χημικό είδος (σκουριά). Ένα από τα ερωτήματα που τίθεται είναι αν οι αντιδράσεις αυτές είναι εφικτές, δηλ. αυθόρμητες, και αν ναι, ποια από τις δύο θα συμβεί;

Ένα άλλο ζήτημα που τίθεται είναι το εξής: Η συνήθης επειρία δείχνει ότι το φαινόμενο της διάβρωσης, όταν συμβαίνει, φαίνεται να μην σταματάει ποτέ (δηλαδή η αντίδραση να μην φτάνει στην ισορροπία). Για παράδειγμα, αν παρατηρήσουμε μία παραθαλασσία κατασκευή στο χρόνο θα διαπιστώσουμε ότι η απώλεια μάζας πρακτικά συνεχίζεται ώσπου η κατασκευή να "εξαϋλωθεί" πλήρως. Γιατί η χημική αντίδραση της διάβρωσης του μετάλλου είναι συχνά μονόδρομη και δεν καταλήγει στην ισορροπία;

Τέλος, εφόσον η διάβωση οδηγεί σε απώλεια μάζας ή υποβάθμιση του μετάλλου λόγω της δημιουργίας "σκουριάς", τίθεται το θέμα της προστασίας από τη διάβρωση. Ποιες είναι οι μέθοδοι που πρέπει ή μπορεί να εφαρμοσθούν ώστε το φαινόμενο της διάβρωσης να περιορισθεί; Γνωρίζουμε όλοι ότι προκειμένου να προστατεθεί μία μεταλλική κατασκευή συνήθως βάφεται. Η βαφή προσφέρει προστασία από τη διάβρωση (και συχνά καλλωπίζει την κατασκευή). Είναι όμως η βαφή η μόνη μέθοδος προστασίας; Πώς μπορούμε να προστατεύσουμε μία μεταλλική κατασκευή που δεν μπορεί να βαφεί;

Στις σημειώσεις αυτές, θα ασχοληθούμε ως ένα βαθμό με όλα τα παραπάνω ερωτήματα. Για να το κάνουμε αυτό θα πρέπει να αντιληφθούμε ότι το φαινόμενο της διάβρωσης των μετάλλων είναι, από τη φύση του, ένα ηλεκτροχημικό φαινόμενο. Για να το διαπιστώσουμε, ας παρατηρήσουμε ξανά την αντίδραση οξείδωσης του σιδήρου προς τα δισθενή ιόντα του, σε όξινο pH. Η αντίδραση αυτή μπορεί να γραφεί ως δύο ημιαντιδράσεις οι οποίες συμβαίνουν στην ίδια επιφάνεια,

$$\mathrm{Fe}_{(\mathrm{s})} \rightarrow \mathrm{Fe}_{(\mathrm{aq})}^{2+} + 2\mathrm{e}$$

 $2\mathrm{H}^{+}_{(\mathrm{aq})} + 2\mathrm{e} \rightarrow \mathrm{H}_{2(\mathrm{g})}$

Προφανώς, το άθροισμα των δύο ημιαντιδράσεων δίνει τη συνολική αντίδραση διάβρωσης. Η πρώτη είναι μία ημιαντίδραση οξείδωσης και η δεύτερη μία ημιαντίδραση αναγωγής. Σε αντίθεση με ένα ηλεκτρολυτικό κελί δύο ηλεκτροδίων, όπου οι ημιαντίδραση οξείδωσης γίνεται στην άνοδο και η ημιαντίδραση αναγωγής στην κάθοδο, στην περίπτωση της διάβρωσης και οι δύο ημιαντιδράσεις γίνονται στο ίδιο "ηλεκτρόδιο", δηλαδή στο μέταλλο που διαβρώνεται. Γιαυτό, συχνά στην ηλεκτροχημική βιβλιογραφία ένα τέτοιο "ηλεκτρόδιο" αναφέρεται ως μονο-κελί (unicell). Αντίστοιχη διαδικασία μπορεί να γραφεί και για την αντίδραση του σιδήρου προς επιτεταρτοξείδειο,

$$3Fe_{(s)} + 4H_2O_{(lq)} \rightarrow Fe_3O_{4(s)} + 8H^+_{(aq)} + 8e$$

 $2H_2O_{(lq)} + 2e \rightarrow H_{2(g)} + 2OH^-_{(aq)}$

όπου η πρώτη είναι μία ημιαντίδραση οξείδωσης και η δεύτερη αναγωγής. Προφανώς, αν πολλαπλασιάσουμε τη δεύτερη αντίδραση με τον αριθμό 4 και αθροίσουμε τις αντιδράσεις θα προκύψει η συνολική αντίδραση που συμβαίνει στην επιφάνεια του σιδήρου.

Στις σημειώσεις αυτές θα διαπιστώσουμε ότι η αντιμετώπιση της διάβρωσης ως ένα ηλεκτροχημικό φαινόμενο μας επιτρέπει να εφαρμόσουμε σχετικά εύκολα τις βασικές αρχές της ηλεκτροχημείας που γνωρίζουμε. Παρόλα αυτά, θα

δούμε επίσης, ότι τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την εφαρμογή αυτή διαφέρουν σημαντικά από αυτά των "κλασσικών" ηλεκτροχημικών συστημάτων (γαλβανικά και ηλεκτρολυτικά κελιά).

Το νερό δεν είναι το μόνο σύνηθες οξειδωτικό. Το οξυγόνο (O₂) μπορεί να δράσει κι αυτό ως οξειδωτικό, ακόμα και σε υδατικό περιβάλλον μια που η συγκέντρωση κορεσμού του οξυγόνου στο νερό είναι 1.26×10^{-3} mol/L. Η ημιαντίδραση αναγωγής του οξυγόνου σε όξινο pH είναι,

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

ενώ σε ουδέτερο και αλκαλικό pH,

$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$$

Είναι, λοιπόν, πιθανό η διάβωση του σιδήρου παρουσία οξυγόνου να οδηγήσει σε διαφορετικά προϊόντα από αυτά που προκύπτουν όταν τα ιόντα H^+ δουν ως οξειδωτικά.

Οι σημειώσεις αυτές είναι διαθρωμένες ως εξής: Στα Κεφ. 2 & 3 θα γίνει μία σύντομη ανασκόπηση των βασικών αρχών ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Στο Κεφ. 4 οι αρχές αυτές θα εφαρμοσθούν στην ειδική περίπτωση της διάβρωσης των μετάλλων και των κραμάτων. Στα Κεφ. 5 & 6 θα μελετήσουμε δύο μεθόδους προστασίας από τη διάβρωση που απαιτούν την εφαρμογή ηλεκτρικών μεθόδων καθώς και ανάπτυξη οξειδίων. Στο Κεφ. 7 & 8 θα μελετήσουμε κάποια είδη διάβρωσης και τρόπους προστασίας που δεν απαιτούν ηλεκτρικές μεθόδους. Τέλος, στο Κεφ. 9 θα γίνει μία σύντομη παρουσίαση των μεθόδων προστασίας με επικαλύψεις (βαφές).

Κεφάλαιο 2

Θερμοδυναμική ηλεκτροχημικών αντιδράσεων

2.1 Εξίσωση Nernst

Ας θεωρήσουμε ένα έλασμα μετάλλου Μ εμβαπτισμένο σε ένα υδατικό διάλυμα των ιόντων του, M^{n+} , με συγκέντρωση $c_{M^{n+}}$. Από ηλεκτροχημικής άποψης, ένα τέτοιο σύστημα καλείται ηλεκτρόδιο. Ας θεωρήσουμε επίσης ότι η παρακάτω ετερογενής αντίδραση βρίσκεται σε ισορροπία,

$$\mathbf{M}_{(\mathrm{aq})}^{n+} + n\mathbf{e} \rightleftharpoons \mathbf{M}_{(\mathrm{s})} \tag{2.1}$$

Αν θέλουμε να περιγράψουμε την αντίδραση με φορά από δεξιά προς τα αριστερά (τη φορά της οξείδωσης του μετάλλου προς τα ιόντα του) αυτό που συμβαίνει είναι ότι μεταλλικά κατιόντα εγκαταλείπουν το μεταλλικό πλέγμα και μεταπηδούν στο διάλυμα, αφήνοντας πίσω τους μία περίσσεια ηλεκτρονίων n. Αντίθετα, με φορά από αριστερά προς τα δεξιά (τη φορά την αναγωγής των ιόντων του μετάλλου προς στοιχειακό μέταλλο) τα μεταλλικά κατιόντα εισέρχονται στο πλέγμα προσλαμβάνοντας n ηλεκτρόνια. Συνεπώς, η αντίδραση γίνεται εντός του μεταλλικού πλέγματος, ενώ μεταξύ της υγρής φάσης (διάλυμα) και της στερεής (μέταλλο) συμβαίνει ανταλλαγή μεταλλικών κατιόντων.

Εφόσον τόσο οι φάσεις όσο και η αντίδραση βρίσκονται σε ισορροπία, στην διεπιφάνεια μεταξύ του μετάλλου και το ηλεκτρολυτικού διαλύματος θα εμφανισθεί μία διαφορά δυναμικού. Αυτή η διαφορά ηλεκτρικού δυναμικού δεν μπορεί να μετρηθεί πειραματικά. Το μέγεθος που μπορεί να μετρηθεί πειραματά είναι ένα μέγεθος που καλείται δυναμικό του ηλεκτροδίου ή ηλεκτροδιακό δυναμικό, και για την αντίδραση της Εξ. (2.1) συμβολίζεται ως $E_{M^n+/M}$. Κατά σύμβαση, το δυναμικό του ηλεκτροδίου προσδιορίζεται συνδέοντας τον θετικό πόλο ενός ποτενσιομέτρου στο μέταλλο M και τον αρνητικό πόλο σε ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς. Η ένδειξη του ποτενσιομέτρου θα είναι,

$$E = E_{+} - E_{-} = E_{\mathrm{M}^{n+}/\mathrm{M}} - E_{\mathrm{ref}}$$
(2.2)

Παρατηρούμε ότι η ένδειξη του ποτενσιομέτρου, για την ίδια αντίδραση, θα εξαρτάται από το δυναμικό του ηλεκτροδίου αναφοράς, $E_{\rm ref}$. Για το λόγο αυτό,

όταν αναφέρουμε τιμές ηλεκτροδιακών δυναμικά θα πρέπει να αναφέρουμε επίσης και ως ποιο ηλεκτρόδιο αναφοράς έγινε η μέτρηση.

Το δυναμικό του ηλεκτροδίου εξαρτάται από το είδος του μετάλλου και των ιόντων που συμμετέχουν στην αντίδραση, καθώς κι από τη σύσταση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος. Έτσι, για την αντίδραση της Εξ. (2.1), ισχύει,

$$E_{M^{n+}/M} = E_{M^{n+}/M}^{0} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{M^{n+}}}{a_M}$$

όπου $a_{M^{n+}}$ είναι η ενεργότητα των ιόντων του μετάλλου (οξειδωτικό) στο διάλυμα και a_M η ενεργότητα του καθαρού μετάλλου (αναγωγικό). Λαμβάνοντας υπόψη ότι η ενεργότητα του καθαρού στερεού είναι μονάδα $a_M = 1$, η παραπάνω εξίσωση γράφεται,

$$E_{M^{n+}/M} = E_{M^{n+}/M}^{0} + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}}$$
(2.3)

Η Εξ. (2.3) είναι γνωστή ως εξίσωση Nernst για την αντίδραση Εξ. (2.1). Σε περίπτωση που ο συντελεστής ενεργότητας είναι πλησίον της μονάδας, η ενεργότητα μπορεί να αντικατασταθεί από τη συγκέντρωση $c_{M^{n+}}$ [mol/L].

Ας πάρουμε για παράδειγμα την αντίδραση την αντίδραση οξειδοαναγωγής του νικελίου (Ni),

$$\operatorname{Ni}_{(aq)}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \operatorname{Ni}_{(s)}$$
 (2.4)

Αν συνδέσουμε το θετικό πόλο του ποτενσιομέτρου στο νικέλιο και τον αρνητικό πόλο σε ένα πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου (SHE), τότε η ένδειξη του ποτενσιομέτρου θα ταυτίζεται με το δυναμικό του ηλεκτροδίου, καθώς θεωρούμε ότι το δυναμικό του SHE είναι μηδέν,

$$E = E_{+} - E_{-} = E_{\mathrm{Ni}^{2+}/\mathrm{Ni}} - E_{\mathrm{SHE}} = E_{\mathrm{Ni}^{2+}/\mathrm{Ni}}$$

Συνεπώς, η εξάρτηση του δυναμικού του ηλεκτροδίου ως προς την συγκέντρωση των ιόντων νικελίου στο διάλυμα, στους T = 298.15 K είναι,

$$E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0.258 + 0.029 \log c_{\text{Ni}^{n+}}$$
 V vs SHE

καθώς το πρότυπο δυναμικό της αντίδρασης είναι $E_{\mathrm{Ni}^{2+}/\mathrm{Ni}}^{0} = -0.258 \mathrm{~V}$ vs SHE.

Αν συνδέσουμε το θετικό πόλο του ποτενσιομέτρου στο νικέλιο και τον αρνητικό πόλο σε ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς αργύρου/χλωριούχου αργύρου σε διάλυμα κορεσμένο σε χλωριούχο κάλιο (Ag|AgCl, KCl sat.), τότε η ένδειξη του ποτενσιομέτρου θα είναι,

$$E = E_{+} - E_{-} = E_{\mathrm{Ni}^{2+}/\mathrm{Ni}} - E_{\mathrm{Ag}|\mathrm{AgCl}\;\mathrm{KCl}\;\mathrm{sat.}}$$

Το ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag|AgCl, KCl sat. έχει δυναμικό $E_{\text{Ag|AgCl KCl sat.}} = 0.197 \text{ V}$ vs SHE. Συνεπώς, το δυναμικό του ηλεκτροδίου ως προς το ηλεκτρόδιο αυτό είναι,

$$E_{Ni^{2+}/Ni} = -0.455 + 0.029 \log c_{Ni^{n+}}$$
 V vs Ag|AgCl, KCl sat.

Αν η μέτρηση γίνονταν ως προς ηλεκτρόδιο αναφοράς καλομέλανα (SCE), με δυναμικό $E_{\rm SCE}=0.241$ vs SHE, το δυναμικό του ηλεκτροδίου είναι,

$$E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0.499 + 0.029 \log c_{\text{Ni}^{n+}}$$
 V vs SCE

Παρατηρούμε, λοιπόν, ότι η ένδειξη του βολτομμέτρου καθορίζεται από το ηλεκτρόδιο αναφοράς και για την αντίδραση του είδους της Εξ. (2.1) εξαρτάται από την συγκέντρωση (ή ενεργότητα) των ιόντων του μετάλλου στο διάλυμα για σταθερή θερμοκρασία.

Ας μελετήσουμε τώρα μία πιο σύνθετη περίπτωση. Έστω ότι η αντίδραση στο ηλεκτρόδιο είναι η παρακάτω,

$$\mathrm{Cu}_{2}\mathrm{O}_{(\mathrm{s})} + \mathrm{H}_{2}\mathrm{O}_{(\mathrm{lq})} + 2\mathrm{e} \rightleftharpoons 2\mathrm{Cu}_{(\mathrm{s})} + 2\mathrm{OH}^{-}_{(\mathrm{aq})}$$

με πρότυπο δυναμικό $E^0_{\rm Cu_2O/Cu}=-0.360$ V vs SHE. Το δυναμικό του ηλεκτροδίου αυτού είναι,

$$E_{\mathrm{Cu}_{2}\mathrm{O}/\mathrm{Cu}} = E_{\mathrm{Cu}_{2}\mathrm{O}/\mathrm{Cu}}^{0} + \frac{RT}{nF} \frac{a_{\mathrm{Cu}_{2}\mathrm{O}}a_{\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}}}{a_{\mathrm{Cu}}^{2}a_{\mathrm{OH}^{-}}^{2}}$$

Εφόσον για τα καθαρά στερεά και το καθαρό νερό ισχύει, $a_{\rm Cu_2O}=1, a_{\rm H_2O}=1$ και $a_{\rm Cu}=1$, τότε η εξίσωση Nernst στους 298.15 Κ γράφεται,

$$E_{Cu_2O/Cu} = -0.360 - 0.059 \log a_{OH^-} = -0.360 + 0.059 \text{pOH V vs SHE}$$

Αλλά pOH = 14 – pH, οπότε η τελευταία σχέση γράφεται,

$$E_{Cu_2O/Cu} = 0.466 - 0.059 \text{pH V vs SHE}$$

Παρατηρούμε ότι το δυναμικό του ηλεκτροδίου εξαρτάται από το pH του διαλύματος.

Τέλος, ας μελετήσουμε την αντίδραση,

$$2\mathrm{H^+}_{(\mathrm{aq})} + 2\mathrm{e} \rightarrow \mathrm{H}_{2(\mathrm{g})}$$

Παρατηρούμε ότι στην αντίδραση αυτή δεν συμμετέχει το υλικό του ηλεκτροδίου και ότι ένα από τα χημικά είδη είναι αέριο. Η εξίσωση Nernst γράφεται ως εξής,

$$E_{\mathrm{H^+/H_2}} = E_{\mathrm{H^+/H_2}}^0 + rac{RT}{nF} \ln rac{a_{\mathrm{H^+}}^2}{p_{\mathrm{H_2}}}$$

όπου $p_{\rm H_2}$ [atm] η πίεση του αερίου υδρογόνου. Το πρότυπο δυναμικό είναι ίσο με το μηδέν, $E^0_{\rm H^+/H_2}=0$ V vs SHE. Συνεπώς, στους 298.15 K,

$$E_{\rm H^+/H_2} = -0.059 \rm{pH} - 0.029 \log p_{\rm H_2} \rm{V} \rm{vs} \rm{SHE}$$

Το δυναμικό του ηλεκτροδίου εξαρτάται από το pH και την πίεση του αερίου υδρογόνου.

2.2 Διαγράμματα Pourbaix

Τα διαγράμματα Pourbaix είναι διαγράμματα δυναμικού ηλεκτροδίου και pH για διάφορα χημικά στοιχεία ή ενώσεις, στην ισορροπία.

Ας μελετήσουμε την περίπτωση του αλουμινίου (Al), ενός πολύ σημαντικού τεχνικού μετάλλου. Θα θεωρήσουμε ότι η συγκέντρωση όλων τα διαλυτών ειδών αλουμινίου είναι 10^{-6} mol/L και θερμοκρασία 298.15 K. Θα λάβουμε υπόψη τις παρακάτω αντιδράσεις.

$$\operatorname{Al}_{(s)} \rightleftharpoons \operatorname{Al}_{(aq)}^{3+} + 3e \qquad \qquad E_1^0 = -1.66 \operatorname{V}$$
 (2.5)

$$AI_{(s)} \leftarrow AI_{(aq)} + 3e \qquad \qquad E_1 = -1.00 \text{ V} \qquad (2.3)$$
$$2AI^{+3}_{(aq)} + 3H_2O \rightleftharpoons AI_2O_{3(s)} + 6H^+ \qquad \qquad K_2 = 10^{-11.4} \qquad (2.6)$$

$$2Al_{(s)} + 3H_2O \rightleftharpoons Al_2O_{3(s)} + 6H^+ + 6e \qquad E_3^0 = -1.55 V \qquad (2.7)$$

$$Al_2O_{3(s)} + H_2O \rightleftharpoons 2AlO_{2(aq)}^- + 2H^+$$
 $K_4 = 10^{-29.5}$ (2.8)

$$Al_{(s)} + 2H_2O \rightleftharpoons AlO_{2(aq)} + 4H^+ + 3e \qquad E_5^0 = -1.262 V$$
 (2.9)

όπου όλα τα δυναμικά είναι εκφρασμένα ως προς SHE. Παρατηρούμε ότι η 1η, 3η και 5η αντίδραση είναι ηλεκτροχημικές κι εξαρτώνται από το δυναμικό ενώ η 2η και η 4η είναι χημικές και η ισορροπία καθορίζεται από τη σταθερά ισορροπίας Κ.

Για την 1η αντίδραση, Εξ. (2.5) ισχύει,

$$E_1 = E_1^0 + \frac{2.303RT}{3 \times F} \log 10^{-6} = -1.66 - 0.0197 \times 6 = -1.78 \text{ V}$$
 (2.10)

Παρατηρούμε ότι για σταθερή συγκέντρωση ιόντων αλουμινίου, το δυναμικό είναι ανεξάρτητο του pH. Σύμφωνα λοιπόν, με την αντίδραση αυτή, για δυναμικό θετικότερο των -1.78 V, το αλουμίνιο οξειδώνεται προς τα τρισθενή ιόντα του και για δυναμικό αρνητικότερο αυτής της τιμής, τα ιόντα τρισθενούς αλουμινίου ανάγονται προς μεταλλικό αλουμίνιο (κόκκινη γραμμή στο Σχ. 2.1).

Για την 2η αντίδραση, Εξ. (2.6) ισχύει,

$$K_2 = \frac{c_{\rm H^+}^6}{c_{\rm Al^{3+}}^2}$$



Σχήμα 2.1: Διάγραμμα Pourbaix για το αλουμίνιο.

ή, ισοδύναμα,

$$pH = \frac{pK_3}{6} - \frac{\log c_{\text{Al}^{3+}}}{3} = 3.9$$
 (2.11)

Διαπιστώνουμε ότι σύμφωνα με την αντίδραση αυτή, για pH χαμηλότερο του 3.9 τα διαλυμένα είδη βρίσκονται στη μορφή των τρισθενών ιόντων του αλουμινίου ενώ για pH υψηλότερο του 3.9, τα διαλυμένα είδη μετατρέονται σε στερεό οξείδιο του αλουμινίου Al₂O₃ (κάθετη μοβ γραμμή στο Σχ. 2.1).

Συνδιάζοντας την πληροφορία των δύο πρώτων αντιδράσεων διαπιστώνουμε ότι για pH υψηλότερο του 3.9, η πρώτη αντίδραση, Εξ. (2.5) δεν μπορεί να συμβεί καθώς στο σύστημα δεν θα υπάρχουν ιόντα Al³⁺ αλλά στερεό αλουμίνιο και οξείδιο του αλουμινίου (διακεκομένη κόκκινη γραμμή στο Σχ. 2.1). Εφόσον τα χημικά είδη που υπάρχουν στο σύστημα είναι μόνο στο αλουμίνιο και το οξείδιο του, τότε η ισορροπία θα καθορίζεται από την αντίδραση της Εξ. (2.7). Για τη αντίδραση αυτή ισχύει,

$$E_3 = E_3^0 - \frac{2.303RT}{F} \text{pH} = -1.55 - 0.059 \text{pH V}$$
(2.12)

Παρατηρούμε γραμμική εξάρτηση του δυναμικού της αντίδρασης από το pH, με κλίση 0.059 V/(μονάδα pH), μαύρη γραμμή στο Σχ. 2.1.

Για την 4η αντίδραση, Εξ. (2.8 ισχύει,

$$K_4 = c_{\text{AlO}_2^-} c_{\text{H}^+}^2$$

ή αλλιώς,

$$pH = \frac{pK_4}{2} + \log c_{AlO_2^-} = 8.6$$
 (2.13)

Συνεπώς, σε pH υψηλότερο των 8.6 το οξείδιο του αλουμινίου έχει μετατραπεί στα διαλυτά ιόντα AlO_2^- (κυανή καμπύλη στο Σχ. 2.1). Άρα, σε pH υψηλότερο του 8.6 η αντίδραση της Εξ. (2.7) παύει να ισχύει και τα χημικά είδη στο σύστημα είναι το αλουμίνιο και τα ιόντα AlO_2^- . Η ισορροπία τώρα καθορίζεται από την αντίδραση της Εξ. (2.9), για την οποία ισχύει,

$$E_5 = E_5^0 + \frac{0.059}{3} \log c_{\text{AlO}_2^-} - 0.059 \frac{4}{3} \text{pH} = -1.38 - 0.079 \text{pH}$$
(2.14)

δηλαδή η πράσινη γραμμή στο Σχ. 2.1.

Συχνά, στα διαγράμματα Pourbaix παρουσιάζεται και η ισορροπία δύο αντίδρασεων που συμβαίνουν συχνά στην επιφάνεια των μετάλλων. Αυτές είναι,

$$2\mathbf{H}^{+} + 2\mathbf{e} \rightleftharpoons \mathbf{H}_{2} \tag{2.15}$$

με δυναμικό, για πίεση υδρογόνου ίση με 1 atm,

$$E_{\rm H^+/H_2} = -0.059 \rm{pH} \tag{2.16}$$

και η αντίδραση,

$$O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons 2H_2O \tag{2.17}$$

με δυναμικό, για πίεση οξυγόνου ίση με 1 atm,

$$E_{\rm O_2/H_2O} = 1.226 - 0.059 \rm{pH}$$
(2.18)

Έτσι, το διάγραμμα Pourbaix του αλουμινίου, για συγκέντρωση ευδιάλυτων ειδών αλουμινίου 10^{-6} mol/L και πίεση αερίων 1 atm είναι αυτό που παρουσιάζεται στο Σχ. 2.2.

2.3 Εφαρμογές

 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, $E_{O_2/H_2O}^0 = 1.229$ V και η πίεση του αερίου οξυγόνου είναι 1 atm.



Σχήμα 2.2: Διάγραμμα Pourbaix για το αλουμίνιο που περιλαμβάνει και τις αντιδράσεις έκλυσης υδρογόνου και οξυγόνου.

Λύση:

Σύμφωνα με την εξίσωση Nernst, το δυναμικό ισορροπίας της αντίδρασης θα είναι,

$$E_{
m O_2/H_2O} = E_{
m O_2/H_2O}^0 + rac{RT}{4F} \ln c_{
m H^+}^4 p_{
m O_2}$$

όπου έχουμε θεωρήσει ότι η συγκέντρωση ταυτίζεται πρακτικά με την ενεργότητα. Εφόσον $p_{\rm O2}=1$ atm, η παραπάνω σχέση γράφεται,

$$E_{\rm O_2/H_2O} = E_{\rm O_2/H_2O}^0 + \frac{2.303RT}{F}\log c_{\rm H^+}$$

Εξ ορισμού, το pH είναι pH = $-\log a_{\rm H^+} \approx -\log c_{\rm H^+}$. Συνεπώς, σε θερμοκρασία T=298 K, η εξάρτηση του δυναμικού ισορροπίας από το pH είναι,

$$E_{O_2/H_2O} = 1.229 - 0.0591 \text{pH}$$

 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, $E^0_{\rm H^+/H_2}=0$ V και η πίεση του αερίου υδρογόνου είναι 1 atm.

Λύση:

Σύμφωνα με την εξίσωση Nernst, το δυναμικό ισορροπίας της αντίδρασης θα είναι,

$$E_{\mathrm{H^+/H_2}} = E_{\mathrm{H^+/H_2}}^0 + rac{RT}{2F} \ln rac{c_{\mathrm{H^+}}^2}{p_{\mathrm{H_2}}}$$

όπου έχουμε θεωρήσει ότι η συγκέντρωση ταυτίζεται πρακτικά με την ενεργότητα. Εφόσον $p_{\rm H_2}=1$ atm, η παραπάνω σχέση γράφεται,

$$E_{\rm H^+/H_2} = E_{\rm H^+/H_2}^0 + \frac{2.303RT}{F}\log c_{\rm H^+}$$

Εξ ορισμού, το pH είναι pH = $-\log a_{\rm H^+} \approx -\log c_{\rm H^+}$. Συνεπώς, σε θερμοκρασία T = 298 K, η εξάρτηση του δυναμικού ισορροπίας από το pH είναι,

$$E_{\rm H^+/H_2} = -0.0591 \rm pH$$

 Να κατασκευασθεί το διάγραμμα Pourbaix, στην περιοχή του pH από 0 έως 9, για τον ψευδάργυρο, λαμβάνοντας υπόψη τις παρακάτω αντιδράσεις:

$$\begin{aligned} & \operatorname{Zn}^{2+} + 2\mathbf{e} \rightleftharpoons \operatorname{Zn} & E_1^0 = -0.763 \, \mathrm{V} \\ & \operatorname{ZnO} + 2\mathrm{H}^+ + 2\mathbf{e} \rightleftharpoons \operatorname{Zn} + \mathrm{H}_2\mathrm{O} & E_2^0 = -0.439 \, \mathrm{V} \\ & \operatorname{Zn}^{2+} + \mathrm{H}_2\mathrm{O} \rightleftharpoons \operatorname{ZnO} + 2\mathrm{H}^+ & \log K_3 = -10.96 \end{aligned}$$

Θεωρήστε $c_{Zn^{2+}} = 1$ M.

Λύση:

Για την 1η αντίδραση έχουμε από την εξίσωση Nernst,

$$E_1 = E_1^0 + \frac{RT}{2F} \ln c_{\mathbf{Zn}^{2+}} = -0.763 + 0.0295 \log c_{\mathbf{Zn}^{2+}}$$



Σχήμα 2.3: Διάγραμμα Pourbaix για τον ψευδάργυρο από pH 0 έως 9 και $c_{\rm Zn^{2+}}=1$ M.

Για $c_{Zn^{2+}} = 1$ M, $E_1 = -0.763$ V. Για τη δεύτερη αντίδραση έχουμε,

$$E_2 = E_2^0 + \frac{RT}{2F} \ln c_{\mathrm{H}^+}^2 = -0.439 - 0.059 \mathrm{pH}$$

Για την τρίτη αντίδραση έχουμε,

$$K_{3}=\frac{c_{\rm H^{+}}^{2}}{c_{\rm Zn^{2+}}}$$

ή, ισοδύναμα,

$$\mathrm{pH} = \frac{-\log c_{\mathrm{Zn}^{2+}} - \log K_3}{2} = 5.48$$

Το διάγραμμα Pourbaix είναι αυτό το Σχ. 2.3.

Κεφάλαιο 3

Κινητική ηλεκτροχημικών αντιδράσεων

3.1 Εξάρτηση ρεύματος και δυναμικού του ηλεκτροδίου

Έστω μία ηλεκτροχημική αντίδραση όπου ένα οξειδωτικό Ο
χπροσλαμβάνει nηλεκτρόνια,
e, και μετατρέπεται στο αναγωγικό Red,

$$Ox + ne \xrightarrow{k_c} Red$$
 (3.1)

η οποία πραγματοποιείται στην επιφάνεια ενός ηλεκτροδίου με εμβαδόν επιφάνειας Α. Η οξειδοαναγωγική αντίδραση Εξ. (3.1) μπορεί να παριστά μία αντίδραση στην οποία δεν συμμετέχει το υλικό του ηλεκτροδίου, βλ. Σχ. 3.1(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. 3.1(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,

$$i_{a} = nFC_{R}k_{a}e^{\frac{anF}{RT}E}$$
(3.2)

ενώ η πυκνότητα ρεύματος λόγω της αναγωγής θα είναι,

$$i_{\rm c} = -nFC_{\rm O}k_{\rm c}e^{-\frac{(1-a)nF}{RT}E}$$
(3.3)

όπου, κατά σύμβαση το ρεύμα της αναγωγής θεωρείται αρνητικό. Στις παραπάνω σχέσεις, F=96500 C/mol είναι η σταθερά του Faraday, R=8.314 J/K·mol



Σχήμα 3.1: (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.

η σταθερά των αερίων, a ο παράγοντας συμμετρίας (για στοιχειώδεις αντιδράσεις συνήθως ίσος με 0.5) και T η θερμοκρασία. Οι συγκεντρώσεις του αναγωγικού και οξειδωτικού θεωρούνται αυτές στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, δηλαδή, $C_0 = C_0(x = 0)$ και $C_R = C_R(x = 0)$.

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

$$i = nF(C_{\rm R}k_{\rm a}e^{\frac{anF}{RT}E} - C_{\rm O}k_{\rm c}e^{-\frac{(1-a)nF}{RT}E})$$
(3.4)

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 $C_0 = C_0^*$ 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,

$$i^{0} = nFC_{\rm R}^{*}k_{\rm a}e^{\frac{anF}{RT}E_{\rm eq}} = nFC_{\rm O}^{*}k_{\rm c}e^{-\frac{(1-a)nF}{RT}E_{\rm eq}}$$
(3.5)

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

¹Η Εξ. (3.4) 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 πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής εξαρτάται από

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

Συνδυάζοντας τις Εξ. (3.4) και (3.5) προκύπτει η εξάρτηση πυκνότητας ρεύματος ως προς την υπέρταση μεταφοράς φορτίου,

$$i = i^{0} \left(\frac{C_{\rm R}}{C_{\rm R}^{*}} e^{\frac{anF}{RT}\eta_{\rm ct}} - \frac{C_{\rm O}}{C_{\rm O}^{*}} e^{-\frac{(1-a)nF}{RT}\eta_{\rm ct}} \right)$$
(3.6)

όπως ως υπέρταση μεταφοράς φορτίου $\eta_{\rm ct}$ ορίζεται η διαφορά του δυναμικού του ηλεκτροδίου ως προς το δυναμικό ισορροπίας,

$$\eta_{\rm ct} = E - E_{\rm eq} \tag{3.7}$$

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

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

 $C_{\rm R}^* = 1$
(3.8)

τότε, το δυναμικό ισορροπίας ταυτίζεται με το πρότυπο δυναμικό ισορροπίας, $E_{\rm eq}^0$. Συνεπώς, η Εξ. (3.5) μπορεί να γραφεί,

$$k^{0} = k_{a} e^{\frac{anF}{RT}E^{0}} = k_{c} e^{-\frac{(1-a)nF}{RT}E^{0}}$$
(3.9)

Η σταθερά k^0 ονομάζεται πρότυπη σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης. Χρησιμοποιώντας τις Εξ. (3.4) και (3.9) προκύπτει η εξής εξάρτηση πυκνότητας ρεύματος και δυναμικού,

$$i = nFk^{0} [C_{\rm R} e^{\frac{anF}{RT}(E-E^{0})} - C_{\rm O} e^{-\frac{(1-a)nF}{RT}(E-E^{0})}]$$
(3.10)

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

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

$$C_{\rm R}^* \approx C_{\rm R}(x=0)$$
(3.11)

τότε η Εξ. (3.6) μετατρέπεται στην εξίσωση Butler-Volmer,

$$i = i^{0} \left(e^{\frac{anF}{RT}\eta_{\text{ct}}} - e^{-\frac{(1-a)nF}{RT}\eta_{\text{ct}}} \right)$$
(3.12)

της συγκεντρώσεις αναφοράς που έχουν θεωρηθεί και το αντίστοιχο δυναμικό ισορροπίας. Συνεπώς, όταν αναφέρεται η τιμή του i^0 θα πρέπει να δηλώνονται και οι συγκεντρώσεις αναφοράς. Συχνά, σε πειραματικές μελέτες ως συγκεντρώσεις αναφοράς υπονοούνται αυτές του κυρίου όγκου του συγκεκριμένου πειραματικού συστήματος.



Σχήμα 3.2: 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.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η εξίσωση Butler-Volmer ισχύει μόνον όταν ισχύουν οι συνθήκες της Εξ. (3.11), 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. 3.2(α) ως προς την υπέρταση και 3.2(β) ως προς το δυναμικό του ηλεκτροδίου.

3.2 Εξάρτηση της μεταβολής της μάζας και του ρεύματος

Σύμφωνα με πειράματα που έκανε ο M. Faraday στις αρχές του 18ου αιώνα, η μάζα των προϊόντων που παράγονται (αντίστοιχα η μάζα των αντιδρώντων

που καταναλώνονται) κατά τη ηλεκτροχημική αντίδραση,

$$\nu_1 \mathbf{A}_1 + \nu_2 \mathbf{A}_2 + \ldots + n \mathbf{e} \rightleftharpoons \nu_i \mathbf{A}_i + \nu_{i+1} \mathbf{A}_{i+1} + \ldots$$

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

$$\Delta m_k = -\frac{\nu_k q M_k}{nF} \tag{3.13}$$

όπου ν_k ο στοιχειομετρικός συντελεστής του χημικού είδους k, I το ρεύμα, t ο χρόνος, M_k το μοριακό ή ατομικό βάρος του χημικού είδους k, n το πλήθος των ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται και F η σταθερά του Faraday. Η Εξ. (3.13) 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 ηλεκτρόδιο 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,

$$\Delta m_k = -\frac{\nu_k I t M_k}{nF} \tag{3.14}$$

Η Εξ. (3.14) μπορεί να μετατραπεί στην εξής σχέση,

$$\frac{1}{A}\frac{dm_k}{dt} = -\frac{\nu_k M_k}{nF}i\tag{3.15}$$

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,

$$\frac{1}{A}\frac{dx_k}{dt} = -\frac{\nu_k}{nF}i\tag{3.16}$$

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. (3.14), 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,

$$2\mathbf{H}^{+} + 2\mathbf{e} \Longrightarrow \mathbf{H}_{2} \tag{3.17}$$

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

$$\Delta m_{\rm H^+} = -\frac{\nu_{\rm H^+} I t M_{\rm H^+}}{nF} = -\frac{(-2) \cdot (-I) \cdot t \cdot 1}{2 \cdot 96500} = -1.04 \cdot 10^{-5} \cdot |I|t \qquad (3.18)$$

Η μάζα του υδρογόνου που θα παραχθεί, θα είναι

$$\Delta m_{\rm H_2} = -\frac{\nu_{\rm H_2} I t M_{\rm H_2}}{nF} = -\frac{1 \cdot (-I) \cdot t \cdot 2}{2 \cdot 96500} = 1.04 \cdot 10^{-5} \cdot |I|t$$
(3.19)

3.3 Το δυναμικό του ηλεκτροδίου στη ισορροπία

Έστω ότι στο ηλεκτρόδιο η αντίδραση που περιγράφεται από την Εξ. (3.1) βρίσκεται σε ισορροπία. Τότε, θα ισχύει η Εξ. (3.5) η οποία μπορεί να γραφεί,

$$C_{\rm R}^* k_{\rm a} e^{\frac{anF}{RT}E_{\rm eq}} = C_{\rm O}^* k_{\rm c} e^{-\frac{(1-a)nF}{RT}E_{\rm eq}}$$
(3.20)

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

$$E_{\rm eq} = E_{\rm eq}^{0} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\rm O}^{*}}{C_{\rm R}^{*}}$$
(3.21)

όπου,

$$E_{\rm eq}^0 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{k_{\rm a}}{k_{\rm c}}$$
(3.22)

το πρότυπο δυναμικό ισορροπίας. Η Εξ. (3.21) 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.

3.4 Οριακές εκφράσεις της εξίσωσης Butler-Volmer

Οι οριακές εκφράσεις της Εξ. (3.12) φανερώνουν και τον τρόπο προσδιορισμού των κινητικών μεγεθών που περιγράφουν την ταχύτητα μίας ηλεκτροχημικής δράσης.

Όταν η υπέρταση λαμβάνει τιμές πολύ κοντά στο μηδέν (δηλαδή όταν $E \approx E_{eq}$), τότε οι εκθετικοί όροι της Εξ. (3.12) μπορούν να αναπτυχθούν σε σειρά Taylor και να διατηρηθούν μόνο οι γραμμικοί όροι, δηλαδή,

$$i = i^{0} \left[1 + \frac{anF}{RT} \eta_{\rm ct} - 1 + \frac{(1-a)nF}{RT} \eta_{\rm ct} \right]$$
(3.23)

συνεπώς,

$$i = \frac{i^0 nF}{RT} \eta_{ct} \tag{3.24}$$

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,

$$R_{\rm ct} = \frac{RT}{i^0 nF} \tag{3.25}$$

έχει διαστάσεις αντίστασης, $\Omega \text{ cm}^2$, 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. (3.25). Ένα παράδειγμα της εξάρτησης της πυκνότητας ρεύματος από το δυναμικό για μικρές υπερτάσεις παρουσιάζεται στο Σχ. 3.3(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 $\eta_{\rm ct} \gg 0$,

$$i = i^0 e^{\frac{anF}{RT}\eta_{\rm ct}} \tag{3.26}$$

Λογαριθμώντας, έχουμε,

$$\eta_{\rm ct} = -\frac{RT}{anF}\ln i^0 + \frac{RT}{anF}\ln i \tag{3.27}$$

ή, με χρήση δεκαδικών λογαρίθμων,

$$\eta_{\rm ct} = -\beta_{\rm a} \log i^0 + \beta_{\rm a} \log i \tag{3.28}$$

όπου,

$$\beta_a = \frac{2.303RT}{anF} \tag{3.29}$$

Η Εξ. (3.28) καλείται ανοδική εξίσωση Tafel και ο συντελεστής $\beta_{\rm a}$, ανοδικός συντελεστής Tafel, με μονάδες V. Από την Εξ. (3.28) 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 $\eta_{ct} \ll 0$,

$$-i = i^0 e^{-\frac{(1-a)nF}{RT}\eta_{\rm ct}}$$
(3.30)

Λογαριθμώντας, έχουμε,

$$\eta_{\rm ct} = \frac{RT}{anF} \ln i^0 - \frac{RT}{anF} \ln |i|$$
(3.31)

ή, με χρήση δεκαδικών λογαρίθμων,

$$\eta_{\rm ct} = \beta_{\rm c} \log i^0 - \beta_{\rm c} \log |i| \tag{3.32}$$

όπου,

$$\beta_c = \frac{2.303RT}{(1-a)nF}$$
(3.33)

Η Εξ. (3.32) καλείται καθοδική εξίσωση Tafel και ο συντελεστής β_c , καθοδικός συντελεστής Tafel, με μονάδες V. Από την Εξ. (3.32) 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



Σχήμα 3.3: (α) Προσδιορισμός της $R_{\rm ct}$ και (β) προσδιορισμός του i^0 και των συντελεστών Tafel.

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. 3.3(β).³

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

$$i = i^0 \left(e^{\frac{2.303\eta_{\text{ct}}}{\beta_{\text{a}}}} - e^{-\frac{2.303\eta_{\text{ct}}}{\beta_{\text{c}}}} \right)$$
(3.34)

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.

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

3.5 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 δυναμικό καθορίζεται από την Εξ. (3.6). 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 Οχ). Η ροή λόγω διάχυσης θα δίνεται από τον 10 νόμο του Fick,

$$j_{\text{diff},O}(x=0) = -D_O \frac{\partial C_O}{\partial x}\Big|_{x=0} \approx -D_O \frac{C_O^* - C_O}{\delta}$$
(3.35)

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. 3.4. Παρατηρώντας το σχήμα αυτό διαπιστώνουμε ότι η ροή λόγω διάχυσης είναι αρνητική, δηλαδή σωματί-

δια 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,

$$i_{\rm c} = -nFD_{\rm O}\frac{C_{\rm O}^* - C_{\rm O}}{\delta} \tag{3.36}$$

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 προκύπτει όταν $C_0 = 0$, δηλαδή όταν η επιφανειακή συγκέντρωση καθίσταται μηδέν (όσα σωματίδια Οχ πλησιάσουν την επιφάνεια αμέσως αντιδρούν). Συνεπώς, όταν $C_0 = 0$, το ρεύμα λαμβάνει την οριακή τιμή,

$$i_{\rm c,lim} = -nFD_{\rm O}\frac{C_{\rm O}^*}{\delta} \tag{3.37}$$

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

$$\frac{C_{\rm O}}{C_{\rm O}^*} = 1 - \frac{i_{\rm c}}{i_{\rm c,lim}}$$
(3.38)

Εφόσον λαμβάνουμε υπόψη μόνο την καθοδική δράση, από την Εξ. (3.6) προκύπτει,

$$i_{\rm c} = -i^0 \frac{C_0}{C_0^*} e^{-\frac{(1-a)nF}{RT}\eta_{\rm ct}}$$
(3.39)

Αντικαθιστώντας την Εξ. (3.38), προκύπτει,

$$i_{\rm c} = -i^0 \left(1 - \frac{i^0}{i_{\rm c,lim}} e^{-\frac{(1-a)nF}{RT}\eta_{\rm ct}} \right)^{-1} e^{-\frac{(1-a)nF}{RT}\eta_{\rm ct}}$$
(3.40)

Παρατηρούμε ότι όταν $\eta_{\rm ct} \ll 0$ τότε $i_{\rm c} \approx i_{\rm c,lim}$, δηλαδή για πολύ αρνητικές υπερτάσεις το ρεύμα τείνει σε οριακή τιμή. Όταν $\eta_{\rm ct} \approx 0$ τότε το καθοδικό ρεύμα καθορίζεται 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 ηλεκτροδιακή επιφάνεια γίνεται λόγω διάχυσης, παρουσιάζεται στο Σχ. 3.5. 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



Σχήμα 3.5: Επίδραση της διάχυσης του Οx στην εξάρτηση του ρεύματος από την υπέρταση για $i^0 = 10^{-3}$ A/cm², $i_{c,lim} = 10^{-2}$ A/cm², a = 0.5 και n = 1.

πλήρως το ρυθμό αναγωγής των Ox 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. (3.40) είναι ο παρακάτω,

$$\frac{1}{i_{\rm c}} = \frac{1}{i_{\rm c,lim}} + \frac{1}{i_{\rm K}(\eta_{\rm ct})}$$
(3.41)

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.

3.6 Εφαρμογές

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

$$2Cu + 2OH^- \rightarrow Cu_2O + H_2O + 2e$$

Να υπολογισθεί το πάχος του οξειδίου που αναπτύχθηκε σε nm αν η πυκνότητα του είναι d = 6 g/cm³. Μοριακή μάζα οξειδίου του χαλκού M = 143 g/mol. (Βοήθεια: 1 nm = 10^{-7} cm)

Λύση:

Ο νόμος του Faraday για το υποξείδιο του χαλκού γράφεται ως εξής,

$$\Delta m_{\rm Cu_2O} = -\frac{\nu_{\rm Cu_2O}qM_{\rm Cu_2O}}{nF}$$

όπου $\nu_{Cu_2O} = -1$ ο στοιχειομετρικός συντελεστής του υποξειδίου του χαλκού στην αντίδραση και n = 2 το πλήθος των ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται. Ο όγκος του υποξειδίου που παράγεται θα είναι,

$$\Delta V_{\mathrm{Cu}_{2}\mathrm{O}} = \frac{qM_{\mathrm{Cu}_{2}\mathrm{O}}}{2Fd}$$

- -

Συνεπώς, το πάχος του οξειδίου θα είναι,

$$\Delta h_{\rm Cu_2O} = \frac{qM_{\rm Cu_2O}}{2FdA}$$

όπου A το εμβαδόν της επιφάνειας του χαλκού. Μετά από αντικατάσταση των δεδομένων, προκύπτει,

$$\Delta h_{\rm Cu_2O} = 1.235 \times 10^{-7} \text{ cm} = 1.235 \text{ nm}$$

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

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

Να βρεθεί η απώλεια μάζας του σιδήρου χρησιμοποιώντας τα παρακάτω δεδομένα: $i^0=20$ μA/cm², $\beta_{\rm a}=0.059$ V, $A=10~{\rm cm}^2,~E_{\rm eq}=-0.44$ V. Θεωρήστε ότι ισχύει η εξίσωση Tafel.

Λύση:

Η υπέρταση στο ηλεκτρόδιο του σιδήρου είναι,

$$\eta = E - E_{eq} = -0.24 - (-0.44) = 0.2 \text{ V}$$

Εφόσον ισχύει η ανοδική εξίσωση Tafel, η πυκνότητα ρεύματος που αντιστοιχεί σε αυτήν την υπέρταση είναι,

$$i = i^0 10^{\frac{\eta}{\beta_a}} = 20 \times 10^{\frac{0.2}{0.059}} = 49075 \,\mu\text{A/cm}^2 = 0.0491 \,\,\text{A/cm}^2$$

Η απώλεια μάζας (οξείδωση του σιδήρου στα ιόντα του) θα δίνεται από το νόμο του Faraday,

$$\Delta n_{\rm Fe} = -\frac{\nu_{\rm Fe}i\Delta t}{nF}$$

όπου η απώλεια μάζας είναι εκφρασμένη σε γραμμομόρια ανά μονάδα επιφάνειας. Συνεπώς,

$$\Delta n_{\rm Fe} = -\frac{1 \times 0.0491 [\rm A/cm^2] \times 120 [\rm min] \times 60 [\rm s/min]}{2 \times 96500 [\rm C/mol]} = 0.00184 \, \rm mol/cm^2$$

Κεφάλαιο 4

Κινητική της διάβρωσης

4.1 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,

$$M \xrightarrow{k_a} M^{n+} + ne$$
 (4.1)

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,

$$Ox + ne \longrightarrow Red$$
 (4.2)

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

$$O_2 + 4H^+ + 4e → 2H_2O$$
 (σε όξινο μέσο) (4.3)

$$O_2 + 4H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$$
 (σε ουδέτερο ή αλκαλικό μέσο) (4.4)

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,

$$2H^{+} + 2e \rightarrow H_2 (σε όξινο μέσο)$$
(4.5)

$$2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$$
 (σε ουδέτερο ή αλκαλικό μέσο) (4.6)

με πρότυπο δυναμικό ισορροπίας $E^0_{\rm H^+/H_2}=0$ V και $E^0_{\rm H_2O/H_2}=-0.8277$ 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,

$$i_{\rm a} = i_{\rm a}^0 e^{\frac{a_{\rm a}nF}{RT}(E - E_{\rm eq,a})}$$
 (4.7)

$$i_{\rm c} = -i_{\rm c}^0 \frac{C_{\rm O}}{C_{\rm O}^*} e^{-\frac{a_{\rm c} n F}{RT} (E - E_{\rm eq,c})}$$
(4.8)

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

$$i = i_{a}^{0} e^{\frac{a_{a}nF}{RT}(E-E_{eq,a})} - i_{c}^{0} \frac{C_{O}}{C_{O}^{*}} e^{-\frac{a_{c}nF}{RT}(E-E_{eq,c})}$$
(4.9)

Να σημειωθεί ότι στην Εξ. (4.7) δεν συμπεριλαμβάνεται η συγκέντρωση του (στερεού) μετάλλου ως αντιδρών, καθώς η συγκέντρωση στερεού αντιδρώντος θεωρείται μονάδα.

Στην περίπτωση που $C_0 \approx C_0^*$, τότε, η εξάρτηση του ρεύματος από το δυναμικό δίνεται από τη σχέση,

$$i = i_{\rm a}^0 e^{\frac{a_{\rm a}nF}{RT}(E - E_{\rm eq,a})} - i_{\rm c}^0 e^{-\frac{a_{\rm c}nF}{RT}(E - E_{\rm eq,c})}$$
(4.10)

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

$$i_{\rm corr} = i_{\rm a}^0 e^{\frac{a_{\rm a}n_F}{RT}(E_{\rm corr} - E_{\rm eq,a})} = i_{\rm c}^0 e^{-\frac{a_{\rm c}n_F}{RT}(E_{\rm corr} - E_{\rm eq,c})}$$
(4.11)

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. (4.10) με την Εξ. (4.11) προκύπτει,

$$i = i_{\text{corr}} \left(e^{\frac{a_a n F}{RT} (E - E_{\text{corr}})} - e^{-\frac{a_c n F}{RT} (E - E_{\text{corr}})} \right)$$
(4.12)

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 δυναμικού, ναι μεν το ολικό 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_{corr} . Προφανώς, το E_{corr} δεν είναι δυναμικό ισορροπίας. Το

μικτό ηλεκτρόδιο (μέταλλο) βρίσκεται συνεχώς εκτός θερμοδυναμικής ισορροπίας. Επίσης, θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι παράγοντες συμμετρίας a_a και a_c λαμβάνουν τιμές κοντά στο 0.5 αλλά δεν συνδέονται μεταξύ τους με κάποια αναλυτική σχέση.

Η Εξ. (4.12) μπορεί να γραφεί και υπό τη μορφή,

$$i = i_{\rm corr} \left(e^{\frac{2.303\eta_{\rm corr}}{\beta_{\rm a}}} - e^{-\frac{2.303\eta_{\rm corr}}{\beta_{\rm c}}} \right) = i_{\rm corr} \left(10^{\frac{\eta_{\rm corr}}{\beta_{\rm a}}} - 10^{-\frac{\eta_{\rm corr}}{\beta_{\rm c}}} \right)$$
(4.13)

όπου,

$$\eta_{\rm corr} = E - E_{\rm corr} \tag{4.14}$$

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. 4.2

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.(4.11) προκύπτει,

$$E_{\rm corr} = \frac{(RT/nF)\ln(i_{\rm c}^0/i_{\rm a}^0) + a_{\rm a}E_{\rm eq,a} + a_{\rm c}E_{\rm eq,c}}{a_{\rm a} + a_{\rm c}}$$
(4.15)

Στην περίπτωση που $a_{\rm a} = a_{\rm c} = 0.5$ η Εξ. (4.15) γράφεται,

$$E_{\rm corr} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_{\rm c}^0}{i_{\rm a}^0} + \frac{E_{\rm eq,a} + E_{\rm eq,c}}{2}$$
(4.16)

Παρατηρούμε ότι το $E_{\rm corr}$ δεν προκύπτει ως μέσος όρος των δυναμικών ισορροπίας της οξείδωσης και της αναγωγής καθώς περιλαμβάνει και έναν επιπλέον κινητικό όρο. Στην γενικότερη περίπτωση που οι αντιδράσεις δεν είναι στοιχειώδεις, το δυναμικό διάβρωσης δίνεται από την παρακάτω σχέση,

$$E_{\rm corr} = \frac{\beta_{\rm a}\beta_{\rm c}\log(i_{\rm c}^0/i_{\rm a}^0) + \beta_{\rm c}E_{\rm eq,a} + \beta_{\rm a}E_{\rm eq,c}}{\beta_{\rm a} + \beta_{\rm c}}$$
(4.17)

4.2 Ρυθμός απώλειας υλικού κατά τη διάβρωση

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



Σχήμα 4.1: Εξάρτηση της πυκνότητας 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, $a_{\rm a} = a_{\rm c} = 0.5$ και $i_{\rm corr} = 10^{-3}$ A/cm².

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

$$m = \frac{i_{\rm corr} A t A_{\rm r,M}}{nF} \tag{4.18}$$

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

$$r = \frac{m}{At} = \frac{i_{\rm corr} A_{\rm r,M}}{nF}$$
(4.19)

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


Σχήμα 4.2: Διάγραμμα Evans που αντιστοιχεί στα διαγράμματα ρεύματος - δυναμικού του Σχ. 4.1.

μήκος ανά μονάδα χρόνου και καλείται ρυθμός διείσδυσης,

$$r = \frac{i_{\rm corr} A_{\rm r,M}}{nFD} \tag{4.20}$$

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 μΑ/cm² και η πυκνότητα σε g/cm³, 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 $A_{r,M}/n$, 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,

$$N_{\rm eq} = \sum_{k}^{N} \frac{f_k}{A_{\rm r,M_k}/n_k} = \sum_{k}^{N} \frac{f_k n_k}{A_{\rm r,M_k}}$$
(4.21)

Πίνακας 4.1: Ρυθμός διείσδυσης ανά 1 μA/cm² για ορισμένα μέταλλα και κράματα.

Μέταλλο/Κράμα	Οξειδωτική κατάσταση	Πυκνότητα (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
Νικέλιο 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 πυκνότητας D = 7.9 g/cm³, οποίος περιέχει τα παρακάτω 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,

$$N_{\rm eq} = \frac{0.19 \times 3}{52} + \frac{0.0925 \times 2}{58.71} + \frac{0.7175 \times 2}{55.85} = 0.03981$$
(4.22)

Συνεπώς, ο ρυθμός διείσδυσης σε cm/s θα είναι,

$$r = \frac{i_{\rm corr}}{N_{\rm eq}FD} = \frac{1}{0.03981 \times 96500 \times 7.9} i_{\rm corr} = 3.3 \times 10^{-5} i_{\rm corr}$$
(4.23)

εφόσον η πυκνότητα 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 4.1.

4.3 Προσδιορισμός του ρυθμού διάβρωσης

Προκειμένου να προσδιορισθεί ο ρυθμός της διάβρωσης θα πρέπει να προσδιορισθεί η πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης, *i*_{corr}. Δύο ηλεκτροχημικοί μέθοδοι προσδιορισμού του είναι η μέθοδος της γραμμικής πόλωσης και 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. (4.13) μπορούν να αναπτυχθούν σε σειρά Taylor και να διατηρηθούν μόνο οι γραμμικοί όροι, δηλαδή,

$$i = i_{\rm corr} \left[1 + \frac{2.303}{\beta_{\rm a}} \eta_{\rm corr} - 1 + \frac{2.303}{\beta_{\rm c}} \eta_{\rm corr} \right]$$
(4.24)

συνεπώς,

$$i = \frac{2.303i_{\rm corr}(\beta_{\rm a} + \beta_{\rm c})}{\beta_{\rm a}\beta_{\rm c}}\eta_{corr}$$
(4.25)

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,

$$R_{\rm p} = \frac{\beta_{\rm a}\beta_{\rm c}}{2.303i_{\rm corr}(\beta_{\rm a} + \beta_{\rm c})} \tag{4.26}$$

έχει διαστάσεις Ω cm² 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_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_p^{-1} . Αν είναι γνωστές οι τιμές των β_a και β_c , τότε από την τιμή της R_p μπορεί να προσδιορισθεί και η $i_{\rm corr}$ κάνοντας χρήση της Εξ. (4.26). Ένα παράδειγμα της εξάρτησης της πυκνότητας ρεύματος από το δυναμικό για μικρές υπερτάσεις παρουσιάζεται στο Σχ. 4.3(α).

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

$$i = i_{\rm corr} e^{\frac{2.303}{\beta_a}\eta_{\rm corr}} \tag{4.27}$$

Λογαριθμώντας, έχουμε,

$$\eta_{\rm corr} = -\beta_{\rm a} \log i_{\rm corr} + \beta_{\rm a} \log i \tag{4.28}$$

Η Εξ. (4.28) καλείται ανοδική εξίσωση Tafel και για το λόγο αυτό ο συντελεστής β_a καλείται ανοδικός συντελεστής Tafel. Από την Εξ. (4.28) 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 της καμπύλης.



Σχήμα 4.3: (α) Προσδιορισμός της $R_{\rm p}$ και (β) προσδιορισμός του $i_{\rm corr}$ και των συντελεστών Tafel.

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 $\eta_{\rm corr} \ll 0$,

$$-i = i_{\rm corr} e^{-\frac{2.303}{\beta_{\rm c}}\eta_{\rm corr}} \tag{4.29}$$

Λογαριθμώντας, έχουμε,

$$\eta_{\rm corr} = \beta_{\rm c} \log i_{\rm corr} - \beta_{\rm c} \log |i| \tag{4.30}$$

Η Εξ. (4.30) καλείται καθοδική εξίσωση Tafel και ο συντελεστής β_c , καθοδικός συντελεστής Tafel. Από την Εξ. (4.30) παρατηρούμε ότι η εξάρτηση του λογαρίθμου του ρεύματος από την υπέρταση διάβρωσης είναι σχέση γραμμική με



Σχήμα 4.4: Πειραματικός προσδιορισμός του ρυθμού διάβρωσης του σιδήρου σε διάλυμα 1 M H_2SO_4 .

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. 4.3(β).

Στο Σχ. 4.4 παρουσιάζεται η εφαρμογή της μεθόδου Tafel για την διάβρωση του σιδήρου σε διάλυμα 1 M H₂SO₄. Κατά το πείραμα αυτό, το δυναμικό του σιδήρου, που είναι εμβατισμένος στο όξινο διάλυμα, μεταβάλλεται από την τιμή -0.950 V έως την τιμή -0.245 V, με ρυθμό 1 mV/s, με ηλεκτρόδιο αναφοράς αυτό του Ag|AgCl KCl sat. Ως αποτέλεσμα προκύπτει η κόκκινη καμπύλη. Από την καμπύλη αυτή το δυναμικό διάβρωσης του σιδήρου σε αυτό το διαβρωτικό μέσο προσδιορίζεται ως -0.460 V vs Ag|AgCl KCl sat.

Στην καμπύλη αυτή διακρίνουμε δύο γραμμικές περιοχές. Σε σχετικά αρνητικά δυναμικά, η γραμμική περιοχή αντιστοιχεί στην αναγωγή του οξειδωτικού στην επιφάνεια του σιδήρου,

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

Μετά από γραμμική παλινδρόμηση στην περιοχή αυτή προκύπτει η πράσινη ευθεία με κλίση -0.183, δηλαδή ο καθοδικός συντελεστής Tafel είναι 0.183 V. Από

την αποτέμνουσα προσδιορίζεται το ρεύμα διάβρωσης που είναι 430 μA/cm².

Σε σχετικά θετικά δυναμικά, η γραμμική περιοχή αντιστοιχεί στην οξείδωση του σιδήρου,

$$\mathrm{Fe} \rightarrow \mathrm{Fe}^{2+} + 2\epsilon$$

Μετά από γραμμική παλινδρόμηση στην περιοχή αυτή προκύπτει η κυανή ευθεία με κλίση 0.075, δηλαδή ο ανοδικός συντελεστής Tafel είναι 0.075 V. Από την αποτέμνουσα προσδιορίζεται το ρεύμα διάβρωσης που είναι 430 μA/cm².

4.4 Επίδραση της διάχυσης του οξειδωτικού στη διάβρωση

Στην περίπτωση που δεν ικανοποιείται η συνθήκη $C_0 \approx C_0^*$, τότε η διάχυση του οξειδωτικού πρέπει να ληφθεί υπόψη στην εξάρτηση ρεύματος και δυναμικού κατά τη διάβρωση. Ακολουθώντας αντίστοιχη μεθοδολογία με αυτή της Παρ. 3.5, το ρεύμα της αναγωγής θα είναι,

$$i_{\rm c} = -i_{\rm c}^0 \left(1 - \frac{i_{\rm c}^0}{i_{\rm c,lim}} 10^{-\frac{E - E_{\rm eq,c}}{\beta_{\rm c}}} \right)^{-1} 10^{-\frac{E - E_{\rm eq,c}}{\beta_{\rm c}}}$$
(4.31)

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

$$i_{\rm corr} = i_{\rm c}^0 \left(1 - \frac{i_{\rm c}^0}{i_{\rm c,lim}} 10^{-\frac{E_{\rm corr} - E_{\rm eq,c}}{\beta_{\rm c}}} \right)^{-1} 10^{-\frac{E_{\rm corr} - E_{\rm eq,c}}{\beta_{\rm c}}}$$
(4.32)

ή, ισοδύναμα,

$$\frac{1}{i_{\rm corr}} = -\frac{1}{i_{\rm c,lim}} - \frac{1}{i_{\rm K}(E_{\rm corr})}$$
(4.33)

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 οριακή τιμή. Όταν $E_{\rm corr} \approx E_{\rm eq,c}$ τότε το καθοδικό ρεύμα καθορίζεται πλήρως από την εξίσωση Butler-Volmer.

Ένα παράδειγμα της επίδρασης της διάχυσης του οξειδωτικού όταν το $E_{eq,c}$ είναι ελάχιστα ανοδικότερο του E_{corr} παρουσιάζεται στο Σχ. 4.5(α). Όπως φαίνεται στο σχήμα αυτό, η τιμή του ρεύματος διάβρωσης, i_{corr} , καθορίζεται ότι τις τιμές των ανοδικών και καθοδικών ρευμάτων που περιγράφονται από την εξίσωση Butler-Volmer. Συνεπώς, η τιμή του i_{corr} δεν σχετίζεται με την διάχυση των Οχ προς την μεταλλική επιφάνεια. Στο Σχ. 4.5(β) παρουσιάζεται το αντίστοιχο διάγραμμα Evans. Οι περιοχές του δυναμικού E_{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_{corr}



Σχήμα 4.5: (α) Ανοδικό (μπλέ), καθοδικό (κόκκινη) και συνολικό ρεύμα (μαύρο) για ένα μέταλλο όπου η μεταφορά του Οχ προς την επιφάνεια του μετάλλου εξαρτάται από τη διάχυση, και (β) αντίστοιχο διάγραμμα Evans, όταν $E_{\rm eq,c}$ ελά-χιστα ανοδικότερο από το $E_{\rm eq,a}$.

καθορίζεται πλήρως από την ταχύτητα μεταφοράς φορτίου της καθοδικής και ανοδικής δράσης και η τιμή του είναι διάφορη του ρεύματος διάχυσης $i_{\rm c,lim}$.

Ένα παράδειγμα της επίδρασης της διάχυσης του οξειδωτικού όταν το $E_{eq,c}$ είναι πολύ ανοδικότερο του E_{corr} παρουσιάζεται στο Σχ. 4.6(α). Όπως φαίνεται στο σχήμα αυτό, η τιμή του ρεύματος διάβρωσης, i_{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. (4.31). Συνεπώς, η τιμή του i_{corr} σχετίζεται με την διάχυση των Οχ προς την μεταλλική επιφάνεια και μάλιστα $i_{corr} = i_{c,lim}$. Στο Σχ. 4.6(β) παρουσιάζεται το αντίστοιχο διάγραμμα Evans. Είναι προφανές ότι το i_{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



Σχήμα 4.6: (α) Ανοδικό (μπλέ), καθοδικό (κόκκινη) και συνολικό ρεύμα (μαύρο) για ένα μέταλλο όπου η μεταφορά του Οχ προς την επιφάνεια του μετάλλου εξαρτάται από τη διάχυση, και (β) αντίστοιχο διάγραμμα Evans, όταν $E_{\rm eq,c}$ πολύ ανοδικότερο από το $E_{\rm eq,a}$.

ρεύμα (ρεύμα διάχυσης του οξειδωτικού), δηλαδή $i_{\rm corr}=i_{\rm c,lim}.$

Στο Σχ. 4.7 παρουσιάζεται η εφαρμογή της μεθόδου Tafel για την διάβρωση του σιδήρου σε διάλυμα 3.5% NaCl, το οποίο προσομοιάζει το θαλάσσιο περιβάλλο. Κατά το πείραμα αυτό, το δυναμικό του σιδήρου, που είναι εμβατισμένος στο ουδέτερο διάλυμα του άλατος, μεταβάλλεται από την τιμή -1.1 V έως την τιμή -0.540 V, με ρυθμό 2.5 mV/s, με ηλεκτρόδιο αναφοράς αυτό του Ag|AgCl KCl sat. Ως αποτέλεσμα προκύπτει η κόκκινη καμπύλη. Από την καμπύλη αυτή το δυναμικό διάβρωσης του σιδήρου σε αυτό το διαβρωτικό μέσο προσδιορίζεται ως -0.620 V vs Ag|AgCl KCl sat.

Σε σχετικά θετικά δυναμικά, η γραμμική περιοχή αντιστοιχεί στην οξείδωση του σιδήρου,

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



Σχήμα 4.7: Πειραματικός προσδιορισμός του ρυθμού διάβρωσης του σιδήρου σε διάλυμα 3.5% NaCl.

Μετά από γραμμική παλινδρόμηση στην περιοχή αυτή προκύπτει η κυανή ευθεία με κλίση 0.054, δηλαδή ο ανοδικός συντελεστής Tafel είναι 0.054 V. Από την αποτέμνουσα προσδιορίζεται το ρεύμα διάβρωσης που είναι 240 μA/cm².

Σε σχετικά αρνητικά δυναμικά παρατηρείται η ύπαρξη οριακού ρεύματος, με τιμή 240 μ A/cm². Το ρεύμα αυτό αντιστοιχεί στην αναγωγή του διαλυμένου οξυγόνου στο διαβρωτικό μέσο,¹

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

Είναι προφανές ότι το οριακό ρεύμα (μαύρη ευθεία) ταυτίζεται με το ρεύμα διάβρωσης.

Σε ακόμα αρνητικότερα δυναμικά παρατηρείται αύξηση του ρεύματος. Η αύξηση αυτή οφείλεται στην αναγωγή του νερού,

$$2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$$

 $^{^1{\}rm H}$ συγκέντρωση κορεσμού του
οξυγόνου στο νερό, στους 25 °C είναι περίπου 1.26 × $10^{-3}~{\rm mol/L}$

4.5 Εφαρμογές

- 1. Κατά την εργαστηριακή μελέτη χάλυβα βρέθηκαν τα εξής κινητικά και θερμοδυναμικά δεδομένα: $i_{\rm a}^0=1\times 10^{-5}~{\rm A/cm^2},\,\beta_{\rm a}=0.120$ V και $E_{\rm eq,a}=-0.45$ V. Επίσης, κατά την εργαστηριακή μελέτη της αναγωγής του οξυγόνου στο ίδιο κράμα βρέθηκε, $i_{\rm L}=-1\times 10^{-4}~{\rm A/cm^2}.$ Μία κατασκευή από χάλυβα, συνολικού εμβαδού $A=1~{\rm m^2}$ εκτίθεται σε περιβάλλον όπου το κύριο οξειδωτικό είναι το οξυγόνο 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%, πυκνότητα D = 8 g/cm³, A_r (Fe) = 55.8, A_r (Ni) = 58.7, A_r (Cr) = 52.)

Λύση:

Εφόσον η κινητική της διάβρωσης καθορίζεται από τη διάχυση του οξειδωτικού, όταν το δυναμικό του ηλεκτροδίου είναι $E_{\rm corr}$, το ρεύμα της οξείδωσης θα ταυτίζεται με το ρεύμα της αναγωγής που είναι ίσο με $i_{\rm L}$, δηλαδή,

$$i_{\mathrm{a}}^{0} = 10^{\frac{E_{\mathrm{corr}} - E_{\mathrm{Eq,a}}}{\beta_{\mathrm{a}}}} = |i_{\mathrm{L}}|$$

Συνεπώς, το δυναμικό διάβρωσης θα είναι,

$$E_{\rm corr} = E_{\rm eq,a} + \beta_{\rm a} \log |i_{\rm L}| - \beta_{\rm a} \log i^0 = -0.33 \, {\rm V}$$

Το ρεύμα διάβρωσης ταυτίζεται με το $i_{\rm L}$, συνεπώς ο ρυθμός διείσδυσης θα είναι,

$$r = 0.00327 \frac{i_{\rm L}}{N_{\rm eq}D}$$

Για να προσδιορισθεί ο ρυθμός θα πρέπει να υπολογιστεί το ισοδύναμο βάρος για το κράμα,

$$N_{\rm eq} = \frac{0.17 \times 3}{52} + \frac{0.71 \times 2}{55.8} + \frac{0.12 \times 2}{58.7} = 0.0394$$

Συνεπώς, ο ρυθμός απώλειας μάζας του χάλυβα θα είναι,

$$r = 0.00327 \frac{100}{0.0394 \times 8} = 1.04 \text{ mm/yr}$$

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 $E_{\rm corr}$ και $i_{\rm corr}$, (β) να υπολογίσετε το $E_{\rm corr}$ και $i_{\rm corr}$, (β) την αντίσταση πόλωσης $R_{\rm p}$.

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

Λύση:

Ο απλούστερος τρόπος να αντιμετωπισθεί το πρώτο ερώτημα είναι να σχηματισθεί το διάγραμμα Evans, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα. Το δυναμικό διάβρωσης και το ρεύμα διάβρωσης προκύπτουν από το σημείο τομής των δύο καμπυλών.



Από την γραφική παράσταση προκύπτε
ι $E_{\rm corr}=-0.5$ V και $i_{\rm corr}=1\times10^{-4}~{\rm A/cm^2}.$

Το δυναμικό διάβρωσης μπορεί να υπολογισθεί και από τα δεδομένα που δίδονται,

$$E_{\rm corr} = \frac{\beta_{\rm a}\beta_{\rm c}\log\frac{i_{\rm c}^0}{i_{\rm a}^0} + \beta_{\rm c}E_{\rm eq,H^+/H_2} + \beta_{\rm a}E_{\rm eq,Zn^{2+}/Zn}}{\beta_{\rm a} + \beta_{\rm c}}$$

Μετά από αντικατάσταση των δεδομένων προκύπτει $E_{\rm corr}=-0.5$ V.

Το $i_{\rm corr}$ μπορεί να υπολογιστεί από τον ορισμό του, χρησιμοποιόντας οποιαδήποτε από τις δύο αντιδράσεις. Έτσι, χρησιμοποιόντας την αντίδραση αναγωγής των ιόντων υδρογόνου,

$$i_{\rm corr} = i_{{\rm H}^+/{
m H}_2}^0 10^{-rac{E_{
m corr}-E_{
m eq,{\rm H}^+/{
m H}_2}{eta_{
m c}}}$$

προκύπτει $i_{\rm corr} = 1 \times 10^{-4} \ {\rm A/cm^2}.$

Εφόσον είναι γνωστό το ρεύμα διάβρωσης, μπορεί να υπολογισθεί ο ρυθμός διείσδυσης. Το ρεύμα διάβρωσης είναι 100 μA, οπότε,

$$r = 0.00327 \frac{i_{\text{corr}} A_{\text{r,Zn}}}{nD} = 0.00327 \times \frac{100 \times 65.37}{2 \times 7.14} = 1.5 \text{ mm/yr}$$

 Έστω ένα οξειδωτικό του οποίου η αναγωγή πάνω σε μεταλλική επιφάνεια Μ εμβαδού Α = 1.25 m² 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, αν n = 2.

Λύση:

Εφόσον η αναγωγή ακολουθεί την εξίσωση Tafel που δίνεται, ισχύει,

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

Εξισώνοντας τους όρους, βρίσκουμε ότ
ι $\beta_{\rm c}=0.059$ V και,

$$i_{\rm corr} = 10^{-\frac{0.354}{0.059}} = 10^{-6} \text{ A/cm}^2$$

Ο ρυθμός απώλειας μάζας, εκφρασμένος σε γραμμομόρια ανά μονάδα επιφάνειας ανά μονάδα χρόνου, θα είναι

$$\Delta n_{\rm M} = \frac{i_{\rm corr}}{nF} = \frac{10^{-6}}{2 \times 96500} = 5.18 \times 10^{-12} \text{ mol/(cm}^2 \cdot \text{s})$$

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

	η (V)	i (mA/cm ²)
1	0.01	4.3×10^{-5}
2	0.03	1.27×10^{-4}
3	0.05	2.35×10^{-4}
4	0.07	3.81×10^{-4}
5	0.09	5.88×10^{-4}
6	0.11	8.91×10^{-4}
7	0.13	1.34×10^{-3}
8	0.15	2.00×10^{-3}
9	0.17	2.99×10^{-3}
10	0.19	4.47×10^{-3}
11	0.21	6.67×10^{-3}

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

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

Λύση:

Για να βρούμε γραφικά το ρεύμα διάβρωσης θα υπολογίσουμε το λογάριθμο της πυκνότητας ρεύματος. Ο πίνακας των δεδομένων γράφεται,

	η (V)	$\log i$
1	0.01	-4.37
2	0.03	-3.90
3	0.05	-3.63
4	0.07	-3.42
5	0.09	-3.23
6	0.11	-3.05
7	0.13	-2.87
8	0.15	-2.70
9	0.17	-2.52
10	0.19	-2.35
11	0.21	-2.18

Στη συνέχεια θα καταστρώσουμε το διάγραμμα της υπέρτασης ως προς το λογάριθμο της πυκνότητας ρεύματος,



Από το διάγραμμα αυτό διαπιστώνουμε ότι για υπερτάσεις μεγαλύτερες των 0.06 V ισχύει η εξίσωση Tafel (η εξάρτηση είναι γραμμική). Κάνοντας γραμμική παρεμβολή στα σημεία αυτά προκύπτει η γραμμική σχέση,

$$\eta = 0.456 + 0.113 \log i$$

Συνεπώς, ο ανοδικός συντελεστής Tafel είναι $\beta_a = 0.113$ V. Το ρεύμα διάβρωσης θα υπολογισθεί από την αποτέμνουσα,

$$-\beta_a \log i_{\rm corr} = 0.456 \tag{4.34}$$

από την οποία προκύπτει $i_{\rm corr}=9.21\times 10^{-5}~{\rm mA/cm^2}.$

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 θεικού νικελίου και αν ναι, για ποιες συγκεντρώσεις το νικέλιο διαβρώνεται και σε ποιες είναι αδρανές. $E_{\rm Ni^2+/Ni}^0 = -0.25 \, {\rm V}, E_{\rm H^+/H_2}^0 = 0 \, {\rm V}.$

Λύση:

Εφόσον το νικέλιο βρίσκεται σε διάλυμα με pH 4, το H⁺ μπορεί αν δράσει ως οξειδωτικό, σύμφωνα με την αντίδραση,

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

Το δυναμικό ισορροπίας της αντίδρασης αυτής είναι, σε pH 4 είναι,

$$E_{\rm H^+/H_2} = -0.0591 \rm{pH} = -0.2364 \rm{V}$$

Η αντίδραση οξείδωσης του νικελίου είναι,

$$Ni \rightleftharpoons Ni^+ + 2e$$

με δυναμικό ισορροπίας,

$$E_{\mathrm{Ni}^{2+}/\mathrm{Ni}} = E_{\mathrm{Ni}^{2+}/\mathrm{Ni}}^{0} + \frac{RT}{2F} \ln c_{\mathrm{Ni}^{2+}} = -0.25 + 0.0296 \log c_{\mathrm{Ni}^{2+}}$$

Παρατηρούμε ότι το δυναμικό ισορροπίας για την αντίδραση του νικελίου δεν εξαρτάται από το pH αλλά από την συγκέντρωση των ιόντων νικελίου. Για να είναι εφικτή η διάβρωση του νικελίου σε όξινο διάλυμε θειικού νικελίου θα πρέπει το δυναμικό ισορροπίας της αντίδρασης του νικελίου να είναι αρνητικότερο αυτού της αντίδρασης των υδρογονοκατιόντων, $E_{\rm Ni^2+/Ni} < E_{\rm H^+/H_2}$. Άρα, το νικέλιο θα διαβρώνεται αν,

$$-0.25 + 0.0296 \log c_{\rm Ni^{2+}} < -0.2364$$

Λύνοντας ως προς την συγκέντρωση των ιόντων νικελίου, προκύπτει ότι η συνθήκη αυτή ικανοποιείται αν $c_{\rm Ni^{2+}} < 2.88$ Μ. Για συγκεντρώσεις ιόντων νικελίου μεγαλύτερες από αυτή την τιμή, η διάβρωση του νικελίου σε διάλυμε με pH 4 δεν μπορεί να συμβεί.

Κεφάλαιο 5

Καθοδική προστασία με επιβαλλόμενο ρεύμα

5.1 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 οικονομικά συμφέρουσα αν το i_{corr} είναι πολύ μεγάλο.

Η βασική αρχή της καθοδικής προστασία με εφαρμοζόμενο ρεύμα παρουσιάζεται στο Σχ. 5.1(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 $I_{\rm app} = A \times i_{\rm app} = 10^4 \times 1.5 \cdot 10^{-2} = 150$ Α. 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 του μετάλλου. Συνεπώς το ρεύμα που απαιτείται για



Σχήμα 5.1: Καθοδική προστασία ενός μετάλλου με εφαρμογή ρεύματος i_{app} .

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. 5.1(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. 5.1(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.



Σχήμα 5.2: 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.

5.2 Επίδραση της καθοδικής δράσης στην καθοδική προστασία

Ιδιαίτερη προσοχή θα πρέπει να δοθεί στην περίπτωση που το μέταλλο έχει βαφεί προκειμένου να προστατευθεί καθοδικά 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,

$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$$
(5.1)

$$2\mathrm{H}_{2}\mathrm{O} + 2\mathrm{e} \to \mathrm{H}_{2} + 2\mathrm{OH}^{-}$$
(5.2)

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. 5.2, όταν $E_{app} < E_{eq,a} < E_{corr}$, το μέταλλο προστατεύεται καθώς μειώνεται πλήρως ο ρυθμός της ανοδικής δράσης, δηλαδή της οξείδωσης του μετάλλου. Αν όμως $E'_{app} < E_{eq,H_2O/H_2}$ 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.



Σχήμα 5.3: Καθοδική προστασία ενός επικαλυμμένου σωλήνα με εφαρμογή ρεύματος. Ως άνοδος χρησιμοποιείται ηλεκτρόδιο άνθρακα που είναι αδρανής.

5.3 Περιγραφή καθοδικής προστασίας με επιβολή ρεύματος

Ένα απλοποιημένο διάγραμμα εφαρμογής καθοδικής προστασίας με επιβολή ρεύματος ενός υπόγειου βαμμένου μεταλλικού σωλήνα παρουσιάζεται στο Σχ. 5.3. 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,

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e$$
 (5.3)

Στην μεταλλική επιφάνεια εντός των πόρων της βαφής του σωλήνα λαμβάνει χώρα η αναγωγή του οξυγόνου σύμφωνα με την αντίδραση της Εξ. (5.1). Λόγω της καθοδικής προστασίας του σωλήνα, η αντίδραση της οξείδωσης του μετάλλου, πχ Fe,

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$$
 (5.4)

πρακτικά δεν πραγματοποιείται.

Η εφαρμογή τέτοιου είδους καθοδικής προστασίας οδήγησε πολλές φορές σε αστοχίες, όπως αυτή που παρουσιάζεται στο Σχ. 5.4(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



Σχήμα 5.4: (α) Διάβρωση διερχόμενου σωλήνα από διαφυγόντα ρεύματα και (β) προστασία διερχόμενου σωλήνα από διαφυγόντα ρεύματα.

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.

Προκειμένου να αντιμετωπισθεί το πρόβλημα της διάβρωσης λόγω διαφυγόντων ρευμάτων, η καθοδική προστασία με επιβαλλόμενο ρεύμα πρέπει να σχεδιασθεί με τον τρόπο που παρουσιάζεται στο Σχ. 5.4(β). Μία επιπλέον άνοδος τοποθετείται συμμετρικά του σώματος που επιθυμούμε την προστασία (στην περίπτωση αυτή, την δεξαμενή). Επίσης, βραχυκυκλώνουμε τη δεξαμενή με τον σωλήνα, συνδέοντας τα με ένα μονωμένη μεταλλικό σύρμα. Το ρεύμα ρέει από την άνοδο προς την κάθοδο (σύστημα δεξαμενής-σωλήνα) μέσω του εδάφους. Με τον τρόπο αυτό διασφαλίζουμε ότι τόσο η δεξαμενή όσο και ο σωλήνας προστατεύονται (δρουν ως κάθοδος).

5.4 Εφαρμογή καθοδικής προστασίας

5.4.1 Διάβρωση μεταλλικού αντικειμένου

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

$$M \to M^{n+} + ne \tag{5.5}$$

$$Ox + ne \rightarrow Red$$
 (5.6)



Σχήμα 5.5: 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: $i_a^0 = 10^{-5}$ A/m², $i_c^0 = 10^{-7}$ A/m², $E_{\rm eq,a} = -0.77$ V, $E_{\rm eq,c} = -0.4$ V, $\beta_a = 0.06$ V και $\beta_c = 0.118$ V.

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

$$i_{\rm a} = i_{\rm a}^0 10^{\frac{(E-E_{\rm eq,a})}{\beta_{\rm a}}}$$
 (5.7)

$$i_{\rm c} = -i_{\rm c}^0 10^{-\frac{(E-E_{\rm eq,c})}{\beta_{\rm c}}}$$
 (5.8)

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

Ένα παράδειγμα κινητικών Tafel παρουσιάζεται στο Σχ. 5.5 για μία οξείδωση με $i_a^0 = 10^{-5}$ A/m² και $E_{\rm eq,a} = -0.77$ V (μωβ καμπύλη) και μία αναγωγή με $i_a^0 = 10^{-7}$ A/m² και $E_{\rm eq,a} = -0.4$ 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 ανοικτού κυκλώματος, το μέταλλο θα αποκτήσει ένα μικτό δυναμικό $E_{\rm corr}$ έτσι ώστε

να ικανοποιείται η συνθήκη i = 0, δηλαδή, βλ. Εξ. (5.7) και (5.8),

$$i_{\rm a}^{0} 10^{\frac{(E_{\rm corr} - E_{\rm eq,a})}{\beta_{\rm a}}} = i_{\rm c}^{0} 10^{-\frac{(E_{\rm corr} - E_{\rm eq,c})}{\beta_{\rm c}}} \equiv i_{\rm corr}$$
 (5.9)

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. 5.5 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 ίσο με $i_{\rm corr}$ (μωβ καμπύλη). Ανάλογα συμπεράσματα ισχύουν ισχύουν και για την αντίδραση οξείδωσης (πράσινη καμπύλη).

Η τιμή του μικτού δυναμικού μπορεί να προσδιορισθεί από την Εξ. (5.9), αν είναι γνωστά τα κινητικά δεδομένα (πυκνότητες ρεύματος ανταλλαγής και συνετελεστές Tafel) για δεδομένες τιμές δυναμικών ισορροπίας. Συνεπώς, λύνοντας ως προς $E_{\rm corr}$,

$$E_{\rm corr} = \frac{\beta_{\rm a}\beta_{\rm c}\log(i_{\rm c}^0/i_{\rm a}^0) + \beta_{\rm c}E_{\rm eq,a} + \beta_{\rm a}E_{\rm eq,c}}{\beta_{\rm a} + \beta_{\rm c}}$$
(5.10)

Συνοψίζοντας, λοιπόν, εφόσον στο σύστημα συμβαίνουν αυθόρμητα οι (ξένες μεταξύ τους) αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής, σαν αυτές των Εξ. (5.5) και (5.6), ισχύουη τα εξής:

- Το μέταλλο θα αποκτήσει τιμή ίση με το μικτό δυναμικό $E_{\rm corr}$
- 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 Μ και ο ρυθμός παραγωγής του M^{n+} θα είναι ίσος με $\frac{i_{corr}}{nF}$.
- Ο ρυθμός κατανάλωσης του Οx και ο ρυθμός παραγωγής του Red θα είναι ίσος με $\frac{i_{corr}}{nF}$.
- 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 Μ και του Ox).



Σχήμα 5.6: 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: $i_{\rm a}^0 = 10^{-5}$ A/m², $i_{\rm c}^0 = 10^{-7}$ A/m², $E_{\rm eq,a} = -0.77$ V, $E_{\rm eq,c} = -0.4$ V, $\beta_{\rm a} = 0.06$ V και $\beta_{\rm c} = 0.118$ V.

5.4.2 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,

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

Χρησιμοποιώντας την Εξ. (5.9), προκύπτει,

$$i = i_{\rm corr} \left[10^{\frac{(E - E_{\rm corr})}{\beta_{\rm a}}} - 10^{-\frac{(E - E_{\rm corr})}{\beta_{\rm c}}} \right]$$
 (5.11)

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. 5.5.

Στο Σχ. 5.6 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_{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 Ecorr, το ρεύμα που αντιστοιχεί στην οξείδωση του μετάλλου μειώνεται ενώ αν εφαρμοσθεί δυναμικό θετικότερο (ανοδικότερο) του $E_{\rm corr}$, το ρεύμα που αντιστοιχεί στην οξείδωση του μετάλλου αυξάνεται. Συνεπώς, παρατηρώντας τόσο το Σχ. 5.5 όσο και το Σχ. 5.6 διαπιστώνουμε ότι για $E > E_{\rm corr}$ η απώλεια μάζας του μεταλλικού αντικειμένου αυξάνεται ενώ για $E < E_{\rm corr}$ η απώλεια μάζας του μεταλλικού αντικειμένου μειώνεται. Αν στόχος μας είναι η μείωση του ρυθμού οξείδωσης του Μ και μας είναι αδιάφορη η αύξηση του ρυθμού αναγωγής του Ox, τότε μπορούμε πρακτικά 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 Χ στο ίδιο ηλεκτρολυτικό (διαβρωτικό) μέσο με το μέταλλο Μ που πρόκεται να προστατευθεί. Εφόσον το δυναμικό του μετάλλου Μ θα καταστεί καθοδικότερο του $E_{\rm corr}$ και στην επιφάνεια του θα γίνονται αναγωγές, αυτό θα λειτουργεί ως κάθοδος. Το ηλεκτρόδιο Χ θα πρέπει, προφανώς, να λειτουργεί ως άνοδος και στην επιφάνεια του θα γίνονται οξειδώσεις. Στην πιο συνηθισμένη περίπτωση, το μέταλλο Χ 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 προκύπτει από την Εξ. (5.11), είναι,

$$i_{\rm a} = i_{\rm corr} 10^{\frac{E-E_{\rm corr}}{\beta_{\rm a}}} \tag{5.12}$$

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

$$\frac{i_{\text{corr}}}{10} = i_{\text{corr}} 10^{\frac{E_{\text{app}} - E_{\text{corr}}}{\beta_{\text{a}}}}$$
(5.13)

Άρα, το δυναμικό του μετάλλου για να επιτευθεί μείωση του ρυθμού οξείδωσης κατά 10 φορές είναι,

$$E_{\rm app} = E_{\rm corr} - \beta_{\rm a} \tag{5.14}$$

δηλαδή η καθοδική μετατόπιση του δυναμικού θα πρέπει να είνα
ι $\Delta E_{\rm c}=\beta_{\rm a}.$

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

$$E_{\rm app} = E_{\rm corr} - \beta_{\rm a} \log \alpha \tag{5.15}$$

Η (καθοδική) πυκνότητα ρεύματος που απαιτείται για την επίτευξη αυτού του δυναμικού μπορεί να υπολογιστεί αντικαθιστώντας την Εξ. (5.15) στην Εξ. (5.11). Προκύπτει ότι η απαιτούμενη πυκνότητας ρεύματος είναι,

$$i_{\rm app} = i_{\rm corr} \left[\frac{1}{\alpha} - \alpha^{\frac{\beta_a}{\beta_c}} \right]$$
(5.16)

Για $\alpha \ge 10$ θα ισχύει,

 $i_{\mathrm{app}} = -i_{\mathrm{corr}} \alpha^{\frac{eta_{\mathrm{a}}}{eta_{\mathrm{c}}}}$

Συνεπώς, αν το εμβαδόν της επιφάνειας της καθόδου (μετάλλου Μ) είναι Α_M, τότε το απαιτούμενο ρεύμα είναι,

$$I_{\rm app} = A_{\rm M} |i_{\rm app}| \approx A_{\rm M} i_{\rm corr} \alpha^{\frac{\beta_{\rm a}}{\beta_{\rm c}}}$$
(5.17)

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,

$$\frac{\Delta m_{\rm X}}{\Delta t} = \frac{A_{\rm eq,X}}{F} I_{\rm app} \tag{5.18}$$

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,

$$V = E_{\rm X} - E_{\rm app} + I_{\rm app} R_{\rm S} \tag{5.19}$$

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,

$$V = \eta_{\rm X}(I_{\rm app}/A_{\rm X}) - \eta_{\rm M}(I_{\rm app}/A_{\rm M}) + I_{\rm app}R_{\rm S} + (E_{\rm OC,X} - E_{\rm corr})$$
(5.20)

Αν θεωρήσουμε ότι για το μέταλλο Μ 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,

$$V = -\beta_{\rm c} \log i_{\rm corr} + \beta_{\rm c} \log \frac{I_{\rm app}}{A_{\rm M}} + I_{\rm app} R_{\rm S} + \Delta E_{\rm OC}$$
(5.21)

5.4.3 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 Μ είναι i, τότε η πτώση τάσης στην επικάλυψη είναι, $\Delta \Phi_{\rm film} = R_{\rm film} i$.

Η υπέρταση στο επικαλυμμένο μέταλλο Μ θα είναι,

$$\eta = \eta_{\rm M} - \Delta \Phi_{\rm film} \tag{5.22}$$

όπου $\eta_{\rm M} = E - E_{\rm corr}$. Συνεπώς, η εξάρτηση της συνολικής πυκνότητας ρεύματος από την υπέρταση θα είναι,

$$i = i_{\rm corr} \left[10^{\frac{\eta_{\rm M} - iR_{\rm film}}{\beta_{\rm a}}} - 10^{-\frac{\eta_{\rm M} - iR_{\rm film}}{\beta_{\rm c}}} \right]$$
(5.23)

όπου τόσο η συνολική πυκνότητα ρεύματος *i* όσο και η πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης *i*_{corr} έχει προκύψει από το πηλίκο των αντίστοιχων ρευμάτων με την επιφάνεια του *καλυμμένου* μετάλλου.

Για σχετικές μεγάλες τιμές της αντίστασης $R_{\rm f}$ οι εκθετικοί όροι λαμβάνουν μικρές τιμές, απότε η Εξ. (5.23) μπορεί να αναλυθεί σε σειρά Taylor και να διατηρηθούν μόνο οι γραμμικοί όροι. Έτσι, προκύπτει,

$$i = \frac{i_{\rm corr} \frac{\beta_{\rm a} + \beta_{\rm c}}{\beta_{\rm a} \beta_{\rm c}} \eta_{\rm M}}{1 + i_{\rm corr} \frac{\beta_{\rm a} + \beta_{\rm c}}{\beta_{\rm a} \beta_{\rm c}} R_{\rm f}}$$

Στη συνήθη περίπτωση όπου $i_{\rm corr} \frac{\beta_{\rm a}+\beta_{\rm c}}{\beta_{\rm a}\beta_{\rm c}}R_{\rm f}\gg 1,$ η τελευταία σχέση γίνεται,

$$i = \frac{\eta_{\rm M}}{R_{\rm f}} \tag{5.24}$$

Όπως δείξαμε στην προηγούμενη παράγραφο, για να μειωθεί ο ρυθμός της διάβρωσης κατά α φορές, η υπέρταση στο μέταλλο θα πρέπει να γίνει $\eta_{\rm M} = -\beta_{\rm a} \log \alpha$. Για να επιτευχθεί αυτή η υπέρταση, η απαιτούμενη (καθοδική) πυκότητα ρεύματος θα είναι,

$$i = -\frac{\beta_{\rm a} \log \alpha}{R_{\rm f}} \tag{5.25}$$

Εφόσον η καλυμμένη επιφάνεια έχει εμβαδ
ό $A_{\rm coat},$ το απαιτούμενο ρεύμα θα είναι,

$$I = A_{\text{coat}} \frac{\beta_{\text{a}} \log \alpha}{R_{\text{f}}}$$
(5.26)

Παρατηρούμε ότι το απαιτούμενο ρεύμα είναι πολύ μικρό λόγω της μεγάλης τιμής της αντίστασης $R_{\rm f}$.

Τέλος, υπό τις παραπάνω συνθήκες, η απαιτούμενη τάση λειτουργίας είναι,

$$V = E_{\rm OC} + \eta_{\rm X} + IR_{\rm s} - \eta_{\rm M} + \frac{I}{A_{\rm coat}}R_{\rm f}$$
(5.27)

5.5 Εφαρμογές

1. Να υπολογισθεί το απαιτούμενο ρεύμα και η εφαρμοζόμενη τάση για την καθοδική προστασία μίας μεταλλικής κατασκευής Μ 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 $\eta_{\rm M} = -0.2$ V. Τιμές σταθερών: $E_{\rm OC,X} = -0.76$ V, $E_{\rm corr} = -0.44$ V, $i_{\rm corr} = 1$ A/m², $\beta_{\rm a} = \beta_{\rm c} = 0.118$ V και $R_{\Omega} = 100$ Ω.

Λύση:

Εφόσον για να προστατευθεί το μέταλλο M θα πρέπει σε αυτό να εφαρμοσθεί υπέρταση -0.5 V, η πυκνότητα ρεύματος στο μέταλλο αυτό θα είναι,

$$i = i_{\rm corr} \left[10^{\frac{\eta_{\rm M}}{\beta_{\rm a}}} - 10^{-\frac{\eta_{\rm M}}{\beta_{\rm c}}} \right] = -4.95 \; {\rm A/m^2}$$

Όπου το αρνητικό πρόσημο υποδηλώνει καθοδικό ρεύμα.

Πραγματικά, για αυτήν την υπέρταση, το ρεύμα τις οξείδωσης είναι,

$$i_{\rm a} = i_{\rm corr} 10^{\frac{\eta_{\rm M}}{\beta_{\rm a}}} = 0.02 \, {\rm A/m^2}$$

δηλαδή, ο ρυθμός απώλειας μάζας του μετάλλου έχει μειωθεί στο 1/50, περίπου.

Εφόσον η επιφάνεια είναι 1 m², το απαιτούμενο ρεύμα είνα
ιI=Ai=4.95 Α.

Η άνοδος είναι ιδανικά μη πολούμενη, οπότε η υπέρταση στην άνοδο είναι μηδέν. Άρα, το δυναμικό της ανόδου είναι $E_{\rm OC,X}$. Το δυναμικό του μετάλλου, που λειτουργεί ως κάθοδος, είναι $E_{\rm M} = \eta_{\rm M} + E_{\rm corr} = -0.5 + (-0.44) = -0.94$ V. Η απαιτούμενη τάση είναι,

$$V = E_{\text{OC},X} - E_{\text{M}} + IR_{\Omega} = -0.74 - (-0.94) + 1.72 \times 100 = 495.2 \text{ V}$$

Άρα, η απαιτούμενη ηλεκτρική ισχύς P = VI είναι 2.45 kW.

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 $\eta_{\rm M} = -0.2$ V. Οι υπολογισμοί να γίνουν και για επιφάνεια 100 m². Τιμές σταθερών: $E_{\rm OC,X} = -0.76$ V, $E_{\rm corr} = -0.44$ V, $\beta_{\rm c} = 0.118$ V και $R_{\Omega} = 100 \ \Omega$.

Λύση:

Η πυκνότητα ρεύματος που απαιτείται ώστε η υπέρταση να γίνει -0.2 V είναι,

$$i = \frac{\eta_{\rm M}}{R_{\rm f}} = -\frac{0.2}{10^6} = -2 \times 10^{-7} \,{\rm A/m^2}$$

άρα, για επιφάνεια 1 m², το απαιτούμενο ρεύμα είναι 2×10^{-7} A. Η απαιτούμενη τάση λειτουργίας είναι,

$$V = E_{\rm OC,X} - E_{\rm corr} + IR_{\rm s} - \eta_{\rm M} - iR_{\rm f}$$

δηλαδή,

$$V = -0.76 + 0.44 + 2 \times 10^{-7} \times 100 + 0.5 + 0.5 = 0.68 \text{ V}$$

- 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: $i_{\rm a}^0 = 0.1$ A/m², $i_{\rm c}^0 = 0.01$ 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, αν το ισοδύναμο βάρος είναι 0.05 mol/g.
 - 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 Μ 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 10 Ω.

Λύση:

Το δυναμικό διάβρωσης θα υπολογισθεί από την Εξ. (4.17).

$$\begin{split} E_{\rm corr} = & \\ \frac{0.06 \times 0.118 \times \log(0.01/0.1) + 0.118 \times (-0.77) + 0.06 \times (-0.4)}{0.06 + 0.118} = \\ - & 0.708 \, {\rm V} \end{split}$$

Η πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης θα υπολογισθεί από τον ορισμό της,

$$i_{\rm corr} = 0.1 \times 10^{\frac{-0.708 - (-0.77)}{0.06}} = 1.08 \text{ A/m}^2$$

Ο ρυθμός διείσδυσης θα είναι,

$$r = 0.00327 \times \frac{108}{0.05 \times 7.9} = 273.4 \text{ mm/yr}$$

όπου το ρεύμα διάβρωσης έχει εκφρασθεί σε μ A/cm².

Η διαφορά δυναμικού που θα δείξει το βολτόμετρο θα είναι,

$$E_{\rm OC} = E_{\rm OC,X} - E_{\rm corr} = -0.7 - (-0.708) = 0.008 \, \rm V$$

Για να μειωθεί ο ρυθμός διάβρωσης κατ
ά $\alpha=10$ φορές, το δυναμικό του μετάλλου θα πρέπει να γίνει,

$$E_{\rm M} = E_{\rm corr} - \beta_{\rm a} \log \alpha = -0.707 - 0.06 \times \log 10 = -0.767 \, \rm V$$

Το ρεύμα που απαιτείται για αυτή τη μείωση του δυναμικού είναι,

$$I = Ai_{\text{corr}} \alpha^{\frac{\beta_a}{\beta_c}} = = 2 \times 1.08 \times 10^{0.06/0.118} = 6.95 \text{ A}$$

Η απαιτούμενη τάση λειτουργίας είναι,

$$V = E_{\rm OC} - \eta_{\rm M} + IR_{\rm s} = 0.008 - [-0.767 - (-0.708)] + 6.95 \times 10 = 65.57 \,\rm V$$

Κεφάλαιο 6

Παθητικοποίηση και ανοδική προστασία

6.1 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,

$$\mathbf{M} \to \mathbf{M}^{n+} + n\mathbf{e} \tag{6.1}$$

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

$$M + H_2O \to MO_n + 2nH^+ + 2ne$$
(6.2)

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 κλασσική καμπύλη I-E για ένα μέταλλο που μπορεί να παθητικοποιηθεί παρουσιάζεται στο Σχ. 6.1. Για μικρές ανοδικές υπερτάσεις, δηλαδή τιμές εφαρμοζόμενου δυναμικού πλησίον του $E_{\rm eq}$, το ρεύμα ακολουθεί 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 $E_{\rm pa} < E < E_{\rm p}$.

6.2 Διάβρωση παθητικών μετάλλων

Η εμβάπτίση 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 6.1: (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 κίνηση (πχ ανάδευση) του διαβρωτικού μέσου

Ένα παράδειγμα παθητικοποίησης παρουσιάζεται στο Σχ. 6.2. Στο σχήμα αυτό, σίδηρος βρίσκεται σε διάλυμα 1 M H₂SO₄. Κατά τη μεταβολή του δυναμικού του μετάλλου με ρυθμό 20 mV/s, από -0.7 V ως περίπου -0.4 V παρατηρείται η αναγωγή των ιόντων υδρογόνου προς αέριο υδρογόνο. Περαιτέρω αύξηση του δυναμικού οδηγεί στην οξείδωση του σιδήρου προς τα ιόντα του (ως τα -0.2 V



Σχήμα 6.2: Παθητικοποίηση του σιδήρου σε διάλυμα 1 M $\rm H_2SO_4.$

περίπου). Για σχετικά υψηλά δυναμικά παρατηρείται απότομη μείωση του ρεύματος (περίπου στα 0.4 V) λόγω της παθητικοποίησης της επιφάνειας, δηλαδή το σχηματισμό οξειδίων.

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

$$Ox + ne \rightarrow Red$$
 (6.3)

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

$$E_{\rm eq} = E_{\rm eq}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\rm Ox]}{[\rm Red]}$$
(6.4)

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

Η επίδραση της συγκέντρωσης του οξειδωτικού στη συμπεριφορά ενός παθητικού μετάλλου παρουσιάζεται στο Σχ. 6.3. Έστω ότι για μικρές τιμές το [Ox] το δυναμικό ισορροπίας της καθοδικής 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 δυναμικό ισορροπίας της καθοδικής δράσης στην τιμή $E'_{\rm eq,c}$. Στην περίπτωση αυτή το ρεύμα διάβρωσης μπορεί να έχει τιμή είτε $i'_{\rm corr}$ είται $i_{\rm pas}$ (η ενδιάμεση κατάσταση είναι γενικά ασταθής). Δυστυχώς η κατάσταση όπου το ρεύμα διάβρωσης ταυτίζεται με το ρεύμα παθητικοποιήσης, αν και είναι ευσταθής, παρόλα αυτά εύκολα μεταπίπτει στην ενεργή κατάσταση όπου το ρεύμα διάβρωσης είναι $i'_{\rm corr}$.

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.

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,

$$2\mathrm{H}_{2}\mathrm{O} + 2\mathrm{e} \to \mathrm{H}_{2} + 2\mathrm{OH}^{-}$$

$$(6.5)$$

με πρότυπο δυναμό -0.821 V. Έστω ότι τα ανοδικά και καθοδικά ρεύματα είναι αυτά που παρουσιάζονται στο Σχ. 6.4. Προφανώς, το μέταλλο θα διαβρώνεται με ρυθμό *i*_{corr}.


Σχήμα 6.3: Επίδραση της συγκέντρωσης του οξειδωτικού στη διάβρωση παθητικού μετάλλου. Αύξηση της συγκέντρωσης οδηγεί σε θετικότερες τιμές $E_{eq,c}$

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

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

με πρότυπο δυναμικό +0.401 V. Από το Σχ. 6.4 παρατηρούμε ότι το μέταλλο θα παθητικοποιηθεί αυθόρμητα. Ο ρυθμός διάβρωσης θα είναι πολύ μικρός και θα ταυτίζεται με το $i_{\rm pas}$.

Η επίδραση της ανάδευσης του διαβρωτικού μέσου μπορεί να γίνει κατανοητή από το Σχ. 6.5 λαμβάνοντας υπόψη τη σχέση που καθορίζει την τιμή του οριακού ρεύματος. Η τιμή του οριακού ρεύματος της καθοδικής δράσης δίνεται από τη σχέση,

$$i_{\rm c,lim} = -nD_{\rm ox}\frac{C_{\rm O}^*}{\delta} \tag{6.7}$$

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 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



Σχήμα 6.4: Επίδραση του είδους του οξειδωτικού στη διάβρωση παθητικού μετάλλου. Το χημικό είδος που ανάγεται καθορίζει την τιμή $E_{eq,c}$.

αυτή το μέταλλο προστατεύεται αυθόρμητα και το ρεύμα διάβρωσης ταυτίζεται με το ρεύμα παθητικοποίησης.

6.3 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 κριτήριο μπορεί να ισχύει κυρίως όταν το περιβάλλον είναι έντονα διαβρωτικό.

Ανοδική προστασία επιτυγχάνεται εφαρμόζοντας στο μέταλ
λο δυναμικό Eμε τιμή,

$$E_{\rm pa} < E < E_{\rm p} \tag{6.8}$$

Για τιμές του δυναμικού μεταξύ αυτών των τιμών, το μέταλλο προστατεύεται καθώς το ρεύμα ταυτίζεται με το ρεύμα παθητικοποίησης. Θα πρέπει να τονισθεί ότι η διατήρηση μίας μεταλλικής κατασκευής σε συνθήκες ανοδικής προστασίας είναι συνήθως μία σχετική οικονομική διεργασία καθώς το ρεύμα που διαρρέει το μέταλλο είναι πολύ μικρό (ταυτίζεται με το ρεύμα παθητικοποίησης). Θα πρέπει να ληφθεί υπόψη, όμως, ότι προκειμένου να παθητικοποιηθεί το μέταλλο, το δυναμικό σαρώνεται από την τιμή ανοικτού κυκλώματος μέχρι την τιμή *E* με



Σχήμα 6.5: Επίδραση του οριακού ρεύματος της αναγωγής λόγω της ανάδευσης του υγρού στη διάβρωση παθητικού μετάλλου.

ένα σχετικά χαμηλό ρυθμό. Συνεπώς, για να παθητικοποιηθεί η μεταλλική κατασκευή το ρεύμα θα πάρει πολύ μεγάλες τιμές, $i_{\rm crit}$. Ενδεικτικά να αναφέρουμε ότι για την διατήρηση της ανοδικής προστασίας μίας σιδερένιας κατασκευής σε διαβρωτικό μέσο 1 M H₂SO₄ απαιτείται ρεύμα $i_{\rm pas} = 12 \text{ muA/cm}^2$ ενώ για την παθητικοποίηση της κατασκευής $i_{\rm crit} = 2.3 \text{ mA/cm}^2$.

Ένα παράδειγμα ανοδικής προστασίας μία δεξαμενής από το διαβρωτικό υγρό με την οποία είναι γεμάτη παρουσιάζεται στο Σχ. 6.6. 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.

6.4 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 μήκους ανά μονάδα χρόνου θα είναι,

$$\frac{dx}{dt} = \frac{i_{\rm p}V_{\rm ox}}{nF} \tag{6.9}$$

όπου, $V_{\rm ox}$ ο γραμμομοριακός όγκος $M_{\rm ox}/D$ του οξειδίου που έχει μοριακό βάρος $M_{\rm ox}$ και πυκνότητα D. Αν, η πυκνότητα ρεύματος παθητικοποίησης είναι στα-



Σχήμα 6.6: Ανοδική προστασία μίας μεταλλικής δεξαμενής.

θερή, δηλαδή ανεξάρτητη του χρόνου, τότε προκύπτει ότι το πάχος του οξειδίου x θα ακολουθεί την παρακάτω σχέση,

$$x = \frac{i_{\rm p} V_{\rm ox}}{nF} t \tag{6.10}$$

Προκειμένου 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 μήκος του οξειδίου πάχους x είναι γραμμική, συνεπώς η ένταση του πεδίου εντός του παθητικού στρώματος είναι η/x. Αυτό το ηλεκτρικό πεδίο, με ένταση η/x είναι υπεύθυνο για την κίνηση των φορέων του ρεύματος εντός του παθητικού στρώματος (ιόντων ή οπών). Συνεπώς, η πυκνότητα ρεύματος εντός του παθητικού στρώματος θα είναι,

$$i = i_{\rm f} - i_{\rm b} = i^0 e^{\frac{B\eta}{x}} - i^0 e^{-\frac{B\eta}{x}} = 2i^0 \sinh \frac{B\eta}{x}$$
(6.11)

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. (6.11) γίνεται,

$$i = i^0 e^{\frac{Bh}{x}} \tag{6.12}$$

Αντικαθιστώντας στην Εξ. (6.9) προκύπτει η εξάρτηση του ρυθμού από την ένταση του πεδίου,

$$\frac{dx}{dt} = \frac{V_{\text{ox}}}{nF} i^0 e^{\frac{B\eta}{x}} \tag{6.13}$$

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. (6.11) γίνεται,

$$i = \frac{2i^0 B}{x} \eta = \frac{\eta}{R_{\rm ox}} \tag{6.14}$$

όπου $R_{ox} = \frac{x}{2i_0B}$ η αντίσταση του οξειδίου πάχους x. Αντικαθιστώντας στην Εξ. (6.9) προκύπτει η εξάρτηση του ρυθμού από την ένταση του πεδίου,

$$\frac{dx}{dt} = \frac{2i^0 B V_{\text{ox}}}{nF} \frac{\eta}{x}$$
(6.15)

ή, μετά από ολοκλήρωση,

$$x = C\sqrt{t} \tag{6.16}$$

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,

$$\frac{dx}{dt} = \frac{2i^0 V_{\text{ox}}}{nF} \sinh \frac{B\eta}{x}$$
(6.17)

6.5 Εφαρμογές

1. Να υπολογισθεί η ελάχιστη συγκέντρωση O₂ σε mL/L που απαιτείται για να παθητικοποιηθεί ο σίδηρος σε ουδέτερο διάλυμα 3% Na₂SO₄ αν ο συντελεστής διάχυσης του οξυγόνου είναι $D = 2 \times 10^{-5}$ cm²/s και η τιμή του κρίσιμου ρεύματος είναι $i_{\rm crit} = 2.19 \times 10^2$ mA/cm². Να επαναληφθεί ο υπολογισμός για κράμα 12% Cr-Fe όπου $i_{\rm crit} = 2.21 \times 10^{-3}$ mA/cm². Να θεωρηθεί ότι η στοιβάδα διάχυσης έχει μήκος $\delta = 0.05$ cm.

Λύση:

Για να παθητικοποιηθεί ο σίδηρος από το διαλυμένο οξυγόνο θα πρέπει το οριακό ρεύμα αναγωγής να είναι (κατά απόλυτη τιμή) μεγαλύτερο ή ίσο του κρίσιμου ρεύματος παθητικοποίησης. Δηλαδή, κατ' ελάχιστο,

$$i_{\rm L} = i_{\rm crit}$$

Το οριακό ρεύμα κατά απόλυτη τιμή,δίνεται από τη σχέση,

$$i_{\rm L} = nFD\frac{c_{\rm O_2}^*}{\delta}$$

Η αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου είναι τεσσάρων ηλεκτρονίων. Οπότε η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου θα πρέπει να είναι,

$$c_{\rm O_2}^* = \frac{i_{\rm crit}\delta}{nFD} = \frac{0.219 \times 0.05}{4 \times 96500 \times 2 \times 10^{-5}} = 1.42 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$$

δηλαδή 1.42 mol/L. Αν θεωρήσουμε το οξυγόνο ως ιδανικό αέριο, τότε το 1 γραμμομόριο είναι ίσο με 22400 mL, οπότε η απαιτούμενη συγκέντρωση είναι 31808 mL/L.

Στην περίπτωση του κράματος,

$$c_{\text{O}_2}^* = \frac{i_{\text{crit}}\delta}{nFD} = \frac{2.21 \times 10^{-6} \times 0.05}{4 \times 96500 \times 2 \times 10^{-5}} = 1.42 \times 10^{-8} \text{ mol/cm}^3$$

δηλαδή 1.42×10^{-5} mol/L. Η απαιτούμενη συγκέντρωση είναι 0.32 mL/L.

Κεφάλαιο 7

Γαλβανική διάβρωση και γαλβανική προστασία

7.1 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. 7.1. Στο σχήμα αυτό, το μέταλλο Α διαβρώνεται σύμφωνα με την αντίδραση,

$$A \rightarrow A^{n+} + ne$$

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. 7.2. 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 7.1: 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. 7.2 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 χαρακτηριστικό 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. 7.3. Παρόλα αυτά, μετά από ορισμένο χρονικό διάστημα παρατηρήθηκε ότι τα τοιχώματα της δεξαμενής παρουσίασαν οπές που οφείλονταν στην διάβρωση του υλικού. 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



Σχήμα 7.2: Γαλβανική σειρά διαφόρων μετάλλων και κραμάτων.



Σχήμα 7.3: Αστοχία λόγω γαλβανικής διάβρωσης. Ο ρυθμός διάβρωσης εντός των οπών της επικάλυψης είναι πολύ μεγάλος.

ήταν Α. Συνεπώς η πυκνότητα ρεύματος εντός των οπών $i_{\rm corr}=I_{\rm corr}/A$ ήταν τεράστια, με αποτέλεσμα την μεγάλη απώλεια υλικού 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

7.2 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



Σχήμα 7.4: Γαλβανική διάβρωση ενός μετάλλου Α σε επαφή με ένα ευγενές μέταλλο Β.

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

$$2\mathbf{H}^+ + 2\mathbf{e} \to \mathbf{H}_2 \tag{7.1}$$

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 $E_{\rm corr}$, Σχ. 7.4

Εφόσον το μέταλλο Α έρθει σε επαφή με το μέταλλο Β, το συνολικό καθοδικό ρεύμα θα είναι, $i_c = i_{c,A} + i_{c,B}$. Το ανοδικό ρεύμα παραμένει το ίδιο, καθώς το μέταλλο Β 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.

Από το παραπάνω παράδειγμα γίνεται φανερό ότι ο ρυθμός της διάβρωσης του λιγότερο ευγενούς μετάλλου κατά την γαλβανική διάβρωση εξαρτάται



Σχήμα 7.5: 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 ρυθμό αναγωγής του οξειδωτικού στο περισσότερο ευγενές μέταλλο. Ας δούμε τη συμβαίνει στην περίπτωση που η αντίδραση Εξ. (7.1) 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 Α εμβαδού 1 cm² βρίσκεται σε επαφή με ένα ευγενές μέταλλο Β εμβαδού 1 cm². Έστω ότι το ρεύμα που αντιστοιχεί στο δυναμικό $E_{\rm coup}$ είναι $I_{\rm coup}$, Σχ. 7.5. Προφανώς, η πυκνότητα του ρεύματος που αντιστοιχεί στη διάβρωση του μετάλλου Α είναι $i_{\rm coup} = I_{\rm coup}$. Αν το εμβαδό του μετάλλου παραμείνει 1 cm² ενώ του Β γίνει 10 cm², τότε το $I'_{\rm coup}$ είναι δέκα φορές μεγαλύτερο από το $I_{\rm coup}$. Προφανώς, η πυκνότητα του ρεύματος που αντιστοιχεί στη διάβρωση του μετάλλου Α είναι $i'_{\rm coup} = 10i_{\rm coup}$. Συνεπώς, για να αποφευχθεί η γαλβανική διάβρωση το εμβαδόν της καθόδου θα πρέπει να είναι πολύ μικρότερο από το εμβαδόν της ανόδου.



Σχήμα 7.6: Γαλβανική διάβρωση ενός μετάλλου Α σε επαφή με ένα μέταλλο Β. Το μέταλλο Α διαβρώνεται ενώ το Β προστατεύεται.

Η περίπτωση γαλβανικής επαφής δύο μετάλλων που μπορούν και τα δύο να διαβρωθούν είναι η πιο συχνή. Στην γενική περίπτωση που παρουσιάζεται στο Σχ. 7.6 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 πορτοκαλί. Η τομή τους ορίζει το ρεύμα διάβρωσης και το δυναμικό διάβρωσης για το μέταλλο Α. Το ανοδικό 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 καθοδικό με την κυανή διακεκομένη καμπύλη. Το σημείο τομής τους ορίζει το ρεύμα του γαλβανικού ζεύγους $i_{\rm coup}$ και το δυναμικό $E_{\rm coup}$. Τα μέταλλα Α και Β βρίσκονται τώρα σε δυναμικό $E_{\rm coup}$. Το ρεύμα που αντιστοιχεί στο Β έχει μειωθεί (τιμή $i_{\rm B}$).

7.3 Ρυθμός γαλβανικής διάβρωσης

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

Προκειμένου να προσδιορισθεί ο ρυθμός γαλβανικής διάβρωσης χρησιμοποιούνται οι καμπύλες πόλωσης, σαν και αυτές που παρουσιάζονται στα Σχ. 7.7 και 7.8, 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.



Σχήμα 7.7: Καμπύλες πόλωσης διαφόρων μετάλλων σε διάλυμα 3% NaCl.

Έστω ότι 1 cm² χαλκού Cu βρίσκεται σε γαλβανική επαφή με 1 cm² αλουμινίου Al. Σύμφωνα με τη γαλβανική σειρά, Σχ. 7.2, 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 στο Σχ. 7.7. Η ανοδική καμπύλη αντιστοιχεί στην οξείδωση του χαλκού,

$$\mathrm{Cu} \to \mathrm{Cu}^{2+} + 2\mathrm{e} \tag{7.2}$$

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

$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^- \tag{7.3}$$

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 καμπύλη οξείδωσης του αλουμινίου,

$$\mathrm{Al} \to \mathrm{Al}^{3+} + 3\mathrm{e} \tag{7.4}$$

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 χαλκού - που δρα ως κάθοδος - δεκαπλασιασθεί, η καθοδική καμπύλη του χαλκού θα αυξηθεί κατά δέκα φορές. Το σημείο τομής της καμπύλης αυτής με την ανοδική καμπύλη του αλουμινίου θα αντιστοιχεί σε ρεύμα περίπου 700 μΑ. Ο ρυθμός αναγωγής του οξυγόνου στον χαλκό θα είναι 70 μΑ/cm² αλλά ο ρυθμός της γαλβανική διάβρωσης του αλουμινίου θα είναι 700 μΑ/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. 7.2.

Ας παρατηρήσουμε το Σχ. 7.8 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 περίπου -0.3 V. Η καθοδική καμπύλη πόλωσης του λευκοχρύσου αντιστοιχεί στην αναγωγή,

$$2\mathrm{H}^{+} + 2\mathrm{e} \to \mathrm{H}_{2} \tag{7.5}$$

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 μA/cm², εφόσον οι επιφάνειες ανόδου και καθόδου είναι ίσες.

7.4 Εφαρμογές

- 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 $i_{\rm corr} = 1 \times 10^{-3}$ A/cm².
 - (γ΄) Να εκτιμηθεί μετά από πόσο χρόνο θα πρέπει να αντικατασταθεί η δοκός, αν αυτή βρίσκεται σε γαλβανική επαφή με ράβδο αλουμινίου ίδιας επιφάνειας.

Λύση:

Για να προσδιορισθεί το δυναμικό διάβρωσης θα πρέπει να εμβαπτισθεί ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς στο διάλυμα θειικού οξέος. Στη συνέχεια να συνδεθεί ένα βολτόμετρο με το θετικό πόλο στη δοκό και το αρνητικό στο ηλεκτρόδιο αναφοράς. Η ένδειξη του βολτομέτρου θα είναι το δυναμικό διάβρωσης.

Η πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης είναι 10³ μA/cm². Το ατομικό βάρος του σιδήρου είναι 55.8 g/mol και η οξείδωση του είναι 2 ηλεκτρονίων. Συνεπώς, ο ρυθμός διάβρωσης είναι,

$$r = 0.00327 \times \frac{10^3 \times 55.8}{2 \times 7.87} = 11.6 \text{ mm/yr}$$

Η δοκός παύει να είναι λειτουργική αν μειωθεί το πάχος της κατά 2 cm, δηλαδή 20 mm. Συνεπώς, θα πρέπει να αντικατασταθεί σε 20/11.6 = 1.7 χρόνια.



Σχήμα 7.8: Καμπύλες πόλωσης διαφόρων μετάλλων σε διάλυμα 1 N $\rm H_2SO_4.$

Από το διάγραμμα του Σχ. 7.8 παρατηρούμε ότι ο σίδηρος βρίσκεται σε γαλβανική επαφή με το αλουμίνιο, ο ρυθμός οξείδωσης του σιδήρου γίνεται $3 \times 10^2 \ \mu\text{A/cm}^2$. Άρα, ο ρυθμός θα είναι,

$$r = 0.00327 \times \frac{3 \times 10^2 \times 55.8}{2 \times 7.87} = 3.45 \text{ mm/yr}$$

Η δοκός θα πρέπει να αντικατασταθεί σε 20/3.45 = 5.8 χρόνια.

- Σίδηρος διαβρώνεται σε διάλυμα που είναι κορεσμένο σε οξυγόνο. Το pH του διαλύματος είναι 7 και η μερική πίεση του οξυγόνου είναι 1.
 - (α΄) Υπολογίστε το ρεύμα διάβρωσης
 - (β΄) Ένα κράμμα ψευδραργύρου-μαγγανίου, σε γαλβανική σύζευξη με τον σίδηρο χρησιμοποιείται για προστασία. Υπολογίστε: (α) Το γαλβανικό ρεύμα και το δυναμικό που απαιτείται για την προστασία. (β) Το ρεύμα διάβρωσης κατά την προστασία.

Δίνονται: $\beta_{\rm a} = 0.1$ V, $\beta_{\rm c} = 0.1$ V (για όλες τις αντιδράσεις), $p_{\rm O_2} = 1$ atm, $c_{\rm Fe^{2+}} = 0.29$ M, $E^0_{\rm Fe^{2+}/Fe} = -0.44$ V, $E_{\rm ZnMn} = -1.46$ V, $E^0_{\rm O_2} = 1.227$ V $i^0_{\rm O_2} = 10^{-6}$ A/cm², $i^0_{\rm Fe} = 10^{-5}$ A/cm², $i^0_{\rm ZnMn} = 10^{-5}$ A/cm².

Λύση:

Αρχικά θα πρέπει να υπολογισθεί το δυναμικό διάβρωσης, χρησιμοποιώντας την Εξ. (4.17). Για να εφαρμοσθεί η σχέση αυτή θα πρέπει να υπολογισθούν τα δυναμικά ισορροπίας της αντίδρασης οξειδοαναγωγής του σιδήρου και του οξυγόνου,

$$E_{\rm a} = E_{\rm Fe^{2+}/Fe}^0 + \frac{RT}{2F} \ln c_{\rm Fe^{2+}} = -0.4559 \text{ V}$$
$$E_{\rm c} = E_{\rm O_2/H_2O}^0 - 0.059 \text{pH} = 0.814 \text{ V}$$

Το δυναμικό διάβρωσης θα είναι,

$$\begin{split} E_{\rm corr} = & \\ \frac{0.1 \times 0.1 \times \log(10^{-6}/10^{-5}) + 0.1 \times (-0.4559) + 0.1 \times (0.814)}{0.1 + 0.1} = \\ 0.129 \, {\rm V} \end{split}$$

Το ρεύμα διάβρωσης θα βρεθεί από τον ορισμό του, άρα,

$$i_{\rm corr} = 10^{-5} \times 10^{\frac{0.129 - (-0.4559)}{0.1}} = 7.1 \; {\rm A/cm^2}$$

Κατά τη γαλβανική σύζευξη, το συνολικό ανοδικό ρεύμα λόγω διάβρωσης και οξείδωσης του κράματος θα είναι είναι ίσο με το συνολικό καθοδικό ρεύμα λόγω διάβρωσης και αναγωγής στο κράμα, δηλαδή,

$$i_{\rm corr} 10^{\frac{E_{\rm coup}-E_{\rm corr}}{\beta_{\rm a}}} + i_{\rm ZnMn}^0 10^{\frac{E_{\rm coup}-E_{\rm ZnMn}}{\beta_{\rm a}}} = i_{\rm corr} 10^{-\frac{E_{\rm coup}-E_{\rm corr}}{\beta_{\rm c}}} + i_{\rm ZnMn}^0 10^{-\frac{E_{\rm coup}-E_{\rm ZnMn}}{\beta_{\rm c}}}$$

Με ικανοποιητική ακρίβεια, το ανοδικό ρεύμα της διάβρωσης και το καθοδικό ρεύμα της αναγωγής στο κράμα μπορούν να αγνοηθούν, οπότε,

$$i_{\rm ZnMn}^0 10^{\frac{E_{\rm coup}-E_{\rm ZnMn}}{\beta_{\rm a}}} = i_{\rm corr} 10^{-\frac{E_{\rm coup}-E_{\rm corr}}{\beta_{\rm c}}}$$

Λύνοντας ως προς το δυναμικό του γαλβανικού ζεύγους, έχουμε,

$$E_{\rm coup} = \frac{(\beta_{\rm a} + \beta_{\rm c})\log(i_{\rm corr}/i_{\rm ZnMn}^0) + \beta_{\rm c}E_{\rm ZnMn} + \beta_{\rm a}E_{\rm corr}}{\beta_{\rm a}\beta_{\rm c}} = -0.37\,{\rm V}$$

Το γαλβανικό ρεύμα μπορεί να υπολογισθεί τώρα που είναι γνωστό το δυναμικό του γαλβανικού ζεύγους,

$$i_{\rm coup} = i_{\rm corr} 10^{-\frac{E_{\rm coup} - E_{\rm corr}}{\beta_{\rm c}}} = 7.4 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$$

Το ρεύμα διάβρωσης κατά την γαλβανική σύζευξη θα είναι,

$$i_{\rm corr-coup} = i_{\rm corr} 10^{\frac{E_{\rm coup} - E_{\rm corr}}{\beta_{\rm c}}} = 6.83 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$$

Κεφάλαιο 8

Εντοπισμένη διάβρωση

8.1 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 μετάλλου-μετάλλου 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 κράματος
- 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 8.1: Μεταβολή της ανοδικής καμπύλης πόλωσης παθητικοποιημένου μετάλλου παρουσία χλωριόντων.

- Σχεδιασμός που να επιτρέπει την πλήρη αποστράγγιση του διαβρωτικού 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

8.2 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_p , όπως φαίνεται στο Σχ. 8.1.

Η διάβρωση με βελονισμούς συμβαίνει κυρίως 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,

$$FeOOH + Cl^- \rightarrow FeOCl + OH^-$$
 (8.1)

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

$$FeOCl + H_2O \rightarrow Fe^{3+} + Cl^- + 2OH^-$$
(8.2)



Σχήμα 8.2: 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,

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$$
 (8.3)

Τα βήματα αυτά παρουσιάζονται σχηματικά στο Σχ. 8.2.

Το δεύτερο στάδιο αφορά την *ανάπτυξη* του βελονισμού. Στη βάση της οπής πραγματοποιείται η δράση που περιγράφεται με την Εξ. (8.3). Τα δισθενή ιόντα σιδήρου που προκύπτουν υδρολύονται προς δισδιάλυτο υδροξείδιο,

$$Fe^{2+} + 2H_2O + 2Cl^- \rightarrow Fe(OH)_2 + 2H^+ + 2Cl^-$$
 (8.4)

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. (8.3). 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 σταδιακά από την οπή. Στα όρια της οπής οξειδώνονται πως τρισθενή ιόντα σιδήρου,

$$\mathrm{Fe}^{2+} + 3\mathrm{H}_{2}\mathrm{O} \to \mathrm{Fe}(\mathrm{OH})_{3} + 3\mathrm{H}^{+}$$

$$(8.5)$$

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 Fe^{3+} από την οπή, αλλά να επιτρέπει την είσοδο Cl^- .



Σχήμα 8.3: 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,

$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$$
(8.6)

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. 8.3.

Κεφάλαιο 9

Επικαλύψεις και αναστολείς διάβρωσης

9.1 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.

9.2 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 cross-linking 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.
- Χλωριωμένα ελαστικά: Ανάλογες ιδιότητες με τα βινύλια. Δεν αντέχουν σε UV.
- 6. 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)
- 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,

$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^- \tag{9.1}$$

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

9.3 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).

9.4 Αναστολείς

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

Εφαρμογή συνήθως σε ανακυκλούμενα συστήματα.

Βιβλιογραφία

- 1. M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", National Assoc. Corrosion Engineers, 1974
- D.A. Jones, "Principles and Prevention of Corrosion", Macmillan Pub. Co., 1992
- 3. J.S. Scully, "The Fundamentals of Corrosion", Pergamon, 1975
- 4. R.W. Revie and H.H. Uhling, "Corrosion and Corrosion Control", Wiley Inc., 2008
- 5. P. Marcus (ed), "Corrosion Mechanisms in Theory and Practice", Marcel Dekker Inc., 2002
- 6. N. Perez, "Electrochemistry and Corrosion Science", Kluwer, 2004
- 7. B.N. Popov, "Corrosion Enginering. Principles and solved probems", Elsevier, 2015
- 8. V. Cicek, "Corrison Engineering and Cathodic Protection Handbook", Wiley, 2017
- 9. E. Bardal, "Corrosion and Protection", Springer, 2004
- 10. LL. Shreir, R.A. Jarman and G.T. Burstein (eds), "Corrosion. Metal/Enviroment Reactions", Butterworth Heinemann, 2000
- 11. W. von Baeckmann, W. Schwenk and W. Printz (eds), "Handbook of Cathodic Corrosion Protection", Gulf Proffesional Publishing, 1997
- 12. R. Singh, "Corrosion Control for Offshore Structures", Elsevier, 2014.