

**ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΚΑΙ ΑΥΤΟΪΑΣΗΣ ΣΕ ΕΠΙΚΑΛΥΜΜΕΝΑ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ:  
ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΚΑΙ ΑΡΙΘΜΗΤΙΚΗΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ****Α. Καλαντζής<sup>1</sup>, Χ. Ζωτιάδης<sup>2</sup>, Σ. Βουγιούκα<sup>2</sup>, Α. Καραντώνης<sup>1,\*</sup>**<sup>1</sup>Εργαστήριο Φυσικοχημείας, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα, Ελλάδα<sup>2</sup>Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα, Ελλάδα[\(\\*antkar@mail.ntua.gr\)](mailto:*antkar@mail.ntua.gr)**ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

Στην εργασία αυτή προτείνεται και εφαρμόζεται μία διαδικασία μελέτης του φαινομένου της αυτοϊασης σε επικαλυμμένα μεταλλικά δοκίμια. Η διαδικασία βασίζεται στην εφαρμογή τυπικών ηλεκτροχημικών μεθόδων για τη μελέτη του μεταλλικού υποστρώματος, αλλά ο προσδιορισμός των κινητικών μεγεθών γίνεται με την πλήρη μοντελοποίηση του ηλεκτροχημικού κελιού όπου λαμβάνει χώρα η πειραματική μελέτη. Τα κινητικά μεγέθη που προσδιορίζονται εφαρμόζονται για την πρόβλεψη των φασμάτων ηλεκτροχημικής εμπέδησης σε χαραγμένα επικαλυμμένα δοκίμια που χρησιμοποιούνται για την πειραματική μελέτη του φαινομένου της αυτοϊασης.

**ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ:** Διάβρωση, Αυτοϊαση, Φασματοσκοπία Ηλεκτροχημικής Εμπέδησης, Αριθμητική Προσομοίωση

**ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

Οι προστατευτικές ιδιότητες επικαλύψεων με ικανότητα αυτοϊασης, σε μεταλλικά υποστρώματα, μπορεί να χαρακτηριστεί με διάφορες ηλεκτροχημικές τεχνικές, η κυριότερη των οποίων είναι η φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης (σύνθετης αντίστασης, EIS) σε χαραγμένα δοκίμια <sup>[1]</sup>. Για δεδομένα γεωμετρικά χαρακτηριστικά χαραγής, η ικανότητα αυτοϊασης εκφράζεται με τη σταδιακή αύξηση της αντίστασης στη διάβρωση λόγω της επαναδημιουργίας προστατευτικού στρώματος επικάλυψης. Στην εργασία αυτή προτείνεται ένα πρωτόκολλο μελέτης του φαινομένου αυτού, συνδυάζοντας υπολογιστικά και πειραματικά εργαλεία για τον ορθό προσδιορισμό της αντίστασης στη διάβρωση και την ερμηνεία του μηχανισμού αυτοϊασης. Ως πρώτο βήμα προς αυτόν τον σκοπό μελετάται το μεταλλικό υπόστρωμα με δύο κλασικές ηλεκτροχημικές τεχνικές, τη γραμμική βολταμετρία (μέθοδος Tafel και γραμμικής πόλωσης) και την μέθοδο EIS έτσι ώστε να προσδιορισθεί ο έλεγχος της διεργασίας (κινητικός, διαχυτικός ή μικτός) και τα κινητικά μεγέθη που τη χαρακτηρίζουν <sup>[2]</sup>. Στο δεύτερο βήμα, τα πειραματικά προσδιορισμένα μεγέθη εισάγονται σε ένα μοντέλο ισοζυγίου μάζας με οριακή συνθήκη την κινητική στο μεταλλικό υπόστρωμα <sup>[3]</sup> και από την επίλυση του γίνεται προσαρμογή στις πειραματικές καμπύλες με μεταβολή των αγνώστων παραμέτρων του προβλήματος (δυναμικά ισορροπίας, συντελεστές διάχυσης κλπ). Το τρίτο βήμα αφορά στην πειραματική μελέτη χαραγμένης επικάλυψης αυτοϊασης στο μεταλλικό υπόστρωμα, σε αρχικούς χρόνους έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον (οξειδωτικό) με τη μέθοδο EIS. Κατά το βήμα αυτό διαπιστώνεται η επίδραση της γεωμετρίας της χαραγής στο φαινόμενο της διάβρωσης, κυρίως λόγω της διαφοροποίησης του είδους της διάχυσης του οξειδωτικού <sup>[4]</sup>. Αυτά τα πειραματικά ευρήματα επαληθεύονται και πάλι με αριθμητική επίλυση του μοντέλου της διάβρωσης εντός της χαραγής, κατά το τέταρτο βήμα. Κατά το πέμπτο βήμα, καταγράφονται τα φάσματα EI σε μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα και ερμηνεύονται χρησιμοποιώντας την αριθμητική επίλυση του μοντέλου για διαφορετικές περιπτώσεις μεταβαλλόμενης γεωμετρίας της χαραγής, κατά το έκτο βήμα της διαδικασίας. Η παραπάνω μεθοδολογία επιτρέπει τον ορθό προσδιορισμό της αντίστασης στη διάβρωση καθώς και του μηχανισμού της αυτοϊασης, έχοντας βασιστεί σχεδόν αποκλειστικά σε

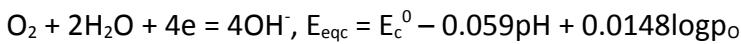
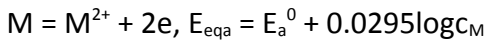
κινητικά και φυσικοχημικά δεδομένα, ελαχιστοποιώντας τη χρήση ισοδύναμων κυκλωμάτων και της αβεβαιότητας που αυτά εισάγουν.

## ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Η πειραματική μελέτη έγινε σε τυπικό ηλεκτρολυτικό κελί τριών ηλεκτροδίων AMETEK K0235 Flat Cell Kit. Ως ηλεκτρόδιο εργασίας χρησιμοποιήθηκε έλασμα χάλυβα και ως αντίθετο ηλεκτρόδιο πλέγμα λευκοχρύσου. Το ηλεκτρόδιο αναφοράς ήταν Ag|AgCl KCl 3.5 M. Το διαβρωτικό μέσο ήταν υδατικό διάλυμα NaCl συγκέντρωσης 0.6 M (3.5%). Οι ποτενσιοδυναμικές μετρήσεις έγιναν με ποτενσιοστάτη PAR 263A και τα φάσματα εμπέδησης με Solartron SI 1260. Οι υπολογισμοί έγιναν με πρόγραμμα πεπερασμένων στοιχείων.

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Για την περιγραφή του μεταλλικού υποστρώματος, θεωρούμε ένα μέταλλο εμβαπτισμένο σε διαβρωτικό μέσο που αποτελείται από φυσικά αεριζόμενο διάλυμα NaCl. Στο αρχικό στάδιο εμβάπτισης αναμένονται οι εξής αντιδράσεις στην επιφάνεια του μετάλλου,



δηλαδή η οξείδωση του μετάλλου προς τα ιόντα του και η αναγωγή του διαλυμένου οξυγόνου προς υδροξύλια. Οι κινητικές θα ακολουθούν εξαρτήσεις τύπου Tafel,

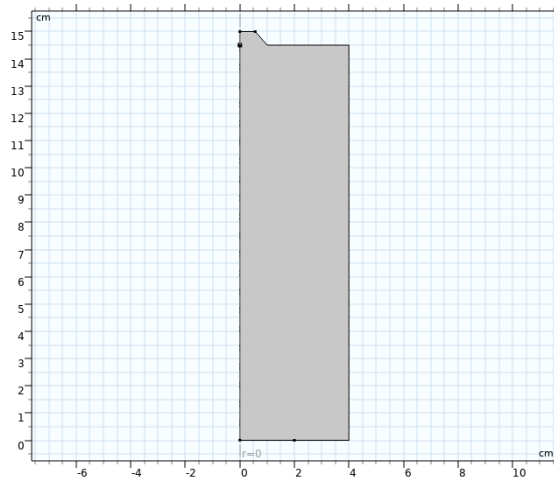
$$i_a = i_a^0 \left( 10^{|E - E_{eqa,ref}|/b_{aa}} - \frac{c_M}{c_{M,ref}} 10^{-(E - E_{eqa,ref})/b_{ca}} \right) \quad (1)$$

$$i_c = i_c^0 \left( 10^{|E - E_{eqc,ref}|/b_{ac}} - \frac{c_O}{c_{O,ref}} 10^{-(E - E_{eqc,ref})/b_{cc}} \right) \quad (2)$$

όπου  $c_M$  και  $c_O$ , οι συγκεντρώσεις των ιόντων του μετάλλου και του διαλυμένου οξυγόνου στην επιφάνεια του μετάλλου,  $E$  το δυναμικό του ηλεκτροδίου,  $i$  η πυκνότητα ρεύματος,  $i_a^0$ ,  $i_c^0$  οι πυκνότητες ρεύματος ανταλλαγής και  $b$  οι αντίστοιχοι εκθέτες Tafel. Το σύμβολο [ref] χρησιμοποιείται για να δηλώσει τις αντίστοιχες ποσότητες σε κάποια κατάσταση αναφοράς. Το σύστημα βρίσκεται σε συνθήκες διάβρωσης όταν  $i_a = i_c = i_{corr}$  και το δυναμικό του μετάλλου είναι  $E_{corr}$ . Η εξάρτηση του  $E_{corr}$  από το χρόνο αναμένεται να ακολουθεί συμπεριφορά Cottrell (τουλάχιστον για τους αρχικούς χρόνους εμβάπτισης),

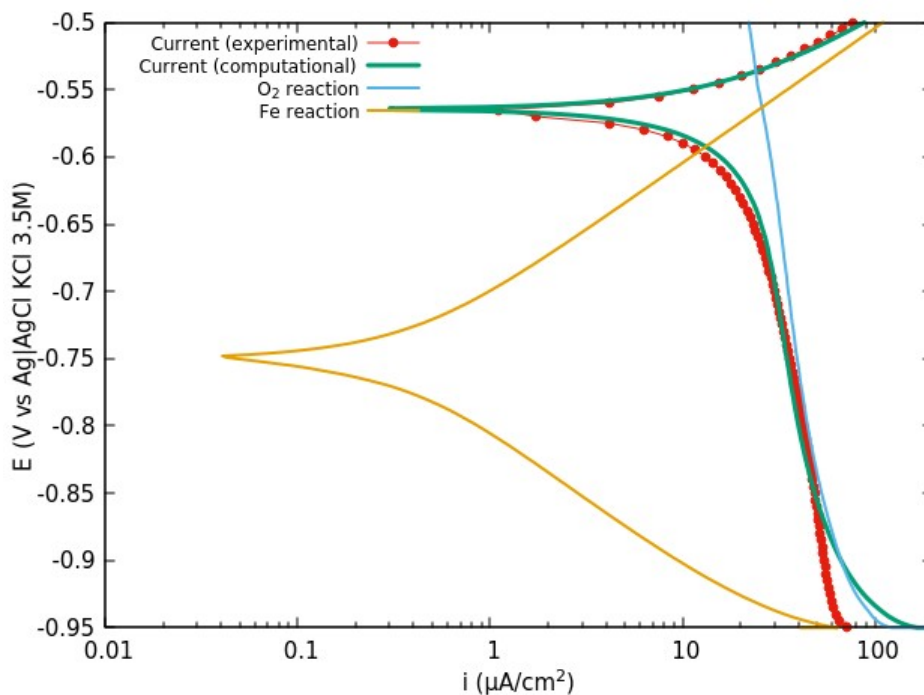
$$E(t) = E_{eqa,ref} + b_{aa} \log \frac{4F\sqrt{D_O}c_O^0}{i_a^0\sqrt{\pi t}} \quad (3)$$

Προκειμένου να υπολογισθούν οι καμπύλες Tafel, γραμμικής πόλωσης και φασμάτων ηλεκτροχημικής εμπέδησης, θα πρέπει να λυθεί το πρόβλημα της τριτοταγούς κατανομής του ρεύματος σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί που χρησιμοποιείται στις δοκιμές. Το συγκεκριμένο κελί έχει αξονική συμμετρία, οπότε μπορεί να παρασταθεί ως αυτό του Σχ. 1.



**Σχήμα 1.** Ηλεκτρολυτικό κελί που προσομοιάζει την πειραματική διάταξη. Σε ύψος 15 cm βρίσκεται το ηλεκτρόδιο του μετάλλου, εμβαδού  $1 \text{ cm}^2$ . Σε ύψος 0 cm βρίσκεται το αντίθετο ηλεκτρόδιο. Το σημείο σε ύψος 14.5 cm είναι το ηλεκτρόδιο αναφοράς

Μία τυπική πειραματική καμπύλη Tafel, με ταχύτητα σάρωσης  $1 \text{ mV/s}$  παρουσιάζεται στο Σχ. 2 (κόκκινη καμπύλη). Η προσομοίωση της καμπύλης Tafel παρουσιάζεται επίσης στο Σχ.2 (πράσινη καμπύλη). Για την προσαρμογή της καμπύλης, η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου έχει προκύψει θεωρώντας τη σταθερά Henry  $k_H = 1.4 \times 10^{-3} \text{ mol/(L atm)}$  και πίεση  $p_o = 0.3 \text{ atm}$ . Οι υπόλοιπες παράμετροι έχουν τις βιβλιογραφικές τιμές.

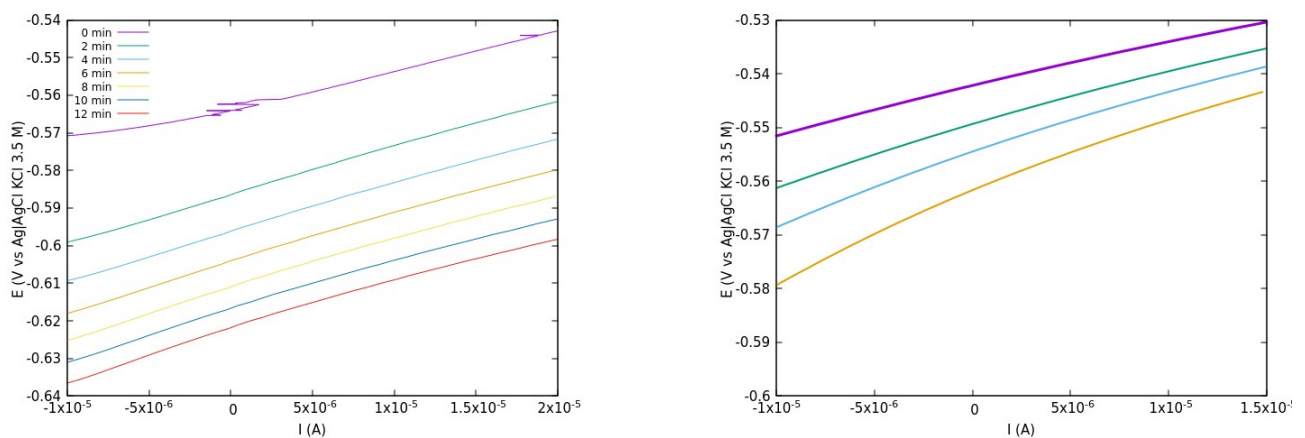


**Σχήμα 2.** Προσομοίωση της καμπύλης Tafel. Πειραματική καμπύλη (κόκκινη), προσομοίωση (πράσινη), προσομοίωση ρεύματος οξυγόνου (γαλάζια), προσομοίωση ρεύματος μετάλλου (κίτρινη). Ταχύτητα σάρωσης  $1 \text{ mV/s}$ .

Από την θεωρητικά υπολογισμένη καμπύλη προκύπτει ότι οι τιμές των κινητικών σταθερών είναι  $i_a^0 = 0.006 \text{ A/m}^2$ ,  $i_c^0 = 10^{-8} \text{ A/m}^2$ ,  $b_{aa} = 0.1 \text{ V}$ ,  $b_{ac} = b_{ca} = b_{cc} = 0.12 \text{ V}$  (για δυναμικά αναφοράς  $E_{\text{eqa,ref}} = -0.53 \text{ V}$  και  $E_{\text{eqc,ref}} = 0.8 \text{ V}$ , και συγκεντρώσεις αναφοράς  $c_{M,\text{ref}} = 10^{-3} \text{ M}$  και  $c_{O,\text{ref}} = 0.42 \times 10^{-3} \text{ M}$ ). Για γνωστές κινητικές σταθερές μπορούν να υπολογιστούν άμεσα τα ρεύματα που αντιστοιχούν στην

αντίδραση οξειδοαναγωγής του μετάλλου (κίτρινη καμπύλη) και στην αντίδραση οξειδοαναγωγής του διαλυμένου οξυγόνου (γαλάζια καμπύλη). Από το σημείο τομής τους υπολογίζεται στο ρεύμα διάβρωσης που είναι  $i_{corr} = 25.8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

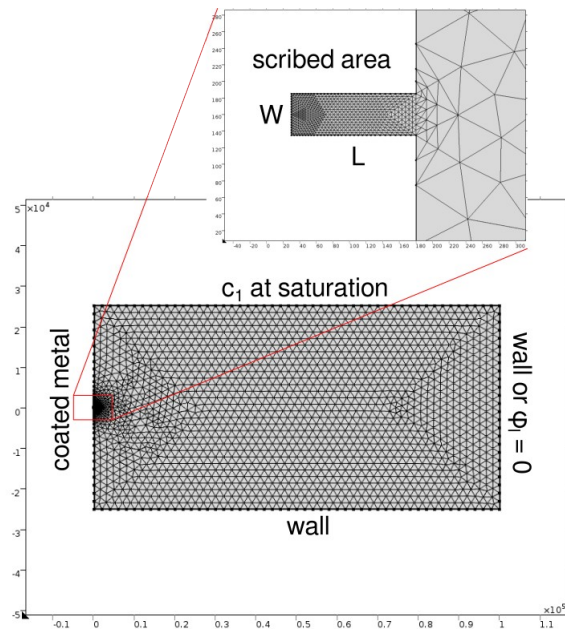
Προκειμένου να διαπιστωθεί η ορθότητα των κινητικών σταθερών που προσδιορίστηκαν, καταγράφονται πειραματικά οι καμπύλες γραμμικής βολταμετρίας σάρωσης κοντά στην τιμή του  $E_{corr}$ , προκειμένου να προσδιορισθεί η αντίσταση πόλωσης  $R_p$ . Στο Σχ. 3 παρουσιάζονται οι πειραματικές καμπύλες γραμμικής πόλωσης (αριστερά) για αυξανόμενους χρόνους εμπάπτισης. Από τα πειραματικά δεδομένα προκύπτει ότι η αντίσταση πόλωσης σε αρχικούς χρόνους είναι  $960 \Omega \text{ cm}^2$ , ενώ ανέρχεται στην τιμή  $1400 \Omega \text{ cm}^2$ , σε μεγαλύτερους χρόνους. Οι αριθμητικά προσδιοριζόμενες καμπύλες, βάσει των κινητικών σταθερών που υπολογίστηκαν από την προσαρμογή της καμπύλης Tafel παρουσιάζονται στο Σχ. 3 (δεξιά). Οι υπολογισμοί προσδιορίζουν την τιμή σε  $960 \Omega \text{ cm}^2$  σε αρχικούς χρόνους και  $1550 \Omega \text{ cm}^2$  σε μεγαλύτερους χρόνους.



**Σχήμα 3.** Αριστερά: Πειραματικές καμπύλες γραμμικής πόλωσης, δεξιά: υπολογιστικές καμπύλες γραμμικής πόλωσης για τον προσδιορισμό της αντίστασης πόλωσης. Ταχύτητα σάρωσης  $1\text{mV}/\text{s}$

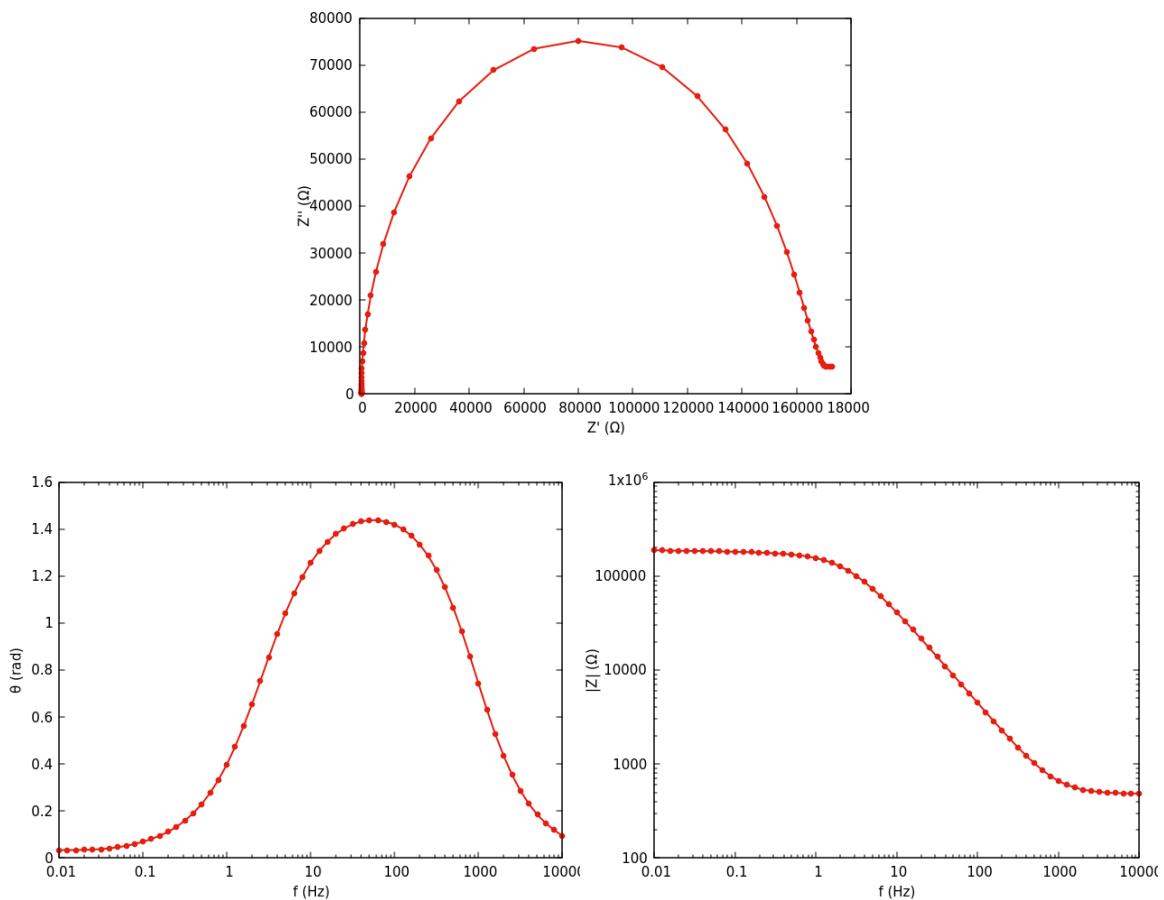
Οι τιμές των κινητικών σταθερών που προσδιορίστηκαν χρησιμοποιούνται για την πρόβλεψη των φασμάτων εμπέδησης σε πειράματα μελέτης της αυτοϊασης. Τα πειράματα αυτά αφορούν στην κάλυψη μεταλλικών δοκιμών με βαφές που έχουν τη δυνατότητα αυτοϊασης, τη χάραξη τους και την εμπάπτιση τους σε διαβρωτικό μέσο. Κατά τη διάρκεια της εμπάπτισης λαμβάνονται τα φάσματα εμπέδησης ώστε να προσδιορισθεί ο χρόνος αυτοϊασης, δηλαδή το διάστημα που απαιτείται ώστε να καλυφθεί η χαραγή.

Προκειμένου να προσδιορισθούν τα φάσματα εμπέδησης, θεωρούμε ένα χωρίο όπως αυτό που παρουσιάζεται στο Σχ. 4. Ο κυρίως χώρος αποτελείται από το διαβρωτικό μέσο (π.χ.  $0.6 \text{ M NaCl}$ ). Το άνω μέρος είναι φυσικά αεριζόμενο και η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου είναι σταθερή. Στο αριστερό όριο βρίσκεται το καλυμμένο δοκίμιο, στο οποίο υπάρχει χαραγή μήκους  $L$  και πλάτους  $W$ . Στο δεξί όριο υπάρχει το αντίθετο ηλεκτρόδιο. Το ηλεκτρόδιο αναφοράς βρίσκεται πλησίον της χαραγής.



**Σχήμα 4.** Μοντελοποίηση ενός χαραγμένου δοκιμίου (αριστερά) σε ένα χωρίο που περιλαμβάνει το διαβρωτικό μέσο. Στο δεξιό όριο υπάρχει το αντίθετο ηλεκτρόδιο και το άνω όριο περιγράφει τον φυσικό αερισμό.

Για τον υπολογισμό της εμπέδησης έχει θεωρηθεί χαραγή πλάτους  $W = 50 \mu\text{m}$  και βάθους  $L = 150 \mu\text{m}$ . Ο υπολογισμός της εμπέδησης έχει γίνει σε δυναμικό διάβρωσης  $-0.4 \text{ V}$  και παρουσιάζεται στο Σχ. 5.



**Σχήμα 5.** Θεωρητικό φάσμα εμπέδησης χαραγμένου δοκιμίου σε διάλυμα 3.5% NaCl με φυσικό αερισμό μετά από μία ώρα εμβάπτισης.

Από τη διαδικασία που παρουσιάστηκε διαπιστώνεται ότι ο συνδυασμός της πειραματικής μελέτης και της αριθμητικής προσομοίωσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό των κινητικών σταθερών που χαρακτηρίζουν τη διάβρωση του μεταλλικού υποστρώματος. Οι τιμές αυτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την πρόβλεψη των φασμάτων εμπέδησης χαραγμένων δοκιμίων με βαφές που έχουν την ικανότητα αυτοϊασης. Η μεθοδολογία θα εφαρμοσθεί για τη σύγκριση πειραματικών φασμάτων εμπέδησης τέτοιων συστημάτων με τις θεωρητικές προβλέψεις και θα γίνει σύνδεση αυτών με το μηχανισμό της αυτοϊασης.

## **BIBLIOΓΡΑΦΙΑ**

- [1] Zotiadis Ch, Patrikalos I, Loukaidou V, Korres D, Karantonis A, Vouyiouka S. (2021). *Prog. Org. Coat*, 161, 106475.
- [2] Lorenz W J, Mansfeld F. (1981). *Corr. Sci.*, 21, 647-672.
- [3] Liu C, Kelly R G. (2014). *ECS Interface*, 23, 43-51.
- [4] Kiosidou E, Karantonis A, Sakalis G, Pantelis D. (2018). *Corr. Sci.*, 137, 127-150.