

ΓΡΑΜΜΑΤΕΙΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΙΑΣ



ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΜΗΧ
633
ΙΔΡΥΜΑ ΠΕΙΡΑΙΑ

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΥΛΙΚΩΝ ΠΟΡΩΔΟΥΣ ΝΑΝΟΔΟΜΗΣ ΚΑΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΑΡΙΣΤΗΣ ΟΡΓΑΝΩΣΗΣ ΤΗΣ



ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΚΑΠΙΡΗ ΓΕΩΡΓΙΟΥ
ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΟΥ ΤΕΙ ΠΕΙΡΑΙΑ

ΑΘΗΝΑ 2011

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	2
ΠΡΟΛΟΓΟΣ	6
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	9
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΤΟ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟ	
1.1. Εισαγωγή.....	10
1.2. Μηχανικές ιδιότητες.....	10
1.3. Κράματα αλουμινίου.....	11
1.4. Κατεργασμένο αλουμίνιο.....	12
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. Η ΑΝΟΔΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ	
2.1. Εισαγωγή.....	13
2.2. ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΤΗΣ ΑΝΟΔΙΩΣΗΣ.....	14
2.2.1. Ταξινόμηση ανοδικών διεργασιών.....	14
2.2.2. Κινητική των αντιδράσεων σε υδατικά διαλύματα στα οποία δεν δημιουργούνται σύμπλοκα.....	15
2.2.3. Σχηματισμός συμπλόκων και ελάχιστα διαλυτών προϊόντων εκτός οξειδίων και υδροξειδίων.....	17
2.3. ΑΝΟΔΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΡΧΙΚΑ ΔΙΑΛΥΤΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ.....	18
2.3.1. Τελικά διαλυτά προϊόντα.....	18
2.3.2. Τελικά στερεά προϊόντα.....	21
2.4. ΑΝΟΔΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΣΤΕΡΕΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ.....	22

2.4.1. Εισαγωγή.....	22
2.4.2. Ανοδική παθητικοποίηση.....	23
2.4.3. Ανάπτυξη φιλμ.....	24
I. Συμπαγή σταθερά φιλμ.....	24
II. Δομικά ατελή ή μηχανικά ασταθή φιλμ.....	24
III. Ηλεκτρικά ασταθή φιλμ.....	25
IV. Χημικά ασταθή φιλμ.....	25

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΑΝΟΔΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ

3.1. Εισαγωγή.....	27
3.2. Ηλεκτροχημεία της ανοδικής οξείδωσης του αλουμινίου – ανάπτυξη ανοδικού φιλμ.....	28
3.2.1. Γενικά.....	28
3.2.2. Δομή και φύση του σχηματιζόμενου οξειδίου Al_2O_3 κατά την Ανοδική οξείδωση του αλουμινίου	29
3.2.3. Λουτρά που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανική πράξη.....	32
3.2.3.1. Η ανοδική οξείδωση σε λουτρά θειικού οξέος.....	32
3.2.3.2. Η ανοδική οξείδωση σε λουτρά χρωμικού οξέος.....	35
3.2.3.3. Η ανοδική οξείδωση σε λουτρά οξαλικού οξέος.....	35
3.2.3.4. Η ανοδική οξείδωση σε λουτρά φωσφορικού οξέος.....	36
3.2.4. Το σφράγισμα των πόρων.....	36

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΚΙΝΗΤΙΚΑ ΠΡΟΤΥΠΑ (ΜΟΝΤΕΛΑ) ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΠΟΡΩΔΩΝ ΑΝΟΔΙΚΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ

4.1. Εισαγωγή.....	37
--------------------	----

4.2. Ανάπτυξη ενός ολιστικού κινητικού μοντέλου που προσδιορίζει τους αριθμούς μεταφοράς των κατιόντων Al^{3+} και ανιόντων O^{2-} στο στρώμα φράγματος.....	38
4.2.1. Υπολογισμός αριθμών μεταφοράς στη μόνιμη κατάσταση	40

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5.1. Σκοπός.....	44
5.2. Πειραματική διαδικασία.....	45

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

6.1. Γαλβανοστατική (αμπεροστατική) ανοδική οξείδωση.....	54
6.1.1. Γαλβανοστατική ανοδική οξείδωση δοκιμίων Al 99.5% (Al 1050) διαστάσεων 5×3 cm. Χρονοποτενσιομετρία.....	54
6.1.2. Γαλβανοστατική ανοδική οξείδωση δοκιμίων Al 99.5% (Al 1050) διαστάσεων 5×3 cm. Καταναλισκόμενο Al και παραγόμενο οξείδιο. Αριθμοί μεταφοράς των ιόντων O^{2-} και Al^{3+} στο στρώμα φράγματος του φιλμ.....	57
6.2. Ποτενσιοστατική (δυναμοστατική) ανοδική οξείδωση.....	60
6.2.1. Ποτενσιοστατική ανοδική οξείδωση. Χρονοαμπερομετρία.....	60
6.2.1.1. Χρονοαμπερομετρία κατά τη ποτενσιοστατική ανοδική οξείδωση δοκιμίων Al 99.5% (Al 1050) διαστάσεων 5×3 cm σε $P_{an} - P_{ref} = 25 V$	60
6.2.1.2. Χρονοαμπερομετρία κατά τη ποτενσιοστατική ανοδική οξείδωση δοκιμίων Al 99.5% (Al 1050) διαστάσεων 5×3 cm σε $P_{an} - P_{cath} = 25 V$	62
6.2.1.3. Χρονοαμπερομετρία κατά την ποτενσιοστατική ανοδική οξείδωση δοκιμίων Al 99.95% διαστάσεων 5×3 cm σε $P_{an} - P_{ref} = 25 V$	63
6.2.1.4. Χρονοαμπερομετρία κατά την ποτενσιοστατική ανοδική οξείδωση δοκιμίων Al 99.5% διαστάσεων 5×2.5, 5×3 και 6×5 cm 5×3 cm σε $P_{an} - P_{ref} = 25 V$	64

6.2.2. Τιμές των $P_{an} - P_{cath}$ και $P_{ref} - P_{cath}$ σε $P_{an} - P_{ref} = 25 \text{ V}$ και τιμές των $P_{an} - P_{ref}$ και $P_{ref} - P_{cath}$ σε $P_{an} - P_{cath} = 25 \text{ V}$ σε διάφορους ενδιάμεσους χαρακτηριστικούς t κατά την ποτενσιομετρική ανοδική οξείδωση σε διάφορες συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη C_a και θερμοκρασίες T δοκιμίων Al 99.5% (Al 1050) και Al 99.95% διαφόρων διαστάσεων.....66

6.2.3. Εξάρτηση του διερχομένου φορτίου, του καταναλισκόμενου Al και του παραγόμενου οξειδίου από τις συνθήκες ανοδικής οξείδωσης και τον χρόνο. Μέσοι αριθμοί μεταφοράς των ιόντων O^{2-} και Al^{3+} στο στρώμα φράγματος του φιλμ οξειδίου του αργιλίου.....70

6.3. Μακροσκοπικός χαρακτηρισμός της ανάπτυξης των φιλμ ανοδικού οξειδίου του αργιλίου ως κανονικής/ομοιόμορφης και μη κατά την αμπεροστατική και ποτενσιοστατική ανοδική οξείδωση του Al. Σύγκριση των αποτελεσμάτων κατά την ποτενσιοστατική ανοδική οξείδωση με την χρονοαμπερομετρική συμπεριφορά.....74

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.....82

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....85

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....86

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Τα υλικά με χαρακτηριστικές διαστάσεις μεγέθους δομής τάξης nm ονομάζονται νανοϋλικά. Εξαιτίας της χαρακτηριστικής δομής τους τα υλικά αυτά κατέχουν ξεχωριστές ιδιότητες που δεν συνταντώνται σε υλικά με δομή μεγαλύτερου μεγέθους π.χ. της τάξης μm και πάνω. Τα υλικά αυτά παράγονται με εξειδικευμένες μεθόδους. Οι τρόποι παρασκευής τους, οι ιδιότητές τους καθώς και οι εφαρμογές τους σε χρήσιμους τομείς της επιστήμης, της τεχνολογίας και της ζωής γενικότερα αποτελούν αντικείμενο της νανοεπιστήμης και της νανοτεχνολογίας. Ανάμεσα στα υλικά αυτά εξέχουσα θέση κατέχουν τα υλικά σε μορφή φιλμ που παρασκευάζονται ηλεκτροχημικά και βρίσκουν πολλές εφαρμογές. Μεταξύ των τελευταίων υλικών τα φιλμ πορώδους ανοδικού οξειδίου του αργιλίου (αλουμινίου) κατέχουν κυρίαρχη θέση.

Κατά την ανοδική οξείδωση του αλουμινίου σε λουτρά που διαλύουν ελαφρώς το παραγόμενο οξείδιο, όπως διαλύματα θειικού, οξαλικού, φωσφορικού και χρωμικού οξέος καθώς και σε άλλα λουτρά, παράγονται φιλμ ανοδικής αλουμίνας πορώδους κυτταρικής νανοδομής με διάταξη της πορώδους δομής η οποία προσεγγίζει τέλεια εξαγωνική σε ορισμένες συνθήκες. Η πορώδης νανοδομή τους μπορεί να σχεδιαστεί/οριστεί έτσι ώστε να αποκτήσει συγκεκριμένα χαρακτηριστικά με την εφαρμογή κατάλληλων συνθηκών ηλεκτροχημικής παρασκευής. Αυτά τα φιλμ παρουσιάζουν ιδιαίτερες και σημαντικές ιδιότητες όπως καταλυτικές, ηλεκτρονικές, προστασία από τη διάβρωση, κλπ. Για όλους αυτούς τους λόγους τα φιλμ αυτά βρίσκουν ποικίλες εφαρμογές, όπως:

- Αντιδιαβρωτικά επιστρώματα.
- Διακοσμητικά επιστρώματα.
- Καταλύτες – φορείς καταλυτών, ροφητικά μέσα.
- Διαχωριστικές μεμβράνες.
- Μαγνητικές μνήμες.
- Στοιχεία καυσίμων.
- Επαναφορτιζόμενες μπαταρίες.
- Κατασκευή αισθητήρων.
- Νανοεπιστήμη – νανοτεχνολογία.
- Κλπ.

Στην νανοεπιστήμη – νανοτεχνολογία τα υλικά αυτά βρίσκουν εφαρμογή όπως είναι ή χρησιμοποιούνται ως πρότυπα – καλούπια (templates) για την ανάπτυξη και παραγωγή άλλων νανοϋλικών όπως νανοσωλήνων αλουμίνας, C, TiO₂ κλπ,

νανοκηλίδων, κβαντικών κηλίδων, νανοαγωγών διαφόρων υλικών, φωτονικών κρυστάλλων, υπερδραστικών καταλυτών, αισθητήρων, κλπ.

Η κύρια παράμετρος που καθορίζει την εξαγωνική διάταξη της πορώδους δομής είναι το ανοδικό δυναμικό ή η τάση ηλεκτρόλυσης που για το θειικό οξύ είναι περίπου 25 V και μεταβάλλεται σχετικά ελαφρά με τις υπόλοιπες συνθήκες ανοδικής οξειδωσης του αλουμινίου και την ακριβή σύσταση του αλουμινίου. Κατά την ανοδική οξειδωση του αλουμινίου σε ποτενσιομετρικές συνθήκες η πυκνότητα ρεύματος μεταβάλλεται με το χρόνο ενώ σε αμπεροστατικές συνθήκες το ανοδικό δυναμικό και η τάση ηλεκτρόλυσης μεταβάλλονται με το χρόνο. Από την άλλη αυστηρή περιγραφή του μηχανισμού ανάπτυξης αυτών των φιλμ μπορεί να γίνει μόνο σε αμπεροστατικές συνθήκες. Επομένως τίθεται το ερώτημα σε ποιες συνθήκες, πυκνότητα ρεύματος, θερμοκρασία, συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη κλπ κατά την αμπεροστατική ανοδική οξειδωση το ανοδικό δυναμικό ή η τάση ηλεκτρόλυσης προσεγγίζει τα 25 V άριστης εξαγωνικής οργάνωσης της πορώδους δομής του οξειδίου. Έτσι στην εργασία αυτή μελετήθηκαν οι συνθήκες στις οποίες αναμένεται η καλύτερη εξαγωνική πορώδης δομή κατά την ανοδική οξειδωση του αλουμινίου εμπορικής και αναλυτικής καθαρότητας.

Μέχρι σήμερα έχει γίνει πλήθος μελετών πάνω στην ανοδική οξειδωση του αλουμινίου γενικά και ειδικότερα στην κινητική, το μηχανισμό ανάπτυξης και τη δομή των παραγόμενων ανοδικών οξειδίων. Ωστόσο χρειάζεται να γίνει αρκετή επιπρόσθετη έρευνα προκειμένου να διευκρινιστούν πληρέστερα τόσο ο μηχανισμός όσο και οι ιδιότητες των ανοδικών επιστρωμάτων του Al.

Συστηματική ερευνητική δουλειά που πραγματοποιήθηκε τα τελευταία χρόνια πάνω στην κινητική, το μηχανισμό και τη δομή των ανοδικών οξειδίων του Al, την συμπεριφορά τους σε υδροθερμική κατεργασία και τις καταλυτικές ιδιότητές τους έδωσε σημαντικά και αδιαμφισβήτητα πλέον αποτελέσματα. Στα πλαίσια της έρευνας αυτής διατυπώθηκαν ορισμένες ηλεκτροχημικές κινητικές εξισώσεις στη βάση πειραματικών δεδομένων οι οποίες κατά τρόπο συγκεκριμένο, ακριβή και με φυσικό νόημα συνδέουν κινητικές παραμέτρους, πληροφορίες για το μηχανισμό και δομικά χαρακτηριστικά των οξειδίων αυτών.

Στην παρούσα εργασία, η οποία αποτελεί συνέχεια προηγούμενης σχετικής έρευνας, μελετήθηκε η ανοδική οξειδωση του Al εμπορικής και αναλυτικής καθαρότητας σε λουτρό θειικού οξέος διαφόρων συγκεντρώσεων, σε διάφορες θερμοκρασίες και πυκνότητες ρεύματος και σε διάφορα ανοδικά δυναμικά και επομένως διάφορες τάσεις ανοδικής οξειδωσης. Έγιναν πειράματα ανοδικής οξειδωσης του Al, σε συνθήκες αμπεροστατικές και ποτενσιοστατικές, δηλαδή σε σταθερή πυκνότητα ρεύματος και σε σταθερό ανοδικό δυναμικό ή τάση ηλεκτρόλυσης και παρακολούθηθηκε η μεταβολή των υπολοίπων κινητικών χαρακτηριστικών με το χρόνο. Έτσι σε αμπεροστατικές συνθήκες παρακολούθηθηκε η μεταβολή του ανοδικού δυναμικού και της τάσης

ηλεκτρόλυσης, της μάζας του αναλυσκόμενου Al, της μάζας του παραγόμενου οξειδίου που προσδιορίστηκε με δυο τρόπους (άμεσος πειραματικός προσδιορισμός και με την εφαρμογή κατάλληλων ηλεκτροχημικών κινητικών μοντέλων) και άλλων παραμέτρων που εξάγονται από αυτές με το χρόνο και τις άλλες εφαρμοσθείσες συνθήκες. Σε ποτενσιοστατικές συνθήκες (σταθερό ανοδικό δυναμικό) παρακολουθήθηκε η μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος, του ηλεκτρικού φορτίου, της τάσης ηλεκτρόλυσης, της μάζας του αναλυσκόμενου Al, της μάζας του παραγόμενου οξειδίου και άλλων παραμέτρων που εξάγονται από αυτές με το χρόνο και τις άλλες εφαρμοσθείσες συνθήκες. Παράλληλα παρακολουθήθηκε η κανονική – ομοιόμορφη ανάπτυξη του οξειδίου ή μη (εμφάνιση κηλίδωσης – pitting και καψίματος – burning), αφού απαραίτητη προϋπόθεση για την ανάπτυξη της άριστης εξαγωγικής πορώδους δομής είναι η ομοιόμορφη ανάπτυξη του οξειδίου. Επίσης εφαρμόστηκαν κατάλληλα ηλεκτροχημικά μοντέλα για τον προσδιορισμό πολύ σημαντικών παραμέτρων όπως είναι οι αριθμοί μεταφοράς κατιόντων Al^{3+} και ανιόντων O^{2-} στο στρώμα φράγματος του οξειδίου.

Τα πειραματικά αποτελέσματα της παρούσας εργασίας οδήγησαν σε πολύ ενδιαφέροντα συμπεράσματα τα οποία αναμένεται να συμβάλουν αφενός μεν στην πλήρη κατανόηση του μηχανισμού και της κινητικής της ανάπτυξης των ανοδικών οξειδίων του Al και αφετέρου να δώσουν νέα ώθηση στη σχετική ερευνητική προσπάθεια για την επίτευξη της άριστης οργάνωσης της πορώδους δομής σε διάφορες συνθήκες.

Εκφράζω τις θερμές μου ευχαριστίες στον κ. Ευάγγελο Φουντουκίδη Καθηγητή του Γενικού Τμήματος Φυσικής Χημείας και Τεχνολογίας Υλικών του ΤΕΙ Πειραιά και τον κ. Γεώργιο Πατερμαράκη Δρα Χημικό Μηχανικό, Συνεργάτη του Τμήματος και εκλεγέντα (υπό διορισμό) Αναπληρωτή Καθηγητή στο ίδιο Τμήμα για την από κοινού ανάθεση του θέματος της πτυχιακής αυτής εργασίας. Επίσης ευχαριστώ τον κ. Γεώργιο Πατερμαράκη για τον σχεδιασμό και επίβλεψη της εκτέλεσης των απαιτούμενων πειραμάτων και για την πολύτιμη βοήθειά του στην οργάνωση και συγγραφή της εργασίας αυτής και την εξαγωγή των συμπερασμάτων.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Μελετήθηκε η ανοδική οξειδωση του Al εμπορικής καθαρότητας 99.5% και αναλυτικής καθαρότητας 99.95% σε λουτρό θεικού οξέος διαφόρων συγκεντρώσεων, σε διάφορες θερμοκρασίες λουτρού και πυκνότητες ρεύματος και σε διάφορα ανοδικά δυναμικά και επομένως διάφορες τάσεις ανοδικής οξειδωσης προκειμένου να εξακριβωθούν οι πειραματικές συνθήκες στις οποίες εξασφαλίζεται άριστη εξαγωγική οργάνωση της πορώδους δομής των οξειδίων η οποία συναντάται όταν το ανοδικό δυναμικό ή η τάση ηλεκτρόλυσης είναι γύρω στα 25 V. Έγιναν πειράματα ανοδικής οξειδωσης του Al, σε συνθήκες αμπεροστατικές και ποτενσιοστατικές, δηλαδή σε σταθερή πυκνότητα ρεύματος και σε σταθερό ανοδικό δυναμικό ή τάση ηλεκτρόλυσης και παρακολούθηθηκε η μεταβολή των υπολοίπων σημαντικών κινητικών χαρακτηριστικών με το χρόνο. Σε αμπεροστατικές συνθήκες παρακολούθηθηκε η μεταβολή του ανοδικού δυναμικού και της τάσης ηλεκτρόλυσης, της μάζας του αναλυσκόμενου Al, της μάζας του παραγόμενου οξειδίου που προσδιορίστηκε με δυο τρόπους (άμεσος πειραματικός προσδιορισμός και με την εφαρμογή κατάλληλων ηλεκτροχημικών κινητικών μοντέλων) και άλλων παραμέτρων που εξάγονται από αυτές με το χρόνο σε διάφορες συνθήκες. Σε ποτενσιοστατικές συνθήκες (σταθερό ανοδικό δυναμικό) παρακολούθηθηκε η μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος, του ηλεκτρικού φορτίου, της τάσης ηλεκτρόλυσης, της μάζας του αναλυσκόμενου Al, της μάζας του παραγόμενου οξειδίου και άλλων παραμέτρων που εξάγονται από αυτές με το χρόνο σε διάφορες συνθήκες. Παράλληλα παρακολούθηθηκε η κανονική – ομοιόμορφη ανάπτυξη του οξειδίου ή μη (εμφάνιση κηλίδωσης – pitting και καψίματος – burning), αφού απαραίτητη προϋπόθεση για την ανάπτυξη της άριστης εξαγωγικής πορώδους δομής είναι η ομοιόμορφη ανάπτυξη του οξειδίου. Με τον τρόπο αυτό προσδιορίστηκαν οι συνθήκες στις οποίες αφενός η ανάπτυξη του οξειδίου είναι κανονική και από την άλλη το ανοδικό δυναμικό ή η τάση ηλεκτρόλυσης στο στάδιο σταθερής ανάπτυξης του οξειδίου αποκτούν τιμή 25 V ή άλλη τιμή γύρω από αυτήν.

Επίσης εφαρμόστηκαν κατάλληλα ηλεκτροχημικά μοντέλα για τον προσδιορισμό πολύ σημαντικών παραμέτρων όπως είναι οι αριθμοί μεταφοράς κατιόντων Al^{3+} και ανιόντων O^{2-} στο στρώμα φράγματος του οξειδίου. Τα πειραματικά αποτελέσματα της παρούσας εργασίας οδήγησαν σε πολύ ενδιαφέροντα συμπεράσματα τα οποία αναμένεται να συμβάλουν αφενός μεν στην πλήρη κατανόηση του μηχανισμού και της κινητικής της ανάπτυξης των ανοδικών οξειδίων του Al και αφετέρου να δώσουν νέα ώθηση στη σχετική ερευνητική προσπάθεια για την επίτευξη της άριστης οργάνωσης της πορώδους

δομής σε διάφορες συνθήκες που αποτελεί σήμερα κρίσιμη παράμετρο για την εφαρμογή των πορωδών ανοδικών οξειδίων του αλουμινίου στην νανοτεχνολογία. Αυτά ενδιαφέρουν την ανάπτυξη των μεθόδων παραγωγής φιλμ ανοδικών οξειδίων του Al επιθυμητής νανοδομής και φύσης που βρίσκουν πολλές επιστημονικές και τεχνολογικές εφαρμογές όχι μόνο στην νανοεπιστήμη – νανοτεχνολογία αλλά και σε πολλές άλλες περιοχές.



Σχήμα 1. Μερική άποψη του εργαστηρίου που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΤΟ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟ

1.1. Εισαγωγή

Το αλουμίνιο είναι από τα πιο άφθονα μεταλλικά στοιχεία. Εκτιμάται ότι το 8% του φλοιού της γης αποτελείται από αλουμίνιο που βρίσκεται συνήθως σε οξειδωμένη μορφή, γνωστή ως βωξίτης [1]. Πρόκειται για ένα μαλακό και ελαφρύ μέταλλο με μια ματ αργυρόχρωμη εμφάνιση που οφείλεται σε ένα λεπτό στρώμα οξειδωσης το οποίο σχηματίζεται γρήγορα όταν το μέταλλο εκτίθεται στον αέρα [2].

Το αλουμίνιο είναι το ευρύτερα χρησιμοποιούμενο μη σιδηρούχο μέταλλο σε ογκομετρική βάση και είναι σημαντικό σχεδόν σε όλους τους τομείς της παγκόσμιας οικονομίας. Αν και πιο ακριβό με βάση το βάρος, είναι λιγότερο ακριβό από άλλα μέταλλα με βάση τον όγκο ή την επιφάνεια.

Το αλουμίνιο και τα κράματά του χωρίζονται σε δυο γενικές κατηγορίες, χυτά και κατεργασμένα ή μηχανικά επεξεργασμένα προϊόντα. Τα τελευταία υποδιαιρούνται σε αυτά που μπορούν να υποστούν θερμική κατεργασία και σε αυτά που δεν μπορούν [1].

1.2. Μηχανικές ιδιότητες

Οι μηχανικές ιδιότητες του αλουμινίου μπορούν να βελτιωθούν με κραματοποίηση, με θερμική κατεργασία, με σκλήρυνση ή με συνδυασμό των μεθόδων αυτών. Ο χαλκός, το μαγνήσιο, το μαγγάνιο, το πυρίτιο και ο ψευδάργυρος χρησιμοποιούνται ως βασικά συστατικά στα κράματα αλουμινίου. Το χρώμιο, ο μολυβδος, το νικέλιο κι άλλα στοιχεία χρησιμοποιούνται δευτερευόντως για ειδικούς σκοπούς. Το καθαρό αλουμίνιο μπορεί να ενισχυθεί με μικρές ποσότητες μαγγανίου (μέχρι 1.25%) και μαγνησίου (μέχρι 3.5%). Η προσθήκη μεγαλύτερων ποσοτήτων μαγνησίου οδηγεί μεν σε μεγαλύτερες αντοχές αλλά απαιτείται προσοχή ώστε να εξασφαλιστεί καλή απόδοση του προκύπτοντος κράματος στις εφαρμογές του [1].

Το καθαρό αλουμίνιο παρουσιάζει αντοχή σε εφελκυσμό περίπου 49 MPa [2]. Τα ανωτέρω κράματα και το καθαρό αλουμίνιο μπορούν να σκληρυνθούν περαιτέρω με ψυχρή επεξεργασία και να επιτευχθούν αντοχές 200–300 MPa. Υψηλότερες αντοχές παρουσιάζουν κράματα που είναι δυνατόν να επεξεργαστούν θερμικά [1].

1.3. Κράματα αλουμινίου

Οι παρακάτω συνδυασμοί στοιχείων συνθέτουν τις βασικές «οικογένειες» χυτών κραμάτων αλουμινίου:

Καθαρό αλουμίνιο: Χρησιμοποιείται σπάνια σε χυτή μορφή. Σε χυτή μορφή και με τη χρήση ειδικών καλουπιών μπορεί να βρει ηλεκτρικές εφαρμογές.

Al-Si. Το πυρίτιο είναι το βασικό στοιχείο που προσφέρει δυνατότητα καλής μορφοποίησης στα κράματα αλουμινίου.

Al-Si-Mg. Τα κράματα αυτά μπορούν να επεξεργαστούν σε κατάλληλο διάλυμα και να σκληρυνθούν ώστε να αποκτήσουν καλές μηχανικές ιδιότητες.

Al-Mg. Ο συνδυασμός αυτός παρέχει τη βέλτιστη αντοχή και υψηλή ανθεκτικότητα σε σχέση με όλα τα κράματα του αλουμινίου.

Al-Cu. Ένα τέτοιο κράμα εμφανίζει καλές δυνατότητες μορφοποίησης, αλλά έχει χαμηλή αντοχή σε κρούση και τη μικρότερη αντίσταση στη διάβρωση από τα λοιπά κράματα.

Al-Mn. Πρόκειται για φθινό κράμα που δεν μπορεί να επεξεργασθεί θερμικά κι έχει μέτριες μηχανικές ιδιότητες, αλλά κατ' εξαίρεση μπορεί να βρει εφαρμογή σε περιπτώσεις που δεν απαιτείται αντοχή σε φορτία (π.χ. σε ηλεκτρικούς φούρνους κλπ) [1].

1.4. Κατεργασμένο αλουμίνιο

Η χρήση υπερκαθαρού αλουμινίου (99.99%), λόγω του αυξημένου κόστους περιορίζεται σε εφαρμογές όπου απαιτείται μέγιστη αντοχή στη διάβρωση ή / και υψηλή ευκαμψία. Κράματα όπως Al-Mn, Al-Mg, Al-Mg-Si, Al-Cu-Mg, Al-Zn-Mg, Al-Li και Al-Sn χρησιμοποιούνται ως υποστηρικτικά υλικά [1] κι επίσης συνιστούν βασικά τμήματα σε αεροσκάφη και πυραύλους σαν αποτέλεσμα του υψηλού λόγου αντοχής προς βάρος [2].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. Η ΑΝΟΔΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

2.1. Εισαγωγή

Ο όρος ηλεκτροχημική αντίδραση (electrochemical reaction) αναφέρεται στο συνολικό ηλεκτροχημικό φαινόμενο που λαμβάνει χώρα στη διεφασική περιοχή ηλεκτροδίου / ηλεκτρολυτικού διαλύματος όπου λαμβάνουν χώρα κι άλλες, χημικές, φυσικές, ή φυσικοχημικές διεργασίες, όπως η προσρόφηση ουσιών ή προϊόντων της αντίδρασης, η διάχυση της ηλεκτροδραστικής ουσίας, χημικές δράσεις που προηγούνται της ηλεκτροδιακής αντίδρασης ή διεξάγονται με τη συμμετοχή ορισμένων προϊόντων της κλπ.

Ανάλογα με την διεπιφάνεια του ηλεκτροδίου όπου λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις αυτές και ανάλογα με τις συνθήκες ηλεκτρόλυσης αυτές διακρίνονται σε καθοδικές και ανοδικές [3].

Όλες οι ανοδικές αντιδράσεις στις οποίες συμμετέχουν τα μέταλλα είναι οξειδώσεις με την ευρεία έννοια, αλλά έχει επικρατήσει να χρησιμοποιείται ο όρος ανοδική οξείδωση μόνο στις περιπτώσεις του σχηματισμού υπολογίσιμης ποσότητας οξειδίου ή υδροξειδίου του μετάλλου στην μεταλλική επιφάνεια. Στις περιπτώσεις που σχηματίζεται μια στερεή ένωση μετάλλου εκτός από το μεταλλικό οξείδιο δεν υπάρχει κοινής χρήσης ονομασία, απλώς οι δράσεις αυτές χαρακτηρίζονται σαν "σουλφουρώσεις", "χλωριώσεις" κλπ.

Όταν πρακτικά σταματήσει η διέλευση κατιόντων ή ανιόντων από το πλέγμα εξαιτίας του στερεού στρώματος του ανοδικού οξειδίου που δρα ως φράγμα τότε συμβαίνει ανοδική παθητικοποίηση (anodic passivation). Όταν όμως σε μια ανοδική διεργασία το μέταλλο διαλύεται με την μορφή διαλυομένων κατιόντων, τότε πρόκειται για "ανοδική διάλυση" (όπως η ανοδική λάμπρυνση (brightening) και η ανοδική στίλβωση (polishing)).

Οι περισσότερες γνώσεις για τις ανοδικές αντιδράσεις των μετάλλων προέρχονται από την έρευνα για τη διάβρωση των μετάλλων. Αυτό συμβαίνει γιατί στην διάβρωση των μετάλλων η δράση που επικρατεί μεταξύ άλλων είναι η ανοδική αντίδραση. Άλλοι τομείς που βοήθησαν να θεμελιωθούν οι θεωρίες της ανοδικής συμπεριφοράς – ανοδικής οξείδωσης – ανοδίωσης είναι η ηλεκτροαπόθεση, ο ηλεκτροεξευγενισμός και τα γαλβανικά στοιχεία, καθώς και η ανοδική οξείδωση για την παραγωγή προστατευτικού ή μονωτικού στρώματος [4].

2.2. Θερμοδυναμική της ανοδικής οξειδωσης

2.2.1. Ταξινόμηση ανοδικών διεργασιών

Οι ανοδικές δράσεις που έχουν σαν αποτέλεσμα την ανάδυση κατιόντων από το μεταλλικό πλέγμα που στην αρχή βρίσκεται σε επαφή με ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα, μπορούν χοντρικά να διαιρεθούν, από θερμοδυναμική άποψη, σε εκείνες που το κατιόν αρχικά διαλυτώνεται ή συμμετέχει στο σχηματισμό συμπλόκου στο διάλυμα και εκείνες στις οποίες αρχικά γίνεται τμήμα μιας στερεής φάσης. Το ποιος τύπος δράσης πραγματοποιείται εξαρτάται από τις θερμοδυναμικές ιδιότητες ή παραμέτρους του συστήματος μετάλλου / διαλύματος, τον τρόπο μεταβολής του κατά τη διάρκεια της αντίδρασης και κατά ένα μέρος από κινητικούς παράγοντες.

Γενικά εκείνες οι δράσεις που δίνουν διαλυτά προϊόντα προχωρούν πιο εύκολα από εκείνες που δίνουν στερεά, γιατί τα στερεά προϊόντα συχνά μπλοκάρουν τις δράσεις στην άνοδο. Επομένως, δράσεις φυσικής διάβρωσης όπου οι ωθούσες δυνάμεις είναι μικρής έντασης, είναι συνήθως περισσότερο γρήγορες αν το σύστημα είναι τέτοιο ώστε τα ανοδικά προϊόντα να είναι αρκετά διαλυτά. Όμως ανοδικές δράσεις που παράγουν καλά προσκολλημένα στερεά προϊόντα μπορούν να λάβουν χώρα εύκολα όταν εφαρμόζεται υψηλή ηλεκτρεγερτική δύναμη (electromotive force) ή αλλιώς υψηλό ανοδικό δυναμικό.

Το γεγονός ότι τα τελικά προϊόντα της αντίδρασης είναι διαλυτά δε σημαίνει απαραίτητα ότι η αντίδραση είναι κινητικά εύκολη και στην αντίθετη περίπτωση ότι είναι αργή. Υπάρχουν αρκετά συστήματα στα οποία κατά την ανοδική λείανση ή λάμπρυνση (brightening) παράγονται τελικά προϊόντα διαλυτά, αλλά απαιτείται υψηλή ενεργειακή προσφορά και αρκετά άλλα στα οποία παράγονται εύκολα μη προσκολλημένα στερεά προϊόντα με μικρής έντασης πόλωση.

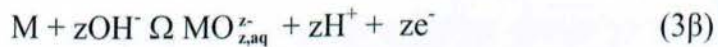
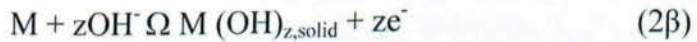
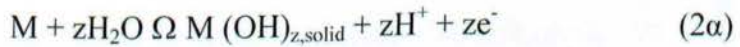
Το αρχικό προϊόν της ανοδικής λείανσης είναι ουσιαστικά ένα στερεό στρώμα στην άνοδο από το οποίο, όταν το σύστημα φτάσει σε μόνιμη κατάσταση, τα κατιόντα διαλύονται ενώ αυτά παράγονται στη διεπιφάνεια μετάλλου / στρώματος οξειδίου εξίσου γρήγορα. Το ότι το αρχικό ανοδικό προϊόν και στις δύο περιπτώσεις δεν είναι το τελικό "θερμοδυναμικό" οφείλεται σε φαινόμενα μεταφοράς στο προσαρτημένο στρώμα διαλύματος κοντά στην άνοδο.

Επομένως είναι περισσότερο λογικό οι ανοδικές δράσεις να ταξινομηθούν σύμφωνα με το αν τα κατιόντα καθώς αναδύονται από το μεταλλικό πλέγμα γίνονται αρχικά διαλυτά ιόντα (ενυδατωμένα ή συμπλοκοποιημένα), ή

ενσωματώνονται στο κρυσταλλικού πλέγμα μιας στερεής ένωσης σε ατομική επαφή με το μεταλλικό πλέγμα [4].

2.2.2. Κινητική των αντιδράσεων σε υδατικά διαλύματα στα οποία δεν δημιουργούνται σύμπλοκα

Οι ανοδικές αντιδράσεις μεταξύ ενός μετάλλου και ενός υδατικού διαλύματος, απουσία ανιόντων που σχηματίζουν σύμπλοκα με άλλα ιόντα εκτός από το υδροξύλιο, ακολουθούν κάποια από τις παρακάτω γενικές ολικές αντιδράσεις



Τα M_{aq}^{z+} και $MO_{z,aq}^{z-}$ είναι διαλυτά στο νερό κατιόντα και ανιόντα αντίστοιχα και είναι ενυδατωμένα με κατάλληλο αριθμό μορίων νερού. Το $M(OH)_{z,solid}$ χαρακτηρίζεται σαν ελάχιστα διαλυτό στερεό και μπορεί να είναι συνδεδεμένο με μερικά επιπλέον μόρια νερού ή να τα έχει χάσει σχηματίζοντας μονομερή ή πολυμερή οξείδια ή υδροξείδια.

Τα ζεύγη των δράσεων (2α)–(2β) και (3α)–(3β) είναι θερμοδυναμικά όμοια εκτός από την εκλογή της πρότυπης κατάστασης παρόλο που περιλαμβάνουν διαφορετικούς ατομικούς δρόμους για τις αντιδράσεις. Η κάθε μία από τις παραπάνω περιπτώσεις αφορά ολική δράση χωρίς να εξετάζονται οι ενδιάμεσοι μηχανισμοί [5].

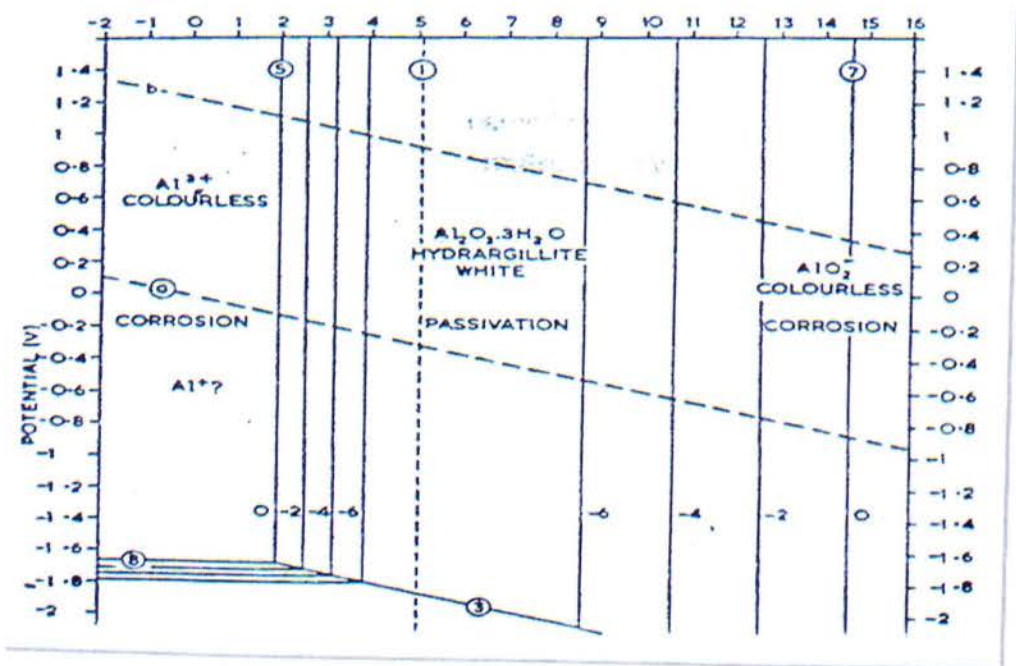
Αξίζει να σημειωθεί ότι οι παραπάνω αντιδράσεις (εκτός της δράσης (1)) οδηγούν στην παραγωγή υδρογονοκατιόντων ή στην κατανάλωση υδροξυλιόντων και επομένως εάν το διάλυμα δεν είναι ρυθμισμένο, αυτές οδηγούν σε μείωση της τιμής του pH. Αυτό αποτελεί ένα ιδιαίτερο είδος πόλωσης συγκέντρωσης [5, 6].

Τα ηλεκτροδυναμικά δυναμικά των ημιστοιχείων που αντιδρούν σύμφωνα με τις αντιστρεπτές αντιδράσεις (1), (2) και (3) μετρήθηκαν ή υπολογίστηκαν για

πολλά μέταλλα. Ο Pourbaix και οι συνεργάτες του έχουν συγκεντρώσει τέτοια δεδομένα καθώς και δεδομένα για τις διαλυτότητες των οξειδίων ή υδροξειδίων σε μια σειρά από διαγράμματα ισορροπίας στα οποία σχεδιάστηκαν οι μεταβολές των δυναμικών των ημιστοιχείων και των διαλυτοτήτων των στερεών φάσεων με το pH του διαλύματος για διάφορες τιμές της ενεργότητας (συνήθως 1, 10^{-2} , 10^{-4} , 10^{-6} M) του μεταλλικού ιόντος (διαγράμματα Pourbaix) [6].

Παρακάτω δίνεται το διάγραμμα δυναμικού ως προς pH για το σύστημα Al - H₂O (Σχ. 1). Το διάγραμμα παριστάνει τις θεωρητικές συνθήκες κάτω από τις οποίες το αλουμίνιο διαβρώνεται (δηλαδή σχηματίζονται Al³⁺ σε χαμηλές τιμές του pH και AlO₂⁻ σε υψηλές τιμές του pH) και αναπτύσσεται παθητικότητα που οφείλεται στον υδραργιλίτη Al₂O₃·3H₂O (σε σχεδόν ουδέτερη περιοχή τιμών pH) [7].

Τα μεγαλύτερου σθένους οξείδια ή υδροξείδια έχουν μικρότερη διαλυτότητα από τις ενώσεις που αντιστοιχούν σε μικρότερο σθένος και είναι γενικά πιο εύκολη η παθητικοποίηση ή ο σχηματισμός φιλμ για μέταλλα που σχηματίζουν τέτοια προϊόντα, γεγονότα που ευνοούνται κι από την κάθε αύξηση του ανοδικού δυναμικού προς τη θετική κατεύθυνση. Σε μερικές περιπτώσεις



Σχήμα 1. Διάγραμμα Pourbaix για το σύστημα Al - H₂O.

όμως τα υψηλότερου σθένους οξειδία διαλύονται πλήρως στο νερό: έτσι μέταλλα όπως το βανάδιο, το χρώμιο και το μαγγάνιο εύκολα παθητικοποιούνται ανοδικά ή σχηματίζουν φιλμ με μέτρια ανοδική πόλωση, αλλά γίνονται ενεργά σε υψηλά θετικά δυναμικά και έτσι διαλύονται υπό τη μορφή βαναδικού, χρωμικού ή υπερμαγγανικού οξέος αντίστοιχα.

Όταν ένα μέταλλο διαλύεται ανοδικά σε όξινο περιβάλλον εμφανίζονται δύο άλλες πολώσεις συγκέντρωσης καθώς η πυκνότητα ρεύματος ή/και η ποσότητα του ολικού διερχόμενου φορτίου αυξάνονται. Τα μεταλλοκατιόντα τείνουν να συγκεντρωθούν στον ηλεκτρολύτη και τα υδρογονοκατιόντα να εκλείψουν από αυτόν εξαιτίας της σχετικά μεγάλης κινητικότητάς τους. Και τα δύο φαινόμενα επιτείνονται αν το διάλυμα περιέχει ως φορείς ρεύματος άλλα ιόντα των οποίων η συγκέντρωση δεν επηρεάζεται απευθείας από την ηλεκτροδιακή αντίδραση.

Η συσσώρευση των μεταλλοκατιόντων μπορεί να οδηγήσει σε υπερκορεσμό του διαλύματος σε μεταλλικό άλας του οποίου το ανιόν περιέχεται στο διάλυμα και σε ακόλουθο σχηματισμό ιζήματος του μεταλλικού άλατος σαν ένα στρώμα χαλαρά συνδεδεμένο με την άνοδο (loose layer). Αυτό οδηγεί σε ακόμη μεγαλύτερες αλλαγές συγκεντρώσεων στα σημεία όπου το μέταλλο είναι ακόμα εκτεθειμένο στον ηλεκτρολύτη στους πόρους του χαλαρού στρώματος και επιτυγχάνονται τελικά συνθήκες στις οποίες να είναι θερμοδυναμικά δυνατός ο σχηματισμός στερεού μεταλλικού οξειδίου ή υδροξειδίου. Η ανοδική παθητικοποίηση και η ανοδική οξείδωση μπορούν επομένως να εμφανιστούν σε όξινα διαλύματα. Ο σχηματισμός στερεού ευνοείται από ειδικά υψηλή πόλωση ενεργοποίησης γιατί μια επαρκής αύξηση του δυναμικού καθιστά την αντίδραση (2) θερμοδυναμικά δυνατή και στην περίπτωση μετάλλων όπως ο Fe, επίσης οδηγεί στο σχηματισμό του λιγότερου διαλυτού υψηλού σθένους οξειδίου ή υδροξειδίου [4].

2.2.3. Σχηματισμός συμπλόκων και ελάχιστα διαλυτών προϊόντων εκτός οξειδίων και υδροξειδίων

Όσα αναφέρθηκαν παραπάνω αφορούσαν αντιδράσεις μεταλλοκατιόντων μόνο με H_2O και υδροξυλιόντα. Αυτή η απλή κατάσταση εμφανίζεται μόνο σε αραιά υπερχλωρικά διαλύματα και σε μικρότερη έκταση σε νιτρικά ή θειικά διαλύματα για τα περισσότερα μέταλλα. Όλα τα άλλα ανιόντα τείνουν να σχηματίσουν με τα μεταλλοκατιόντα σύμπλοκα (συνήθως διαλυτά) διαφόρων διαλυτοτήτων ή να σχηματίσουν ελάχιστα διαλυτά προϊόντα συμπεριλαμβανομένων των βασικών αλάτων. Πολλά ουδέτερα μόρια επίσης,

ειδικά η αμμωνία και τα υποκατάστατά της, σχηματίζουν διαλυτά σύμπλοκα περισσότερο σταθερά απ' ό,τι τα σύμπλοκα με το νερό (aqueous complexes).

Επομένως σε πολλές ανοδικές δράσεις εκτός από τα ενυδατωμένα κατιόντα, τα οξειδία ή τα οξανιόντα σχηματίζονται επίσης άλλα διαλυτά σύμπλοκα ή ελάχιστα διαλυτά προϊόντα. Τα διαγράμματα ισορροπίας δυναμικού ως προς pH μπορούν να ισχύουν και σ' αυτές τις περιπτώσεις αν υπάρχουν θερμοδυναμικά δεδομένα μολονότι θα είναι πολύ πιο περίπλοκα. Μπορούν να κατασκευαστούν ανάλογα διαγράμματα δυναμικού ως προς pC, όπου $pC = -\log_{10}(\text{ενεργότητα συμπλόκου})$, και παρόμοια διαγράμματα που δείχνουν την σταθερότητα των ελάχιστα διαλυτών ανθρακικών, φωσφορικών, βασικών χλωρικών κλπ αλάτων. Οι αρχές είναι οι ίδιες και οι ολικές ανοδικές δράσεις είναι όμοιες με τις (1) έως (3) αλλά με τη συμμετοχή συμπλόκων ή ανιόντων που σχηματίζουν ίζημα. Μπορούν να συναχθούν από θερμοδυναμικά δεδομένα και η μεταβολή τους κατά τη διέλευση φορτίου μπορεί παρόμοια να προσδιοριστεί από θεωρήσεις μεταφοράς μολονότι η ποσοτική τους επεξεργασία είναι περίπλοκη και δύσκολη [5].

2.3. Ανοδική παραγωγή αρχικά διαλυτών προϊόντων

2.3.1. Τελικά διαλυτά προϊόντα

Οι πιο απλές ανοδικές αντιδράσεις είναι εκείνες στις οποίες σχηματίζονται διαλυτά ενυδατωμένα ή συμπλοκοποιημένα κατιόντα τα οποία εγκαταλείπουν την άμεση γειτονιά της ανόδου με διάχυση (diffusion), μεταφορά - μεταγωγή (convection) και μετανάστευση (migration) χωρίς να καθιζάνουν και χωρίς να συσσωρεύονται σε ποσότητα αρκετή να προκαλέσει αισθητή πόλωση συγκέντρωσης. Η ολική δράση είναι αυτή που παριστάνει η αντίδραση (1).

Όταν τα ενεργειακά "πηγάδια" (ενεργειακές καταστάσεις ισορροπίας) του κατιόντος στο διάλυμα και στο μεταλλικό πλέγμα βρίσκονται αρκετά κοντά το ένα στο άλλο, η ενεργειακή διαφορά ανάμεσα σε αυτές τις δύο καταστάσεις είναι αρκετά μικρή ώστε να επιτρέπει την ανοδική διάλυση (και την ηλεκτρική απόθεση) με συγκρίσιμους ρυθμούς. Για ένα μονωμένο μέταλλο που βρίσκεται σε επαφή με ένα διάλυμα που περιέχει ιόντα του μπορεί στιγμιαία να υπερισχύσει ή η ανοδική διάλυση ή η καθοδική απόθεση. Αυτό εξαρτάται από το ποια ενεργειακή κατάσταση (στο διάλυμα ή στον κρύσταλλο) είναι χαμηλότερη.

Η διέλευση όμως λίγων κατιόντων προς τη μία ή την άλλη κατεύθυνση μεταβάλλει τη διαφορά δυναμικού ανάμεσα στο μέταλλο και στο διάλυμα έτσι

ώστε αυτές οι δύο ενεργειακές καταστάσεις να έρχονται στο ίδιο επίπεδο και τελικά η δράση της ανοδικής διάλυσης εξισορροπείται από καθοδική απόθεση ίσου ακριβώς ρυθμού. Το "ρεύμα ανταλλαγής" που ισοδυναμεί με αυτόν το ρυθμό στο αντιστρεπτό δυναμικό, μπορεί να είναι αρκετά υψηλό, συχνά υψηλότερο των συνήθων δράσεων σε αέρια ηλεκτρόδια και της ίδιας τάξης με εκείνο των ονομαζόμενων "αντιστρεπτών" δράσεων αναγωγής που δεν περιλαμβάνουν πλεγματικά κατιόντα. Αρκετά μέταλλα δίνουν ρεύματα ανταλλαγής στην περιοχή $10^{-1} - 10^{-5} \text{ A/cm}^2$, μολονότι τα Fe, Ni και Co δίνουν πολύ χαμηλότερες τιμές.

Τα κατιόντα που βρίσκονται τοποθετημένα στο πλέγμα με κανονική τάξη, ιδιαίτερα εκείνα της πυκνής διάταξης (close-packed) διαλύονται δυσκολότερα από εκείνα που βρίσκονται σε περιοχές αταξίας, όπως είναι τα άκρα των κόκκων, οι αναδυόμενες ακμές, οι ελικοειδείς εξαρθρώσεις κλπ.

Τα κατιόντα σε τέτοιου είδους επιφανειακές θέσεις του κρυστάλλου βρίσκονται σε κάπως ρηχότερα ενεργειακά πηγάδια από εκείνα των κατιόντων σε θέσεις πυκνής διάταξης. Τα ενεργειακά "πηγάδια" των κατιόντων στον διαλύτη αντιστοιχούν στα διαστήματα των κενών χώρων ανάμεσα στα μόρια του διαλύτη [4].

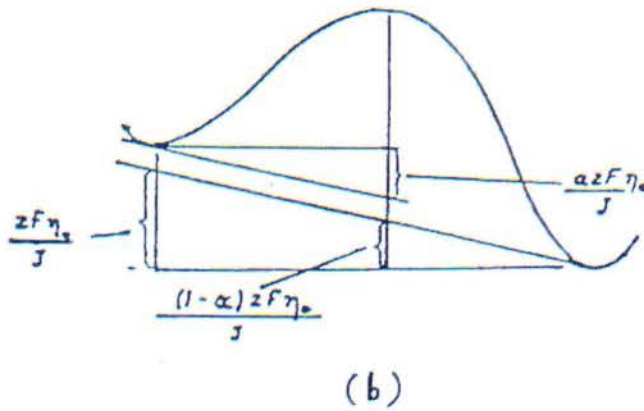
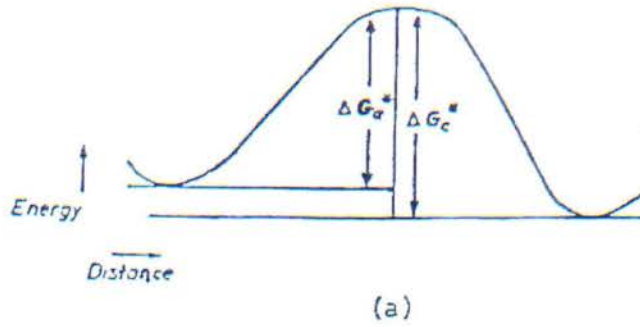
Στο Σχ. 2 περιγράφεται η σχέση ενέργειας/απόστασης για την απλή αντιστρεπτή δράση κατιόντος πλέγματος προς διαλυμένο κατιόν σε μια διεπιφάνεια μετάλλου/διαλύματος.

Αν ΔG_a^* , ΔG_c^* είναι αντίστοιχα οι πρότυπες ελεύθερες ενέργειες σχηματισμού (cal/mol) της μεταβατικής κατάστασης (ενεργοποιημένου είδους ή συμπλόκου) από την πλευρά του μεταλλικού πλέγματος και του διαλύματος αντίστοιχα και i_0 (A/cm^2) είναι η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής τότε κατά την κλασική θεωρία του ρυθμού όπως δίνεται από τον Kimball [8]

$$i_0 = L_a \exp\left(\frac{-\Delta G_a^*}{RT}\right) = L_c \exp\left(\frac{-\Delta G_c^*}{RT}\right) \quad (4)$$

όπου L_a και L_c είναι παράμετροι που περιλαμβάνουν τις ενεργότητες των αντιδρώντων και διαστατικές σταθερές για την ανοδική διάλυση και την καθοδική απόθεση αντίστοιχα.

Όταν εφαρμοστεί μια τάση που μεταβάλλει τη διαφορά δυναμικού κατά μήκος της διεπιφάνειας μετάλλου/διαλύματος, έτσι ώστε το μέταλλο να γίνει σχετικά πιο θετικό, συμβαίνει μια καθαρή ανοδική αντίδραση. Υποθέτουμε ότι η μεταβολή της διαφοράς δυναμικού - ή ανοδική υπέρταση n_a (V) - συμβαίνει ανάμεσα σε σημεία που αναπαριστούν τον πυθμένα του ενεργειακού



Σχήμα 2. Διάγραμμα ενέργειας - απόστασης για την αντίδραση κατιόντος πλέγματος προς διαλυμένο κατιόν.

"πηγαδιού" του πλέγματος και τον πυθμένα του ενεργειακού "πηγαδιού" του διαλύτη, τα οποία ταυτίζονται προσεγγιστικά με το εσωτερικό και εξωτερικό επίπεδο Helmholtz της διπλοστοιβάδας, και μεταβάλλει την ενέργεια του κατιόντος ευθύγραμμα πάνω σε αυτό το διάστημα [6]. Έτσι μεταβάλλεται η σχέση ενέργειας / απόστασης από αυτή της εικόνας 2α σε αυτή της εικόνας 2β.

Η καθαρή ανοδική πυκνότητα ρεύματος i_a (A/cm^2) δίδεται από την σχέση

$$\begin{aligned}
 i_a &= L_a \exp\left(\frac{-\left\{\left[\Delta G_a^* - (azFn_a / J)\right]\right\}}{RT}\right) - L_c \exp\left(\frac{-\left\{\left[\Delta G_c^* + \{(1-a)zFn_a / J\}\right]\right\}}{RT}\right) = \\
 &= i_o \left(\exp\left(\frac{azFn_a}{JRT}\right) - \exp\left(\frac{-(1-a)zFn_a}{JRT}\right) \right)
 \end{aligned} \quad (5)$$

όπου a είναι ο λόγος της απόστασης της μεταβατικής κατάστασης από το ενεργειακό πηγάδι του πλέγματος προς την ολική απόσταση του πηγαδιού στον

διαλύτη από το πηγάδι στο πλέγμα και z είναι το φορτίο του κατιόντος, F η σταθερά του Faraday ($= 96500$), J το μηχανικό ισοδύναμο της θερμότητας ($= 4.18 \text{ Joule/cal}$) και R η σταθερά των αερίων ($= 1.987 \text{ cal/mol}$).

Αν ο δεύτερος όρος είναι μικρός συγκρινόμενος με τον πρώτο (για $a \approx 0.5$, $z = 2$, αυτό απαιτεί $n_a > \approx 0.025 \text{ V}$ σε συνήθεις θερμοκρασίες) τότε έχουμε

$$i_a = i_o \exp (azF_a/JRT) \quad (6)$$

$$n_a = b_a \log_{10} i_a - a_o \quad (7)$$

Αν το ενεργειακό φράγμα είναι συμμετρικό, τότε $a = 0.5$ και η κλίση Tafel b_a για την ανοδική διάλυση (αντίστοιχα $-b_c$ για την καθοδική απόθεση) κατιόντων σθένους z στους 298 K είναι $2(0.059/z)$.

Ο έλεγχος αυτού του απλού μοντέλου πειραματικά παρουσιάζει κάποιες δυσκολίες. Αυτές μπορεί να είναι προβλήματα διάβρωσης των μετάλλων από δημιουργία τοπικών καθόδων, αλλαγή της πραγματικής ολικής επιφάνειας κατά τη διάλυση του μετάλλου, φαινόμενα πόλωσης συγκέντρωσης και θέρμανσης λόγω μεγάλων ρευμάτων ανταλλαγής καθώς και διάφορες ακαθαρσίες των διαλυμάτων [4].

2.3.2. Τελικά στερεά προϊόντα

Όταν τα αρχικά προϊόντα είναι διαλυόμενα μεταλλικά κατιόντα που στη συνέχεια σχηματίζουν ίζημα με άλλες ουσίες στο διάλυμα, τότε είναι δυνατό να παρατηρηθούν τα εξής φαινόμενα: (i) συνεχής παραγωγή ιζήματος στερεού χωρίς επαφή με την άνοδο και (ii) σχηματισμός και συγκράτηση αρκετής ποσότητας ιζήματος στερεού πάνω στην άνοδο ή κοντά σ' αυτήν με αποτέλεσμα την κάλυψή της και τη διακοπή ή τη μεταβολή της ανοδικής δράσης.

Παραδείγματα της πρώτης περίπτωσης είναι η παλιά διεργασία παραγωγής χρωστικής χρωμικού μολύβδου με ανοδική οξείδωση του μολύβδου σε διαλύματα χρωμικά – χλωρικά, η παραγωγή θειικού ή βασικού ανθρακικού μολύβδου με ανάλογο τρόπο και η παραγωγή χλωριούχου αργύρου με ανοδική οξείδωση αργύρου σε νιτρικό διάλυμα που περιέχει χλωριόντα σε μικρή ποσότητα.

Η γενική αρχή των παραπάνω είναι ότι σε μικτά διαλύματα άγονται προς την άνοδο λιγότερα καθιζάνοντα ανιόντα του διαλύματος από αυτά που είναι απαραίτητα για την καταβύθιση των κατιόντων που μεταναστεύουν από το πλέγμα της ανόδου και επομένως με την επίτευξη μόνιμης κατάστασης αποκαθίσταται ένα μακροσκοπικό στρώμα διάχυσης – μεταφοράς (μεταγωγής) που περιέχει τα διαλυμένα κατιόντα κοντά σε αυτό.

Η δεύτερη περίπτωση εμφανίζεται όταν η γεωμετρική διάταξη ή η κάλυψη της επιφάνειας της ανόδου ευνοεί τη συγκράτηση του στερεού που καθιζάνει πάνω ή πολύ κοντά σε αυτήν. Αυτό συμβαίνει σε οριζόντια τοποθετημένες ανόδους που καλύπτονται πλευρικά για να εμποδιστεί η μεταφορά της ουσίας που καθιζάνει καθώς και στον πυθμένα των πόρων ή των ρωγμών του οξειδίου. Για την ενίσχυση του παραπάνω φαινομένου απαιτείται αρκετά μεγάλη πυκνότητα ρεύματος ($> 300 \text{ mA / dm}^2$) και ελάχιστη ανάδευση. Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι ο σχηματισμός στερεών θεικών αλάτων Fe, Ni, Cu κλπ πάνω σε ανόδους των μετάλλων αυτών σε διάλυμα H_2SO_4 [4].

2.4. Ανοδική παραγωγή στερεών προϊόντων

2.4.1. Εισαγωγή

Όταν υπάρχουν συνθήκες (ή δημιουργούνται αυτές κατά τη διέλευση του ρεύματος) τέτοιες ώστε ο σχηματισμός στερεού προϊόντος να είναι μία από τις θερμοδυναμικά δυνατές δράσεις, τότε και ο σχηματισμός διαλυτού προϊόντος είναι επίσης δυνατός και το στερεό προϊόν συνήθως παράγεται με τον ίδιο τρόπο αλλά καθίσταται στερεό επειδή είναι κατά πολύ λιγότερο ευκίνητο από κάθε διαλυτό/διαλυμένο προϊόν [4].

Εάν όμως οι συνθήκες στην επιφάνεια του μετάλλου που καθίσταται άνοδος (δηλαδή οξειδώνεται ανοδικά – ανοδιώνεται) είναι τέτοιες ώστε η μόνη θερμοδυναμικά δυνατή δράση να είναι ο σχηματισμός ενός στερεού προϊόντος, τότε το στερεό προϊόν αρχίζει να σχηματίζεται απευθείας σε στενή επαφή με το μέταλλο και στην περίπτωση αυτή εμφανίζεται μια νέα επιφάνεια σε επαφή με το διάλυμα.

Ο Hoar [9] έδειξε ότι η μεταγενέστερη συμπεριφορά της ανόδου εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις ηλεκτρικές, μηχανικές και χημικές ιδιότητες του παραγόμενου φιλμ, συγκεκριμένα:

- Αν το φιλμ είναι καλός αγωγός του ηλεκτρισμού και αν το δυναμικό της ανόδου μπορεί να αυξηθεί έτσι ώστε να καταστεί δυνατή η ανοδική οξείδωση ουσιών που περιέχονται στον ηλεκτρολύτη (π.χ. των υδροξυλιόντων ή μορίων νερού προς οξυγόνο) στην διεπιφάνεια φιλμ/διαλύματος, τότε αυτή η δράση μπορεί πρακτικά να θεωρηθεί υπεύθυνη για όλη τη μεταφορά του φορτίου. Αν συμβεί μικρή περαιτέρω αλλαγή στο μέταλλο, τότε αυτό παθητικοποιείται ανοδικά.
- Αν το φιλμ δεν είναι καλός αγωγός του ηλεκτρισμού ή αν δεν είναι δυνατή μια δράση εκφόρτισης με πρόσδοση ηλεκτρονίων στη διεπιφάνεια

φιλμ/διαλύματος, τότε μετατρέπεται (οξειδώνεται) περισσότερο μέταλλο και η ανοδική οξείδωση ή η ανάπτυξη του φιλμ μπορεί να συνεχιστεί κατά τη διάρκεια της οποίας το μέταλλο δεν μπορεί να θεωρηθεί παθητικοποιημένο. Επειδή η διάχυση ιόντων είναι εξαιρετικά δύσκολη σε φιλμ με υψηλή ειδική αντίσταση όπως η αλουμίνα, στις περιπτώσεις αυτές η ανάπτυξη του φιλμ μπορεί να συνεχιστεί μόνο με υψηλή "τάση σχηματισμού" του.

2.4.2. Ανοδική παθητικοποίηση

Η κλασσική χημική παθητικοποίηση του σιδήρου σε πυκνό νιτρικό οξύ θεωρήθηκε από τον Faraday ότι οφείλεται σ' ένα φιλμ οξειδίου ή σε κάποια κατάσταση οξείδωσης της επιφάνειας. Κάποιοι μεταγενέστεροι ερευνητές θεώρησαν ότι η παθητικότητα που δημιουργείται είτε χημικά είτε ανοδικά οφείλεται σε στρώμα πάχους 3 – 200 Å. Με την εξέλιξη της θεωρίας της ρόφησης μερικοί απέδωσαν την αρχική δράση της παθητικοποίησης στο σχηματισμό ροφημένων μονοστρωμάτων μορίων, ατόμων ή ιόντων που περιέχουν οξυγόνο. Τι ισχύει από τα παραπάνω είναι εξαιρετικά δύσκολο να επαληθευτεί πειραματικά. Έχει διατυπωθεί επίσης και η άποψη ότι και τα ροφημένα μονοστρώματα και τα στερεά φιλμ παίζουν κάποιο ρόλο στην παθητικότητα του σιδήρου. Για παράδειγμα η ποσότητα του μοριακού ή ατομικού οξυγόνου (η οποία μετριέται χημικά ή κουλομετρικά) που απαιτείται για το σχηματισμό συνεκτικού μονοστρώματος είναι αρκετή για να σχηματίσει στερεό φιλμ οξειδίου πάχους περίπου δύο μονοστρωμάτων ή να αποκαταστήσει το αρκετά παχύτερο φιλμ που είναι παρόν στην αρχή και το οποίο είναι δύσκολο να απομακρυνθεί με βεβαιότητα.

Πλήρης ανοδική παθητικοποίηση ενός μετάλλου μπορεί να συμβεί όταν τα μεταλλοκατιόντα παύουν να εξέρχονται από τη μεταλλική επιφάνεια μολονότι βρίσκονται ακόμη κάτω από την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου. Πλήρης διακοπή της διάλυσης του μετάλλου ή του σχηματισμού του φιλμ πιθανά δεν επιτυγχάνεται ποτέ τελείως αλλά αυτή η κατάσταση είναι δυνατόν να προσεγγισθεί με χημικά μέσα.

Πειραματικά η έναρξη της ανοδικής παθητικοποίησης μπορεί να διαπιστωθεί εύκολα και άμεσα με ηλεκτρικές μετρήσεις, όπως μια γρήγορη αύξηση του δυναμικού της ανόδου υπό σταθερή πυκνότητα ρεύματος ή μια γρήγορη πτώση της πυκνότητας ρεύματος όταν η άνοδος διατηρείται υπό σταθερό δυναμικό. Σε κάθε ανοδική παθητικοποίηση το πρώτο φαινόμενο αμέσως μετά την επιβολή της εφαρμοζόμενης τάσης είναι η φόρτιση της διπλοστοιβάδας στη διεπιφάνεια μετάλλου/διαλύματος. Ενώ αυτό μπορεί να

αποδειχτεί εύκολα, το σχετικό όμως φορτίο είναι πολύ μικρό συγκρινόμενο με αυτό που διέρχεται καθ' όλη την επόμενη δράση. Αυτό εξαρτάται κυρίως από το βαθμό διαλυτότητας της μεταλλικής ένωσης που σχηματίζεται από τα εξερχόμενα κατιόντα και τα ανιόντα του διαλύματος [4].

2.4.3. Ανάπτυξη φιλμ

I. Συμπαγή σταθερά φιλμ

Όταν η ένωση του ανοδικά σχηματισμένου φιλμ είναι ελάχιστα ηλεκτρικός αγωγός, ο κύριος τρόπος της μεταφοράς του φορτίου διαμέσου του φιλμ είναι η ιοντική αγωγή. Εάν το φιλμ είναι σταθερό τόσο μηχανικά όσο και σε σχέση με τον ηλεκτρολύτη αυτό μπορεί να συνεχίσει να αναπτύσσεται αλλά μόνο με τέτοια μεταφορά φορτίου δια μέσου του πλέγματος. Τέτοιου είδους φιλμ δίνουν εύκολα μέταλλα όπως το αλουμίνιο, το ίνδιο, το αντιμόνιο, το πυρίτιο, ο κασσίτερος, το τιτάνιο, το ζιρκόνιο, το νιόβιο, το ταντάλιο και το ουράνιο όταν ανοδιώνονται σε ηλεκτρολύτες που δεν προσβάλλουν το οξείδιο όπως βορικοί, ανθρακικοί, ταρταρικοί και μερικές φορές και όξινοι ηλεκτρολύτες.

Η βασικότερη ιδιότητα των μετάλλων αυτών (αποκαλούμενα valve metals) είναι η τάση να σχηματίζουν σε συνθήκες ανοδικής πόλωσης ένα προστατευτικό φιλμ οξειδίου υψηλής αντίστασης. Το φιλμ αναπτύσσεται σε πάχος περίπου ανάλογο της τάσης σχηματισμού που εφαρμόζεται κατά μήκος του (για το Al η σταθερά αναλογίας είναι περίπου 14 \AA/V). Μετά την ανάπτυξη του φιλμ το ρεύμα σχεδόν μηδενίζεται για μια ένταση πεδίου χαρακτηριστική για το μέταλλο και το υλικό του φιλμ. Για τάσεις κατώτερες της τάσης σχηματισμού, το ιοντικό ρεύμα είναι αμελητέο και το ηλεκτρονικό ρεύμα εξαιρετικά μικρό έτσι ώστε αν το φιλμ δεν έχει μηχανικές ατέλειες να είναι ένας καλός μονωτής. Αυτό το φιλμ συνήθως ονομάζεται "στρώμα φράγματος" (barrier layer) [4].

II. Δομικά ατελή ή μηχανικά ασταθή φιλμ

Τα ανοδικά σχηματισμένα φιλμ είναι συχνά ατελή δομικά έτσι ώστε αυτά περιέχουν οπές, σχισμές και άκρα κόκκων, δηλαδή περιοχές έντονα ενεργοποιημένες (ενεργειακά αναβαθμισμένες) που οξειδώνονται και διαλύονται εύκολα σε σχέση με τις περιοχές γεωμετρικής τάξης και μηχανικής σταθερότητας. Οι ρωγμές επιτρέπουν στο διάλυμα να φτάσει πολύ κοντά στο μέταλλο έτσι ώστε οι ηλεκτροχημικές δράσεις να γίνονται μέσα στον όγκο του φιλμ και η μεταφορά φορτίου μέσω του πλέγματος να γίνεται σε πολύ μικρότερες αποστάσεις από το πάχος του (μακροσκοπικού) φιλμ.

Επίσης η διάχυση και η αγωγή των ιόντων πάνω στις εσωτερικές επιφάνειες των ρωγμών και γύρω από αυτές είναι πιθανά πιο εύκολες απ' ό τι μέσα από το πλέγμα. Επομένως η ανάπτυξη των φιλμ συνήθως διευκολύνεται όταν παράγονται ατελή παρά συμπαγή φιλμ και συχνά επιτυγχάνονται πολύ μεγαλύτερα πάχη με σχετικά μικρές τάσεις σχηματισμού. Τυπικό παράδειγμα δομικά ατελών φιλμ με μεγάλα πάχη είναι οι αλογονούχες ενώσεις πάνω σε υδράργυρο, άργυρο και χαλκό [4].

III. Ηλεκτρικά ασταθή φιλμ

Τα συμπαγή φιλμ του αλουμινίου υφίστανται ηλεκτρική κατάρρευση όταν υπόκεινται σε πεδία αρκετά ισχυρότερα από αυτά στα οποία σχηματίστηκαν αλλά τα αποτελέσματα της παραπέρα ανοδίωσης κάτω από τέτοιες συνθήκες συγκέντρωσαν μικρό ενδιαφέρον. Όμως παρόμοια φαινόμενα που παρατηρήθηκαν κατά την ανοδική κατεργασία του μαγνησίου σε αλκαλικά διαλύματα οδήγησαν στην τεχνολογική ανάπτυξη των φιλμ "υψηλής τάσης" πάνω στο μαγνήσιο.

Αυτά τα φιλμ (που σχηματίζονται με τάση πάνω από 600 V) έχουν μία τραχιά υφή παρεμφερή με αυτήν συντηγμένου κεραμικού. Αυτή η δομή προκύπτει από τη δράση ηλεκτρικών σπινθηρισμών και τόξων μέσα στο αναπτυσσόμενο φιλμ και έτσι είναι αρκετά πιθανό τοπικά να επιτυγχάνονται πολύ υψηλές θερμοκρασίες [4].

IV. Χημικά ασταθή φιλμ

Η συνεχής ανοδική κατεργασία μετάλλων που φέρουν ήδη ανοδικά παραγόμενο φιλμ συχνά οδηγεί σε χημικές μετατροπές στο αναπτυσσόμενο φιλμ. Αυτές ταξινομούνται συνήθως ως εξής:

- (i) ανοδική οξείδωση προς άλλο αδιάλυτο προϊόν.
- (ii) μετατροπή προς άλλο αδιάλυτο προϊόν από τον ηλεκτρολύτη χωρίς οξείδωση του μετάλλου.
- (iii) παραγωγή προϊόντος διαλυτού από τον ηλεκτρολύτη.

(i) Παράδειγμα της πρώτης περίπτωσης αποτελεί η μετατροπή του παραγόμενου θειϊκού μολύβδου κατά την παθητικοποίηση του Pb σε διάλυμα θειϊκού οξέος προς διοξειδίο του μολύβδου. Το φορτίο που απαιτείται γι' αυτή τη μετατροπή ισούται με εκείνο που απαιτείται για το σχηματισμό του φιλμ όταν γίνεται προσπάθεια για επιπλέον σχηματισμό θειϊκού άλατος κατά τη

διάρκεια της μετατροπής. Αυτό δείχνει ότι ο μόλυβδος μετατρέπεται διαδοχικά από μέταλλο σε Pb^{2+} στο θειϊκό μόλυβδο και μετά προς Pb^{4+} στο διοξείδιο του μολύβδου. Το διοξείδιο του μολύβδου σχηματίζεται με σημαντική υπέρταση και με μια δράση πυρήνωσης και ανάπτυξης.

(ii) Όταν το μαγνήσιο και το κάδμιο ανοδιώνονται σε διαλύματα υδροξειδίου του νατρίου με μέτριες πυκνότητες ρεύματος σε κάθε περίπτωση σχηματίζονται στην αρχή παθητικοποιημένα στρώματα οξειδίου. Με περαιτέρω ανοδίωση το εξωτερικό στρώμα αυτών των φιλμ μετατρέπεται σε λιγότερα διαλυτά υδροξείδια. Τα φιλμ που προκύπτουν με αυτόν τον τρόπο είναι πολυκρυσταλλικά και η μορφολογία και ο προσανατολισμός τους εξαρτώνται από τις συνθήκες ηλεκτρόλυσης, την πυκνότητα ρεύματος και από το μέταλλο.

Ο μηχανισμός σχηματισμού τους δεν έχει εξακριβωθεί πλήρως αλλά πολύ πιθανόν συμβαίνει ανακρυστάλλωση μέσω διαλυτού ενδιάμεσου. Η μετατροπή αυτή έχει ενδιαφέρον γιατί είναι χημικά παρόμοια με το "σφράγισμα" των πορωδών φιλμ του αλουμινίου.

(iii) Η περίπτωση της ανάπτυξης του φιλμ που συνοδεύεται από μερική διάλυσή του από τον ηλεκτρολύτη και η οποία έχει μελετηθεί περισσότερο είναι αυτή που συμβαίνει κατά τη διάρκεια της ανοδίωσης του αλουμινίου εξαιτίας της τεχνολογικής της σημασίας.

Η περίπλοκη αυτή δράση ερευνάται εξαιτίας της ιδιαίτερης σημασίας της στο μηχανισμό ανάπτυξης των ανοδικών επιστρωμάτων του Al [4]. Εντούτοις σύγχρονα ερευνητικά ευρήματα υποδεικνύουν όμως ότι η θεωρούμενη διάλυση του οξειδίου στην πραγματικότητα πιθανότατα δεν είναι χημική ή ηλεκτροχημική διάλυση αλλά η φαινομενικά διάλυση είναι συνδυασμός στην πραγματικότητα συνδυασμός άλλων φυσικοχημικών δράσεων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΑΝΟΔΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ

3.1. Εισαγωγή

Η ανοδίωση, όπως έχει προαναφερθεί, είναι μια ηλεκτροχημική διεργασία που οδηγεί στην ανάπτυξη ενός φιλμ οξειδίου πάνω σε ορισμένα μέταλλα (αλουμίνιο, νιόβιο, ταντάλιο, τιτάνιο, βολφράμιο, ζirkόνιο κλπ). Για καθένα από αυτά τα μέταλλα υπάρχουν συνθήκες που ευνοούν το σχηματισμό ενός λεπτού, συμπαγούς οξειδίου τύπου φράγματος (barrier type oxide layer) με ομοιόμορφο πάχος. Το πάχος αυτού του στρώματος και οι ιδιότητές του ποικίλουν ανάλογα με το μέταλλο και τις συνθήκες ανοδίωσης. Τα ανοδικά φιλμ αλουμινίου, ταντάλιου νωρίτερα και του νιόβιου σχετικά πρόσφατα απέκτησαν ιδιαίτερη εμπορική και τεχνολογική σημασία ως διηλεκτρικοί πυκνωτές. Το αλουμίνιο είναι μοναδικό μεταξύ αυτών των μετάλλων καθώς η ανοδίωσή του καθώς και κραμάτων του σε ορισμένους όξινους ηλεκτρολύτες παράγει μια επικάλυψη οξειδίου που περιέχει νανοπόρους ή μεσοπόρους σε μεγάλη επιφανειακή πυκνότητα. Η επικάλυψη αυτή βρίσκει ποικίλες και σημαντικές εφαρμογές συμπεριλαμβανομένων της αρχιτεκτονικής διακόσμησης, της προστασίας από τη διάβρωση και της ηλεκτρικής μόνωσης [10] καθώς και πολλών άλλων όπως αναφέρθηκε στα προηγούμενα.

Στο κελί ηλεκτρόλυσης το δοκίμιο του μετάλλου συνδέεται με το θετικό πόλο πηγής ηλεκτρικού ρεύματος και έτσι καθίσταται άνοδος. Η κάθοδος – που είναι ηλεκτρικός αγωγός αδρανής στο λουτρό – συνδέεται με τον αρνητικό πόλο. Όταν κλείσει το κύκλωμα, ηλεκτρόνια αποσύρονται από το μέταλλο επιτρέποντας στα ιόντα να αντιδράσουν στη μεταλλική επιφάνεια άμεσα ή έμμεσα με το νερό οπότε και σχηματίζεται ένα στρώμα οξειδίου πάνω στο μέταλλο. Τα ηλεκτρόνια επιστρέφουν δια μέσου του εξωτερικού ηλεκτρικού κυκλώματος στην κάθοδο όπου αντιδρούν με τα υδρογονοκατιόντα στη διεπιφάνεια καθόδου/λουτρού προς αέριο υδρογόνο [10].

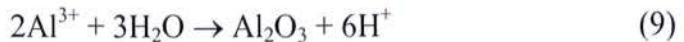
3.2. Ηλεκτροχημεία της ανοδικής οξειδωσης του αλουμινίου – ανάπτυξη ανοδικού φιλμ

3.2.1. Γενικά

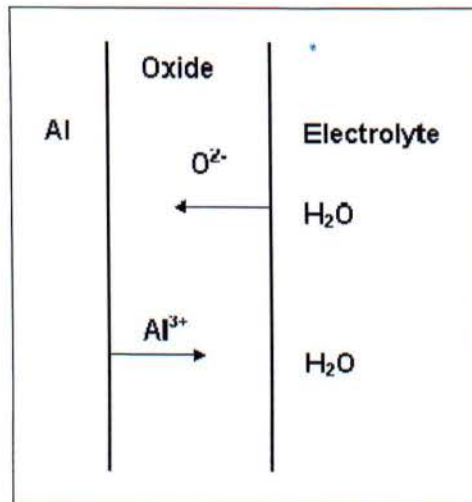
Η διαδικασία της ιοντικής αγωγής κατά το σχηματισμό οξειδίου του αλουμινίου όταν το μέταλλο ανοδιώνεται περιγράφεται ως εξής (Σχ. 3): Ανιόντα οξυγόνου κινούνται προς τα μέσα για να αντιδράσουν με το αλουμίνιο στη διεπιφάνεια μετάλλου/οξειδίου προς σχηματισμό οξειδίου σύμφωνα με τη δράση



Τα κατιόντα αλουμινίου κινούνται από το μέταλλο προς τα έξω για να αντιδράσουν (άμεσα ή έμμεσα) με το νερό στη διεπιφάνεια οξειδίου/ηλεκτρολύτη ώστε να σχηματιστεί οξείδιο στην επιφάνεια αυτή



Στην περίπτωση αποβολής και διαλύτωσης των Al^{3+} στον ηλεκτρολύτη, που συναντάται κατά το σχηματισμό πορώδους φιλμ, η ολική ανοδική αντίδραση που αφορά το αλουμίνιο που οξειδώνεται και μετά από ιοντική μετανάστευση αποβάλλεται στον ηλεκτρολύτη είναι



Σχήμα 3. Απλοποιημένο διάγραμμα μεταφοράς ιόντων διαμέσου του σχηματιζόμενου φιλμ οξειδίου.

Στην κάθοδο λαμβάνει χώρα αναγωγή των υδρογονοκατιόντων προς αέριο υδρογόνο



Νέα ποσότητα οξειδίου εναποτίθεται και στις δυο διεπιφάνειες του ήδη παραχθέντος οξειδίου στην περίπτωση μη πορώδους οξειδίου τύπου φράγματος [10].

3.2.2. Δομή και φύση του σχηματιζόμενου οξειδίου Al_2O_3 κατά την ανοδική οξειδωση του αλουμινίου

Η δομή του σχηματιζόμενου οξειδίου εξαρτάται από τη διαλυτότητά του στον χρησιμοποιούμενο ηλεκτρολύτη:

- Αν το οξείδιο σχηματίζεται σε ηλεκτρολύτη που δεν το διαλύει ή το διαλύει ελάχιστα (όπως συμβαίνει στα λουτρά του βορικού και του κιτρικού οξέος), τότε το στρώμα του οξειδίου αυξάνεται μέχρι το σημείο όπου η αντίσταση του οξειδίου θα διακόψει τη διέλευση του ρεύματος. Το σχηματιζόμενο στρώμα του οξειδίου είναι εξαιρετικά λεπτό (0.1 – 1 μm), μη πορώδες και μη αγωγίμο. Παρουσιάζει υψηλή διηλεκτρική σταθερά και γι' αυτό τέτοια οξείδια βρίσκουν εφαρμογή στην ηλεκτρονική βιομηχανία ως διηλεκτρικά υλικά ηλεκτρολυτικών πυκνωτών. Για το σχηματισμό των οξειδίων αυτών απαιτείται υψηλή τάση (100 – 1500 V) [11].
- Όταν το οξείδιο που σχηματίζεται στην άνοδο είναι λίγο διαλυτό στον ηλεκτρολύτη (π.χ. σε λουτρά θειικού, χρωμικού, φωσφορικού και οξαλικού οξέος) παράγεται ένα πορώδες στρώμα στην επιφάνεια του μετάλλου. Αυτό συμβαίνει επειδή το οξείδιο που σχηματίζεται συγχρόνως διαλύεται. Τα ανοδικά αυτά επιστρώματα αποτελούνται ουσιαστικά από δυο διαφορετικά στρώματα οξειδίου. Το πρώτο στρώμα μικρού πάχους βρίσκεται σε άμεση επαφή με το μέταλλο, είναι ελάχιστα πορώδες κι έχει υψηλή διηλεκτρική σταθερά. Πάνω σε αυτό το στρώμα αναπτύσσεται το κύριο στρώμα του πορώδους οξειδίου [11]. Κατά τη διάρκεια της ανοδικής οξειδωσης οι πόροι συμπληρώνονται με ηλεκτρολύτη που διαλύει το οξείδιο των τοιχωμάτων των πόρων. Όσο το πάχος του οξειδίου αυξάνεται τόσο ο ρυθμός αύξησης της μάζας του ελαττώνεται μέχρι που ο ρυθμός σχηματισμού του οξειδίου εξισώνεται με το ρυθμό διάλυσής του. Στο σημείο αυτό επιτυγχάνεται οριακό πάχος του ανοδικού οξειδίου στις συγκεκριμένες συνθήκες, συγκέντρωση ηλεκτρολύτη στο λουτρό, πυκνότητα ρεύματος και θερμοκρασία [12]. Η δομή και το πάχος

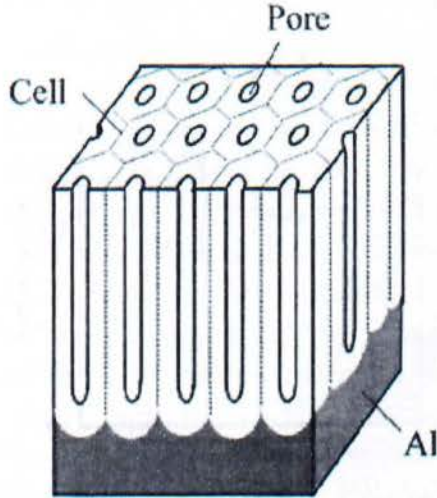
του οξειδίου ελέγχονται από τις συνθήκες της ανοδικής οξειδωσης. Αύξηση της πυκνότητας του λουτρού και της θερμοκρασίας του λουτρού συνεπάγεται αύξηση του ρυθμού διάλυσης του οξειδίου. Αντίθετα όσο αυξάνεται η πυκνότητα ρεύματος τόσο αυξάνεται ο ρυθμός σχηματισμού του οξειδίου [11].

Τονίζεται ότι τελευταία ερευνητικά ευρήματα πιστοποιούν ότι κατά την ανάπτυξη του πορώδους φιλμ η διάλυση των τοιχωμάτων των πόρων είναι μια καθαρή χημική αργή δράση ενώ στο βάθος των πόρων η θεωρούμενη ως υποβοηθούμενη από το ηλεκτρικό πεδίο ταχεία διάλυση σε τελική ανάλυση δεν είναι ούτε χημική ούτε ηλεκτροχημική διάλυση. Αυτή αποτελεί το ισοδύναμο άλλων δράσεων, όπως ιοντικής μετανάστευσης κατιόντων, διαλύτωσης τους στο λουτρό, ανασχηματισμό της πρωτεύουσας δομής του οξειδίου και ανακρυστάλλωση και πύκνωση του οξειδίου προς το διεπιφάνεια στρώματος φράγματος/ηλεκτρολύτη.

Σε κάθε περίπτωση η τελική δομή του σχηματιζόμενου οξειδίου εξαρτάται και από τη διαδικασία που ακολουθεί την ανοδική οξειδωση. Για παράδειγμα, ένα πορώδες στρώμα οξειδίου από ανοδική οξειδωση σε λουτρό θεικού οξέος με τη διαδικασία του σφραγίσματος των πόρων (sealing) γίνεται μη πορώδες [11].

Τα μη πορώδη φιλμ έχουν κυτταρική δομή και σε κατάλληλες συνθήκες (όπως ανοδίωση μεγάλης διάρκειας σε ένυδρους ηλεκτρολύτες, υψηλές θερμοκρασίες κλπ) μετατρέπονται πολύ αργά σε πορώδη [13]. Τα πορώδη φιλμ συνήθως θεωρείται ότι είναι άνυδρα (παρόλο που η παρουσία ενυδατωμένου Al_2O_3 έχει επίσης αναφερθεί) και άμορφα που περιέχουν όμως σε κάποια έκταση κρυσταλλικό $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ή $\gamma'\text{-Al}_2\text{O}_3$ η πυρήνες αυτών των κρυσταλλικών μορφών [12,13]. Επίσης έχει προταθεί ότι αυτά τα οξείδια είναι ναοκρυσταλλικής φύσης. Μία ποσότητα από ιόντα ηλεκτρολύτη είναι πάντα ενσωματωμένη μέσα στο συμπαγές μεσοκυτταρικό υλικό των πορωδών φιλμ [14]. Η ποσότητα και το βάθος μέσα στο συμπαγές οξείδιο των φιλμ όπου παρατηρήθηκε η μέγιστη συγκέντρωση ανιόντων εξαρτάται από τον τύπο του ανιόντος [15].

Η δομή αυτών των οξειδίων γενικά χαρακτηρίζεται από μια πυκνή διάταξη κολονοειδών εξαγωνικών κυττάρων όπου το καθένα κύτταρο περιέχει έναν κεντρικό διαμήκη πόρο, σχεδόν κυλινδρικό, κάθετο προς την επιφάνεια του υποστρώματος Al που χωρίζεται από αυτό με ένα λεπτό φιλμ τύπου φράγματος με πάχος ανά V επιβαλλόμενης τάσης πάντα $< 14 \text{ \AA V}^{-1}$ που αποτυπώνεται πάνω στην μεταλλική επιφάνεια σαν μια πυκνή διάταξη ημισφαιρικών κοιλιοτήτων [16]. Η χαρακτηριστική αυτή δομή παριστάνεται σχεδιαγραμματικά στο Σχ. 4.



Σχήμα 4. Ιδανική δομή πορώδους ανοδικού οξειδίου του αλουμινίου [2].

Όταν αυξάνεται η τάση ανοδίωσης το εύρος των κυττάρων αυξάνεται και έτσι η συγκέντρωση κυττάρων και πόρων (αριθμός κυττάρων ή πόρων ανά cm^2 γεωμετρικής επιφάνειας ανοδιωμένου μετάλλου Al) μικραίνει. Σε γενικές γραμμές όμως η επιφανειακή συγκέντρωση των πόρων (n) είναι της τάξης του 10^{10} cm^{-2} [13, 16]. Η διάμετρος των πόρων στην βάση τους μεταβάλλεται από μερικές δεκάδες έως μερικές εκατοντάδες \AA και εξαρτάται κυρίως από τον τύπο του ηλεκτρολύτη, γεγονός το οποίο υποδεικνύει τη σημασία του ανιόντος του ηλεκτρολύτη [5,17]. Το πραγματικό σχήμα του πόρου εξαρτάται από τις συνθήκες προετοιμασίας των προς ανοδίωση δοκιμίων και τις συνθήκες ανοδίωσης και είναι συνήθως κυλινδρικό, κόλουρου κώνου ή σάλπιγγας [18,19].

Η δομή των πορωδών ανοδικών φιλμ οξειδίου του αλουμινίου είναι αποτέλεσμα της συνεχούς δημιουργίας του οξειδίου ως στρώμα φράγματος στην κατεύθυνση του υποστρώματος Al και της συνεχούς διάλυσης του στρώματος φράγματος στη βάση των πόρων όπου οι ταχύτητες μετακίνησης των διεπιφανειών Al/Al₂O₃ (στρώμα φράγματος) και Al₂O₃ (στρώμα φράγματος)/ηλεκτρολύτη εξισώνονται. Αποτέλεσμα του τελευταίου είναι ότι το πάχος του στρώματος φράγματος και των τοιχωμάτων των πόρων καθώς και η διάμετρος των πόρων στη βάση τους αποκτούν κατά μέσο όρο σταθερές τιμές κατά την διάρκεια της ανοδίωσης και έτσι εμφανίζεται ένα πορώδες οξείδιο κυτταρικής δομής πυκνής διάταξης όπου ο κάθε πόρος περιβάλλεται από κολονοειδές

κυλινδρικό τοίχωμα οξειδίου κάθετο στην επιφάνεια του Al. Κατ' αυτόν τον τρόπο δημιουργείται η χαρακτηριστική δομή του πορώδους φιλμ.

Είναι γενικά αποδεκτό [12-15] ότι μέσω του μηχανισμού σχηματισμού του οξειδίου και ανάπτυξης του φιλμ (στρώμα φράγματος – barrier layer + πορώδες στρώμα – porous layer) ανιόντα του ηλεκτρολύτη ενσωματώνονται πάντοτε στο στρώμα φράγματος και επομένως και στα τοιχώματα των πόρων. Αυτά καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό και τη φύση/σύσταση του οξειδίου κατά μήκος της τομής των τοιχωμάτων και κατά μήκος της επιφάνειας των πόρων και επομένως και ιδιότητες όπως η χημική δραστηριότητα, η καταλυτική δραστηριότητα κλπ.

Κατανομή των ανιόντων κατά μήκος της τομής του στρώματος φράγματος τύπου καμπάνας [15] και ποιοτικά παρόμοια παραβολική κατανομή επαληθεύτηκαν για πλυμένα και στεγνωμένα δοκίμια μετά την ανοδίωση [20]. Όμως κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης του φιλμ η πραγματική κατανομή των ανιόντων είναι μονοτονική. Τα ανιόντα εισέρχονται στο στρώμα φράγματος μέσω κατάλληλων μικρορωγμών με πλάτος συγκρίσιμο με μοριακά μεγέθη και η τοπική τους συγκέντρωση μειώνεται από την επιφάνεια της βάσης των πόρων προς την κατεύθυνση του μετάλλου [21].

Μετά την ολοκλήρωση της ανοδίωσης τα δοκίμια πάντοτε πλένονται και εξουδετερώνονται ώστε να απομακρυνθούν τα προσροφημένα μόρια ή ανιόντα του όξινου ηλεκτρολύτη που μπορούν να προσβάλλουν μέρος του παραχθέντος οξειδίου [18]. Η επαφή του οξειδίου με το νερό κατά την έκπλυση συμβαίνει μόνο από την επιφάνεια προς τα εσωτερικά στρώματα, ενώ συγχρόνως οι ρωγμές στενεύουν κατά μήκος αυτής της διεύθυνσης. Η απομάκρυνση των ανιόντων του ηλεκτρολύτη είναι λιγότερο αποτελεσματική στα μέσα στρώματα και για τις πιο εσωτερικές ρωγμές. Υπάρχει κάποιο βάθος μέχρι το οποίο είναι δυνατή η απομάκρυνση ανιόντων. Έτσι η τοπική συγκέντρωση ανιόντων ηλεκτρολύτη πρέπει να αυξάνεται μέχρις ενός βάθους στο στρώμα φράγματος στο οποίο η πρόσβαση του νερού και η απομάκρυνση των ανιόντων είναι εφικτή κι έπειτα μειώνεται προς την διεπιφάνεια μετάλλου/οξειδίου [20].

3.2.3. Λουτρά που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία

3.2.3.1. Η ανοδική οξείδωση σε λουτρά θειϊκού οξέος [11]

Η ανοδική οξείδωση σε λουτρά θειϊκού οξέος είναι η συνηθέστερη περίπτωση βιομηχανικής ανοδίωσης και παράγει στρώματα οξειδίων με πολύ καλές αντιδιαβρωτικές ιδιότητες και καλή αντοχή σε τριβή. Σε σύγκριση με άλλα λουτρά, η ανοδική οξείδωση σε λουτρό θειϊκού οξέος είναι εύκολη και φθηνή.

Το λουτρό της ανοδικής οξειδωσης είναι διάλυμα θειϊκού οξέος 10 - 23% κ.β. θερμοκρασίας 16 – 25 °C. Η χρησιμοποιούμενη πυκνότητα ρεύματος είναι συνήθως 1 – 1.5 A/dm² αλλά μπορεί να φθάσει και τα 2.5 A/dm². Η απαιτούμενη τάση κυμαίνεται από 10 μέχρι 25 V. Ο χρόνος της ανοδικής οξειδωσης είναι συνήθως 20 – 40 min ανάλογα με το επιθυμητό πάχος οξειδίου. Το πάχος του φιλμ κατά την ανοδική οξειδωση με λουτρά θειϊκού οξέος φτάνει μέχρι τα 22 – 25 μm. Μεγαλύτερα πάχη μπορούν να επιτευχθούν με τη λεγόμενη σκληρή ανοδίωση που πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες μικρότερες από 16 °C. Η ποιότητα του παραγόμενου στρώματος ανοδικού οξειδίου επηρεάζεται από τη συγκέντρωση του θειϊκού οξέος, τη θερμοκρασία του λουτρού, την ανάδευση του λουτρού, την πυκνότητα του ρεύματος, το είδος του κράματος που πρόκειται να ανοδιωθεί και από την παρουσία ξένων ουσιών (πρόσθετων).

- Η συγκέντρωση του θειϊκού οξέος καθορίζει την αγωγιμότητα του διαλύματος. Σύμφωνα με τη γενική αρχή των ηλεκτρολύσεων η εργασία στην περιοχή της μέγιστης αγωγιμότητας μειώνει σημαντικά τις απώλειες σε ηλεκτρική ενέργεια. Η μέγιστη αγωγιμότητα επιτυγχάνεται σε περιεκτικότητα 29% κ.β. σε θειϊκό οξύ. Όμως μαζί με την αγωγιμότητα αυξάνει και η διαλυτότητα του σχηματιζόμενου οξειδίου στο λουτρό με αποτέλεσμα την αύξηση του πορώδους του ανοδικού επιστρώματος. Γι' αυτό προτιμάται η διεξαγωγή της ανοδικής οξειδωσης σε περιεκτικότητες θειϊκού οξέος 15 – 20% κ.β.
- Η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει τη διαλυτότητα του οξειδίου στο λουτρό. Επιπλέον αυξάνοντας τη θερμοκρασία για σταθερή περιεκτικότητα σε θειϊκό οξύ μειώνεται η απαιτούμενη τάση για την επίτευξη ορισμένης πυκνότητας ρεύματος. Ακόμη, έχει αποδειχθεί ότι η αύξηση της θερμοκρασίας συνεπάγεται αύξηση του πορώδους. Κατά την ανοδική οξειδωση το λουτρό θερμαίνεται (φαινόμενο joule) και απαιτείται η ψύξη του.
- Η ανάδευση του λουτρού έχει άμεση σχέση με την παραγόμενη θερμότητα κατά τη διεργασία. Αν δεν υπάρχει ανάδευση τότε σε μεγάλα αντικείμενα είναι πιθανή η υπερθέρμανσή τους σε ορισμένες περιοχές οπότε προκύπτουν καψίματα (burning). Σημειώνεται ότι το περίπλοκο φαινόμενο του καψίματος οφείλεται και σε συνδυασμένη δράση πολλών άλλων παραγόντων. Η ανάδευση επιδρά στο πορώδες και συνήθως αυξάνει την κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας επειδή κυρίως μειώνεται η πραγματική θερμοκρασία ανοδικής οξειδωσης.

- Η αύξηση της πυκνότητας ρεύματος αυξάνει το ρυθμό σχηματισμού του οξειδίου. Το παραγόμενο οξείδιο έχει μικρότερο πορώδες κι αυξημένη σκληρότητα. Η απαιτούμενη χρονική διάρκεια για την παραγωγή ορισμένου πάχους μειώνεται και η αποδοτικότητα της εγκατάστασης ανοδίωσης αυξάνεται. Όμως η αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος οδηγεί σε αύξηση της παραγόμενης θερμότητας, γεγονός που επιβαρύνει την εγκατάσταση ψύξης του λουτρού. Αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος για σταθερή θερμοκρασία και σύσταση λουτρού απαιτεί αύξηση της επιβαλλόμενης τάσης και μπορεί να οδηγήσει σε μείωση της στιλπνότητας. Είναι αξιοσημείωτο ότι η διατήρηση σταθερής πυκνότητας ρεύματος απαιτεί την σταδιακή αύξηση της τάσης εξαιτίας της αυξανόμενης ιοντικής ηλεκτρικής αντίστασης του σχηματιζόμενου οξειδίου.
- Η παρουσία ξένων ουσιών που μπορεί να προέρχονται από το θειϊκό οξύ, το νερό ή το κράμα που ανοδιώνεται επηρεάζει την ποιότητα του ανοδικού οξειδίου. Ο σίδηρος επιδρά στην ανακλαστικότητα των ανοδιωμένων αντικειμένων όταν υπερβαίνει τα 200 ppm. Γενικά η περιεκτικότητά του στο λουτρό δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 500 ppm. Τα νιτρικά ιόντα και ο ψευδάργυρος δεν πρέπει να ξεπερνούν τα 30 και 500 ppm αντίστοιχα. Τα χλωρίοντα είναι μια συνηθισμένη ξένη ουσία στα λουτρά ανοδικής οξείδωσης και προέρχονται από τη χλωρίωση του νερού. Σε περιεκτικότητες μεγαλύτερες από 0.200 g / l μπορεί να προκληθούν στίγματα στην ανοδιωμένη επιφάνεια. Επίσης αλουμινιόντα υπάρχουν πάντα στα λουτρά ανοδικής οξείδωσης και προέρχονται από τη διάλυση του οξειδίου. Η παρουσία μικρών ποσοτήτων έχει ευεργετική επίδραση στη λαμπρότητα των ανοδιωμένων επιφανειών. Σε μεγαλύτερες όμως συγκεντρώσεις μειώνει την αγωγιμότητα του διαλύματος.

Τα παραγόμενα στρώματα ανοδικών οξειδίων στα λουτρά θειϊκού οξέος, όπως ήδη αναφέρθηκε, είναι πορώδη. Το πορώδες των οξειδίων διευκολύνει τη βαφή τους αλλά μειώνει την αντοχή σε διάβρωση. Για το λόγο αυτό τα οξείδια πρέπει στη συνέχεια να υποστούν τη διαδικασία του σφραγίσματος για το κλείσιμο των πόρων. Εφόσον απαιτείται βαφή των οξειδίων αυτή προηγείται του σφραγίσματος των πόρων.

Η σκληρή ανοδίωση είναι ο σχηματισμός στρώματος ανοδικού οξειδίου σε συνθήκες τέτοιες ώστε να έχουν λιγότερο πορώδες και μεγαλύτερη σκληρότητα και πάχος. Οι συνθήκες αυτές είναι σχετικά αραιά διαλύματα (5 – 10% θειϊκό οξύ), χαμηλές θερμοκρασίες (0 – 15 °C), και υψηλές πυκνότητες ρεύματος (2.2 – 2.5 A/dm²). Τα πάχη της σκληρής ανοδίωσης μπορούν να φθάσουν και τα 150 μm.

Υπάρχουν διάφορες παραλλαγές των λουτρών θειϊκού οξέος για την παραγωγή ανοδικών οξειδίων με διάφορα ειδικά χαρακτηριστικά. Για παράδειγμα η προσθήκη γλυκερίνης στο λουτρό σε ποσοστά 5 – 25% οδηγεί στην παραγωγή στρωμάτων ανοδικού οξειδίου με μεγάλη ανακλαστικότητα. Επίσης προσθήκη νιτρικού οξέος σε ποσοστά 10% περίπου επιτρέπουν υψηλότερες πυκνότητες ρεύματος και τη λήψη παχύτερων επιστρωμάτων.

3.2.3.2. Η ανοδική οξείδωση σε λουτρά χρωμικού οξέος [11]

Η ανοδική οξείδωση σε λουτρά χρωμικού οξέος δίνει στρώματα οξειδίων μικρού πάχους αλλά με ανθεκτικότητα στη διάβρωση και στην τριβή. Η σκληρότητά τους είναι επίσης μεγάλη. Η μέθοδος αυτή έχει το πλεονέκτημα ότι δεν αφήνει διαβρωτικά κατάλοιπα στις κοιλότητες του αντικειμένου κι ακόμη το χαρακτηριστικό χρώμα του διαλύματος χρησιμεύει στον έλεγχο ύπαρξης ρωγμών στα ανοδιωμένα αντικείμενα.

Το ανοδικό οξείδιο που παράγεται σε λουτρό χρωμικού οξέος δεν χρειάζεται σφράγιση. Μπορεί να δεχθεί βέβαια κάποιες προσμίξεις για χρωματισμό εάν η επιφάνεια χρειάζεται βαφή. Η τεχνική αυτή βρίσκει εφαρμογή στη βιομηχανία αεροπλάνων.

Οι παράμετροι που επηρεάζουν την ανοδίωση σε λουτρά θειϊκού οξέος είναι οι ίδιοι και στην ανοδίωση με χρωμικό οξύ. Διαφορές παρουσιάζονται στην επίδραση των ξένων ουσιών. Το διάλυμα χρωμικού οξέος είναι ευαίσθητο στην παρουσία χλωριόντων που δεν πρέπει να υπερβαίνουν τα 0.05 g/l. Τα θειϊκά άλατα αυξάνουν την κατανάλωση χρωμικού οξέος και προσδίδουν χαρακτηριστική χρωματική ιδιότητα. Σε συγκεντρώσεις μέχρι 0.1 g/l τα σχηματιζόμενα οξείδια είναι αμυδρά αδιαφανή. Από 0.1 – 0.3 g/l τα επιστρώματα οξειδίου είναι αδιαφανή ενώ από 0.3 g/l και πάνω γίνονται διαφανή. Επίσης το διαλυόμενο στο λουτρό αλουμίνιο θα πρέπει να βρίσκεται σε περιεκτικότητες 10 – 20% κ.β. Η ανοδική οξείδωση του Al σε χρωμικά λουτρά τείνει να καταργηθεί εξαιτίας των περιβαλλοντικών περιορισμών στη χρήση χρωμικών ουσιών. Αυτή υποκαθίσταται καλά, π.χ. στην αεροπορική βιομηχανία, μεταξύ άλλων και με μικτά θειϊκά – ταρταρικά διαλύματα.

3.2.3.3. Η ανοδική οξείδωση σε λουτρά οξαλικού οξέος [11]

Η ανοδική οξείδωση σε λουτρά οξαλικού οξέος ήταν από τις παλαιότερες μεθόδους ανοδικής οξείδωσης αλλά εκτοπίστηκε από την ανοδίωση με θειϊκό οξύ για λόγους κόστους. Σήμερα, χρησιμοποιείται όπου απαιτούνται σκληρά και μεγάλου πάχους επιστρώματα οξειδίων τα οποία επιτυγχάνονται στα λουτρά οξαλικού οξέος χωρίς να απαιτούνται χαμηλές θερμοκρασίες, δηλαδή σκληρή ανοδίωση. Τα παραγόμενα

οξειδία έχουν τη δυνατότητα να βαφούν και μάλιστα σε σύγκριση με αυτά που λαμβάνονται από λουτρό θειϊκού οξέος έχουν μεγαλύτερη λαμπρότητα κι αντοχή στο χρόνο.

Το λουτρό της ανοδικής οξειδωσης είναι διάλυμα οξαλικού οξέος 3 – 10%. Η θερμοκρασία μπορεί να κυμανθεί σ' ένα εύρος τιμών 18 – 60 °C και η πυκνότητα του ρεύματος είναι 0.5 – 1.5 A/dm². Η χρονική διάρκεια της ανοδίωσης είναι 10 – 240 min. Η συνηθέστερη περίπτωση είναι διάλυμα 5% οξαλικού οξέος θερμοκρασίας 24 °C. Με πυκνότητα ρεύματος 1.5 A/dm² για χρόνο ηλεκτρόλυσης 10 min σχηματίζεται οξείδιο πάχους ≈ 5 μm ενώ σε 60 min πάχος γύρω στα 35 μm.

Το λουτρό πρέπει να ελέγχεται καθημερινά ως προς το pH η τιμή του οποίου θα πρέπει να είναι 0.75 - 0.8. Αν είναι μεγαλύτερη πρέπει να προστεθεί οξύ μέχρι το pH να φτάσει τα απαιτούμενα όρια. Επίσης, η περιεκτικότητα σε αλουμινιόντα πρέπει να είναι μικρότερη από 20 g/l. Σε μεγαλύτερες τιμές πρέπει να γίνει αναγέννηση του λουτρού.

Η ανοδίωση σε λουτρό οξαλικού οξέος είναι ευαίσθητη στην ύπαρξη χλωριόντων. Η περιεκτικότητα αυτών στο λουτρό πρέπει να είναι 0.02 – 0.04 g/l, ενώ σε τιμές μεγαλύτερες υπάρχει ο κίνδυνος διάβρωσης των προς ανοδίωση αντικειμένων.

Τα σχηματιζόμενα επιστρώματα οξειδίων ανάλογα με το χρησιμοποιούμενο κράμα και τις συνθήκες ανοδίωσης μπορεί να έχουν ένα ελαφρύ ή πιο έντονο κίτρινο χρωματισμό.

Μια παραλλαγή των λουτρών οξαλικού οξέος είναι η προσθήκη οξαλικών αλάτων. Η τεχνική αυτή οδηγεί σε οξειδία μεγάλου πάχους και μεγαλύτερου πορώδους. Λόγω της τελευταίας ιδιότητας βάφονται καλύτερα κι επιδέχονται σφράγισμα.

3.2.3.4. Η ανοδική οξειδωση σε λουτρά φωσφορικού οξέος

Η ανοδική οξειδωση του αλουμινίου και κραμάτων του σε λουτρό φωσφορικού οξέος οδηγεί σε επιστρώματα οξειδίων με μικρότερη επιφανειακή συγκέντρωση πόρων και με πόρους μεγαλύτερου μεγέθους. Έτσι, οι επιστρώσεις αυτών των οξειδίων έχουν μικρή αντοχή στη διάβρωση. Γι' αυτό αποτελούν προκαταρκτικά στάδιο σε εγκαταστάσεις επιμετάλλωσης αλουμινίου και κραμάτων του [11].

3.2.4. Το σφράγισμα των πόρων

Το σφράγισμα είναι η διαδικασία με την οποία κλείνουν οι πόροι του στρώματος του ανοδικού οξειδίου. Το σφράγισμα πραγματοποιείται με την μετατροπή του οξειδίου στον αντίστοιχο υδρίτη (Al₂O₃·H₂O) ή, με βάση νεότερα ερευνητικά αποτελέσματα, με ενυδάτωση των επιφανειών του νανοκρυσταλλικού οξειδίου με OH⁻, με χημοροφημένο και φυσικά

ροφημένο νερό. Ο υδρίτης έχει μεγαλύτερο μοριακό όγκο και οι πόροι κλείνουν χωρίς να δημιουργούνται ρωγμές ή σπασίματα στο ανοδικό στρώμα. Επίσης η ενυδάτωση της επιφάνειας των νανοκρυστάλλων του οξειδίου στα τοιχώματα των πόρων προκαλεί διόγκωση του επιφανειακού στρώματος των τοιχωμάτων τους ικανή να κλείσει τους πόρους μέχρι και πάχος οξειδίου αρκετές δεκάδες μμ που εξαρτάται από τις συνθήκες σχηματισμού του οξειδίου. Το σφράγισμα συνήθως γίνεται με νερό θερμοκρασίας κοντά στο σημείο βρασμού ή με ατμό. Το σφράγισμα μπορεί επίσης να γίνει με υδατικά διαλύματα αλάτων. Σαν άλατα που έχουν ευεργετική επίδραση στο σφράγισμα θεωρούνται τα διχρωμικά άλατα και τα άλατα νικελίου, μόνα τους ή σε συνδυασμό με άλατα κοβαλτίου [11].

Η διαδικασία του σφραγίσματος είναι απαραίτητη για την αύξηση της αντοχής σε διάβρωση και την καλύτερευση της αντοχής της βαφής στο φως και το χρόνο. Επίσης η καταλυτική αποτελεσματικότητα των υδροθερμικά επεξεργασμένων Al_2O_3 σε καταλυτικές αντιδράσεις αφυδάτωσης είναι αρκετά υψηλότερη από αυτή των μη επεξεργασμένων ξηρών οξειδίων αλουμινίου [11, 22].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΚΙΝΗΤΙΚΑ ΠΡΟΤΥΠΑ (ΜΟΝΤΕΛΑ) ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΠΟΡΩΔΩΝ ΑΝΟΔΙΚΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ

4.1. Εισαγωγή

Σε προηγούμενες ερευνητικές εργασίες [18,19] μελετήθηκε η εφαρμογή του κινητικού προτύπου

$$A = 4^{-1} \pi [(kjt - m) / d_c] (S_g k' t)^{-1} = A_0 + A_1 t + A_2 t^2 = 4^{-1} \pi p \quad (12)$$

όπου A αδιάστατος παράγοντας, k σταθερά για την παραγωγή του οξειδίου που προκύπτει από το νόμο του Faraday, j η πυκνότητα ρεύματος, t ο χρόνος, m η μάζα του φιλμ οξειδίου, $d_c = 3.42 \text{ g cm}^{-3}$ [18] η μέση πυκνότητα του συμπαγούς οξειδίου των τοιχωμάτων των πόρων, S_g η γεωμετρική επιφάνεια των δοκιμίων Al , k' ο ρυθμός ανάπτυξης του πάχους του φιλμ, p το πορώδες (όγκος/όγκο- v/v) του φιλμ, $A_0 = nD_b^2$ (όπου n η επιφανειακή συγκέντρωση πόρων και D_b η διάμετρος των πόρων/κυττάρων στη βάση τους) και A_1 και A_2 παράμετροι που εξαρτώνται από τις συνθήκες που επικρατούν μέσα στους πόρους κατά την ανάπτυξη του οξειδίου και από τη φύση/σύσταση και δραστηριότητα του οξειδίου των τοιχωμάτων των πόρων.

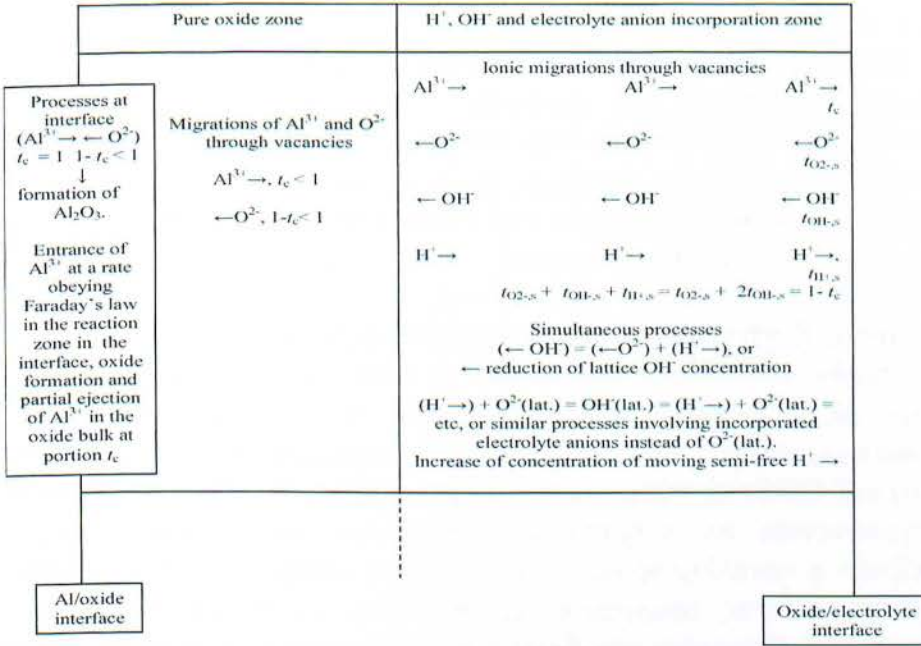
Το παραπάνω κινητικό πρότυπο περιγράφει την ανάπτυξη των πορωδών ανοδικών οξειδίων του Al σε θειικά και οξαλικά λουτρά. Στα μεν θειικά λουτρά το μοντέλο αυτό εφαρμόζεται ανεξαρτήτως του πραγματικού σχήματος των πόρων με μεγάλη ακρίβεια για το στάδιο σταθερής ανάπτυξης [23,24] αλλά για τα οξαλικά προέκυψε η ανάγκη για μια βελτίωση του κινητικού αυτού προτύπου.

Επίσης σε άλλη εργασία που αποσκοπούσε στη σύγκριση της χρονοποτενσιομετρικής και ολικής κινητικής απόκρισης της ανάπτυξης των φιλμ ανοδικού οξειδίου του αλουμινίου [25] διαπιστώθηκε ότι οι κινητικές παράμετροι καθώς και η νανοδομή του φιλμ οξειδίου είναι γενικά κοντινές στα θειικά και οξαλικά λουτρά. Όμως εμφανίζονται και διαφορές όπως είναι η υψηλότερη ένταση πεδίου κατά μήκος του στρώματος φράγματος και ο χαμηλότερος ρυθμός διάλυσης των τοιχωμάτων των πόρων στα οξαλικά λουτρά. Αυτά αποδίδονται στη μικρότερη σταθερά διάστασης του οξαλικού οξέος και στο διαφορετικό είδος, στο μικρότερο βάθος διείσδυσης και στη μικρότερη ποσότητα ενσωματωμένων ανιόντων στην περίπτωση των οξαλικών λουτρών.

4.2. Ανάπτυξη ενός ολιστικού κινητικού μοντέλου που προσδιορίζει τους αριθμούς μεταφοράς των κατιόντων Al^{3+} και ανιόντων O^{2-} στο στρώμα φράγματος [26]

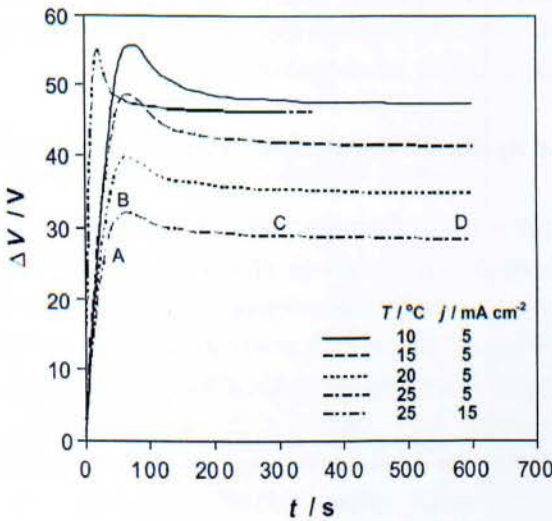
Το κινητικό πρότυπο που αναπτύσσεται παρακάτω, δεν απαιτεί πειραματικό προσδιορισμό διαφόρων δομικών παραμέτρων όπως η διάμετρος στη βάση των πόρων, D_b , το εύρος των κυττάρων, D_c , η σταθερά του ρυθμού ανάπτυξης του πάχους του οξειδίου, k' , και η πυκνότητα του συμπαγούς οξειδίου των τοιχωμάτων των πόρων, d_c . Παράλληλα, το κινητικό αυτό μοντέλο δεν υιοθετεί εκ των προτέρων κάποιο άλλο συγκεκριμένο μοντέλο από αυτά που συναντώνται στη βιβλιογραφία για το μηχανισμό της ανάπτυξης του πορώδους στρώματος. Για ευκολία και χωρίς να βλάπτεται η γενικότητα γίνεται η παραδοχή ότι η επιφανειακή πυκνότητα των πόρων/κυττάρων, n , και η μέση διάμετρος των πόρων στη βάση τους, D_b , παραμένουν σταθερές στη μόνιμη κατάσταση.

Μέσα στο στρώμα φράγματος ξεχωρίζουν δύο επιμέρους στρώματα. Το πρώτο συνορεύει με το μέταλλο και στο οποίο κάτω από την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου υψηλής έντασης ($\approx 1 \text{ V nm}^{-1}$) μεταναστεύουν σχεδόν αποκλειστικά O^{2-} και Al^{3+} . Το δεύτερο είναι το εξωτερικό στρώμα στο οποίο εκτός από τα O^{2-} και Al^{3+} μεταναστεύουν συγχρόνως και OH^- και H^+ ενώ παράλληλα ενσωματώνονται ανιόντα ηλεκτρολύτη, Σχ. 5.



Σχήμα 5. Ιοντικές μεταναστεύσεις μέσα στο στρώμα φράγματος [29].

Ο κοινά αποδεκτός (γεωμετρικός) μηχανισμός της ανάπτυξης της πορώδους δομής σε σχέση με τις χρονοποτενσιομετρικές καμπύλες τάσης ανοδίωσης ΔV (ή του ανοδικού δυναμικού) ως προς τον χρόνο t προβλέπει τα υποστάδια 0A και AB του πρώτου μεταβατικού σταδίου 0B, το δεύτερο μεταβατικό στάδιο BC και το στάδιο σταθερής κατάστασης CD [27].



Σχήμα 6. Διαγράμματα τάσης ανοδικής οξείδωσης, ΔV , ως προς το χρόνο, t , για $C_{ηλεκτρολύτη} = 0,5\ M$ και διάφορες θερμοκρασίες, T , και πυκνότητες ρεύματος, j , [28].

Στο στάδιο 0B η ΔV αυξάνεται απότομα, αρχικά σχεδόν γραμμικά, και με κλίση που μειώνεται σταδιακά με αυξανόμενο ρυθμό. Αυτό αντιστοιχεί στη μεταβατική κατάσταση της ανάπτυξης του αρχικού επίπεδου στρώματος φράγματος. Στην τελευταία περιοχή του σταδίου αυτού, δηλαδή στην περιοχή AB (μεταξύ των $\approx 2/3$ της διάρκειάς του και μέχρι τη λήξη του) εμφανίζονται οι πυρήνες των πόρων. Η διάρκεια του σταδίου 0B μειώνεται σημαντικά με την αύξηση της πυκνότητας ρεύματος j και ελαφρώς με την αύξηση της θερμοκρασίας T . Η τελική μέγιστη τιμή της ΔV μειώνεται έντονα με τη θερμοκρασία, T , και αυξάνεται με την πυκνότητα ρεύματος, j .

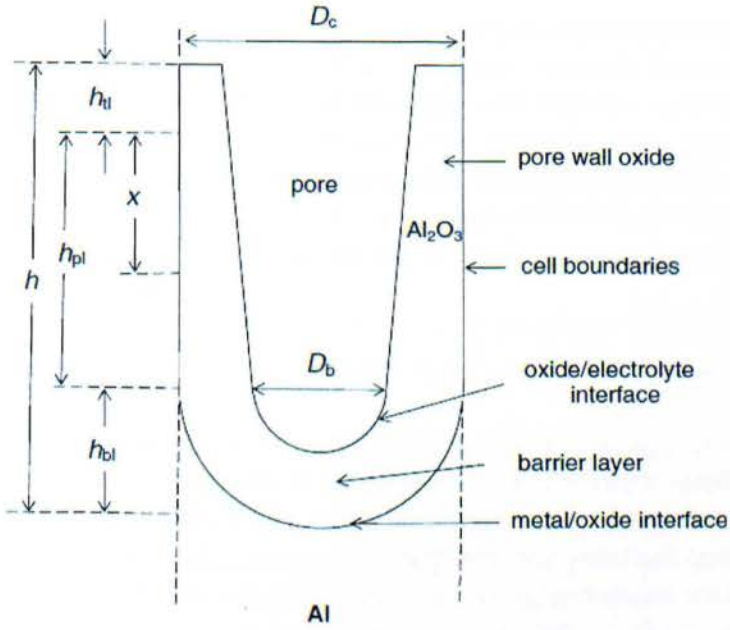
Το στάδιο BC χαρακτηρίζεται από μείωση της ΔV μέσα σ' ένα χρονικό διάστημα τάξης μεγέθους ≈ 1 min. Κατά τη διάρκεια του σταδίου BC αναπτύσσονται θύλακες που μετεξελίσσονται σε διαμήκεις πόρους (όμοιους με κανάλια) που καλύπτουν σταδιακά όλη την επιφάνεια του Al, τα κύτταρα/πόροι αυτοοργανώνονται σε πληρέστερα οργανωμένη γεωμετρική διάταξη και σχηματίζεται ο κατάλληλος και σχεδόν τελικός αριθμός των κυττάρων/πόρων που αντιστοιχεί στις εφαρμοσθείσες συνθήκες. Τέλος αποκαθίστανται μια σχεδόν σταθερή διάμετρος στη βάση των πόρων, η τελική φύση και σύσταση του στρώματος φράγματος και η τελική σύσταση του ηλεκτρολύτη στο βάθος και κατά μήκος των πόρων. Η διάρκεια του σταδίου αυτού μειώνεται ελαφρώς με την T , επίσης μειώνεται με την j και η εξάρτηση της τελικής ΔV από τις συνθήκες είναι παρόμοια με αυτήν της προηγούμενης μέγιστης τιμής ΔV .

Το στάδιο CD αντιπροσωπεύει την πρώτη περιοχή του σταδίου σταθερής ανάπτυξης όπου η ΔV παραμένει σταθερή ή αλλάζει ελαφρώς. Κατά τον ίδιο τρόπο, όπως και στα παραπάνω στάδια, η ΔV αυξάνεται με την j και μειώνεται με την T . Η τελική κυτταρική πορώδης δομή έχει πλήρως σχηματιστεί κατά την έναρξη αυτού του σταδίου. Οι παράμετροι της προηγούμενης παραγράφου μπορεί να μεταβάλλονται ελαφρά με το χρόνο.

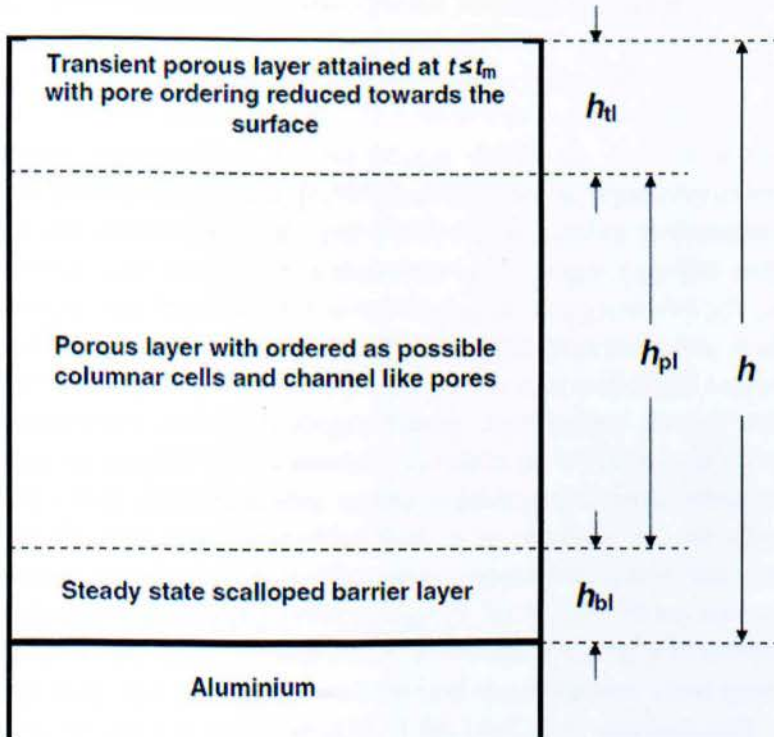
4.2.1. Υπολογισμός των αριθμών μεταφοράς στη μόνιμη κατάσταση [28]

Στη μόνιμη κατάσταση της ανάπτυξης του πορώδους φιλμ ($t > t_m$ όπου t_m ο ελάχιστος χρόνος στον οποίο η ΔV αποκτά ελάχιστη τιμή μεταξύ του δευτέρου μεταβατικού σταδίου και του σταδίου σταθερής ανάπτυξης ή ενδεχομένως στην αρχική περιοχή του σταδίου σταθερής ανάπτυξης) το φιλμ μπορεί να διαιρεθεί σε τρία διαδοχικά υποστρώματα όπως φαίνεται στα Σχ. 7 και 8:

- (i) Το στρώμα φράγματος που αποτελείται από μονάδες ημισφαιρικών κελυφών οργανωμένων σε εξαγωνική διάταξη, όσο επιτρέπεται από τις συνθήκες ανοδίωσης, τουλάχιστον τοπικά και μέσα σε διακεκριμένες περιοχές που είναι μεγάλες σε σύγκριση με το μέσο μέγεθος των κυττάρων, και με μάζα m_{bl} και πάχος h_{bl} (ύψος των ημισφαιρικών κελυφών).
- (ii) Το λεπτό πορώδες εξωτερικό στρώμα που αναπτύσσεται μέχρι χρόνου $t = t_m$ με μη οργανωμένους πόρους προς στην κατεύθυνση της επιφάνειας και



Σχήμα 7. Τομή παράλληλη στον άξονα του πόρου για ένα επίμηκες, κολονοειδές κύτταρο πορώδους ανοδικού οξειδίου του αλουμινίου [21].



Σχήμα 8. Τα τρία διαδοχικά στρώματα του φιλμ στο στάδιο σταθερής ανάπτυξης [28].

- (iii) καλύτερα οργανωμένους προς το μέρος του μετάλλου και το οποίο γίνεται το εξωτερικό στρώμα για χρόνους $t > t_m$ και έχει μάζα m_{ti} και πάχος h_{ti} . Το πορώδες στρώμα που σχηματίζεται για $t > t_m$ και βρίσκεται μεταξύ αυτών των στρωμάτων με οργανωμένους πόρους παρόμοια με τις μονάδες του στρώματος φράγματος και έχει μάζα m_{pi} και πάχος h_{pi} .

Η μάζα του οξειδίου στη μόνιμη κατάσταση ($t > t_m$) προκύπτει από την εξίσωση

$$m = m_0 + m_{mb} = m_0 + m_f - m_i + (AM_{Al})jS_g(3F)^{-1} \quad (13)$$

όπου m_0 είναι η μάζα του αρχικά παρόντος παθητικού στρώματος, m_{mb} η μάζα που προστίθεται κατά την ανοδίωση του Al και υπολογίζεται από ισοζύγιο μάζας, m_i η αρχική μάζα του δοκιμίου, m_f η τελική μάζα του μετά την ανοδίωση, την έκπλυση και την ξήρανση, $(AM_{Al})jS_g(3F)^{-1}$ η μάζα του Al που καταναλώνεται σύμφωνα με το νόμο του Faraday και AM_{Al} το ατομικό βάρος του Al.

Δεδομένου ότι το πάχος του φυσικού παθητικού στρώματος που προϋπάρχει στην επιφάνεια του δοκιμίου είναι της τάξης των 1 – 10 nm, η μάζα m_0 μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα σε σχέση με τις τιμές m που λαμβάνονται για χρόνους $t > t_m$. Επομένως, με καλή προσέγγιση ισχύει η παρακάτω σχέση

$$m = m_{mb} = m_f - m_i + (AM_{Al})jS_g(3F)^{-1} \quad (14)$$

Για κάθε $t > t_m$ με καλή προσέγγιση η επιφανειακή πυκνότητα των πόρων/κυττάρων n παραμένει σχεδόν σταθερή, η μέση διάμετρος στη βάση των πόρων D_b παραμένει επίσης σχεδόν σταθερή και οι πόροι στο πορώδες στρώμα διευρύνονται ελαφρά προς την επιφάνεια του φιλμ ως αποτέλεσμα της αντίδρασης της διάλυσης των τοιχωμάτων των πόρων από τον ηλεκτρολύτη που συμπληρώνει τους πόρους. Αυτό συμβαίνει επίσης και μέσα στο εξωτερικό λεπτό στρώμα. Η μείωση της μάζας του εξωτερικού στρώματος είναι αμελητέα συγκρινόμενη με τη μάζα m σε μικρούς χρόνους λόγω του χαμηλού ρυθμού διάλυσης των τοιχωμάτων των πόρων. Επομένως, το άθροισμα της μάζας του στρώματος φράγματος και του εξωτερικού στρώματος θα ισούται με τη μάζα $m(t_m)$. Ακόμη και σε μεγάλους t η διαλυμένη ποσότητα του οξειδίου μέσα σ' αυτό το στρώμα είναι ασήμαντη συγκρινόμενη με αυτή του πολύ παχύτερου πορώδους στρώματος κι έτσι η μάζα του μπορεί να θεωρηθεί σχεδόν αμετάβλητη και ίση με αυτή σε $t = t_m$. Ο ρυθμός μείωσης του πάχους του φιλμ που οφείλεται στην επιφανειακή διάλυση του φιλμ από τον ηλεκτρολύτη είναι αμελητέος. Για διάλυμα π.χ. 1.53 M H_2SO_4 που έχει αρκετά ισχυρή διαλυτική ικανότητα η ταχύτητα μείωσης του πάχους είναι $\leq \approx 0.05 - 0.4 \text{ nm min}^{-1}$ για $T = 20 - 40 \text{ }^\circ\text{C}$. Αυτός πρέπει να είναι πολύ μικρότερος σε διαλύματα οξαλικού οξέος που χαρακτηρίζονται από πολύ ασθενέστερη διαλυτική ικανότητα. Κατά

συνέπεια, το πάχος του εξωτερικού στρώματος παραμένει ουσιαστικά σταθερό κατά την ανοδίωση. Οι τιμές των $m_{bl} + m_{cl} = m - m_{pl}$ και $h_{bl} + h_{cl} = h - h_{pl}$ μπορούν επομένως να θεωρηθούν σταθερές για χρόνους $t > t_m$ και ίσες με τις $m(t_m)$ και $h(t_m)$ αντίστοιχα.

Με βάση τα παραπάνω και μετά από μια περίπλοκη ανάλυση [28] διατυπώθηκε η σχέση η οποία δίνει απευθείας τους αριθμούς μεταφοράς των O^{2-} στο στρώμα φράγματος

$$P = (\Delta m / \Delta t) (kjS_g)^{-1} = t_a + t_a(1 - 4^{-1}\pi n D_b^2)^{-1} [ar_d(\Delta t) + br_d^2(\Delta t)^2] = t_a - z_1(\Delta t) - z_2(\Delta t)^2 \quad (15)$$

όπου P είναι αδιάστατος παράγοντας, $\Delta m = m - m(t_m)$, $\Delta t = t - t_m$, r_d η μέση ταχύτητα διάλυσης των τοιχωμάτων των πόρων, a και b είναι παράμετροι που προκύπτουν από συνδυασμό άλλων παραμέτρων που παραμένουν σταθερές ή σχεδόν σταθερές με το χρόνο t , $z_1 = t_a(1 - 4^{-1}\pi n D_b^2)^{-1} ar_d$ και $z_2 = t_a(1 - 4^{-1}\pi n D_b^2)^{-1} br_d^2$.

Η σχέση αυτή είναι ακριβής για όλα τα Δt όταν οι τιμές των αριθμών μεταφοράς, της μέσης διαμέτρου στη βάση των πόρων, D_b , και της μέσης πυκνότητας του συμπαγούς οξειδίου των τοιχωμάτων των πόρων, d_c , παραμένουν σταθερές. Στην πράξη όμως ακόμη κι αν η D_b ή d_c μεταβάλλεται ελαφρά με το χρόνο οι σχετικές επιδράσεις ενσωματώνονται κυρίως στους δυο τελευταίους όρους ενώ ο πρώτος παραμένει σχεδόν ανεπηρέαστος καθώς είναι το όριο του παράγοντα P όταν $t \rightarrow t_m$. Αυτά ισχύουν ειδικά όταν διατίθενται αρκετά πειραματικά σημεία τα οποία συσσωρεύονται στην περιοχή των μικρών χρόνων.

Δεν απαιτούνται δεδομένα της μάζας m ακριβώς στο $t = t_m$. Χρειάζονται δεδομένα που να ξεκινούν από ένα t κοντινό στο t_m ($t_{m,e}$) κατά προτίμηση σε $t > t_m$ όπου $m = m_{m,e}$. Τότε μπορεί να εφαρμοστεί η παραπάνω μεθοδολογία για τις διαφορές $\Delta m = m - m_{m,e}$ και $\Delta t = t - t_{m,e}$.

Με ανάλυση παλινδρόμησης προκύπτουν οι τιμές των t_a , z_1 , z_2 και ο συντελεστής συσχέτισης R . Η παράμετροι z_1 και z_2 είναι πάντα < 0 . Κατά την ανάλυση αυτή η τιμή z_2 εξαιτίας πειραματικών σφαλμάτων μπορεί να ευρεθεί > 0 αλλά πάντα με αμελητέα απόλυτη τιμή ώστε οι τιμές του δευτεροβάθμιου όρου της εξίσωσης (24) να βρίσκονται πάντα μέσα στο εύρος του πειραματικού σφάλματος. Συνεπώς για ευκολία και για ορισμένες συνθήκες όπου προβλέπεται ότι η ταχύτητα διάλυσης των τοιχωμάτων των πόρων είναι μικρή ως αμελητέα υιοθετείται το γραμμικό μοντέλο που λαμβάνεται για $z_2 = 0$. Μια περισσότερο ακριβής τιμή του αριθμού μεταφοράς t_a (δηλαδή ο πραγματικός αριθμός μεταφοράς $t_{a,real}$) υπολογίζεται από τις προκύπτουσες γραμμικές σχέσεις για $\Delta t = t_m - t_{m,e}$. Ο χρόνος t_m υπολογίζεται πειραματικά από τις χρονοποτενσιομετρικές καμπύλες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5.1. Σκοπός

Το πειραματικό μέρος αποσκοπούσε στην λήψη κατάλληλων μετρήσεων κατά την ανοδική οξείδωση Al εμπορικής καθαρότητας 99.5% και αναλυτικής καθαρότητας 99.95% σε αμπεροστατικές και ποτενσιοστατικές συνθήκες σε λουτρά θειϊκού οξέος διαφόρων συγκεντρώσεων και σε διάφορες θερμοκρασίες καθώς και στη διατύπωση μακροσκοπικών παρατηρήσεων που αφορούν την ομοιομορφία ή μη φυσικών και δομικών χαρακτηριστικών κατά μήκος της επιφάνειας των δοκιμίων Al. Αυτές οι μετρήσεις και παρατηρήσεις έγιναν πρωτίστως με σκοπό να προσδιοριστούν οι συνθήκες στις οποίες αναμένεται η καλύτερη δυνατή οργάνωση της πορώδους νανοδομής στο στάδιο σταθερής ανάπτυξης η οποία συμβαίνει όταν η τάση ηλεκτρόλυσης ή το ανοδικό δυναμικό είναι γύρω στα 25 V.

Πιο συγκεκριμένα για το σκοπό αυτό εκτελέστηκαν πειράματα ανοδικής οξείδωσης του Al σε σταθερές πυκνότητες ρεύματος (ή σε σταθερές εντάσεις ρεύματος – αμπεροστατικά) και παρακολούθηθηκε η μεταβολή του ανοδικού δυναμικού και της τάσης ηλεκτρόλυσης, της μάζας του αναλυσόμενου Al, της μάζας του παραγόμενου οξειδίου που προσδιορίστηκε με δυο τρόπους (άμεσος πειραματικός προσδιορισμός με επιλεκτική διάλυση του οξειδίου και με την εφαρμογή κατάλληλων ηλεκτροχημικών κινητικών μοντέλων) και άλλων παραμέτρων που εξάγονται από αυτές με το χρόνο σε διάφορες συνθήκες.

Σε πειράματα ανοδικής οξείδωσης του Al σε σταθερό ανοδικό δυναμικό (ποτενσιοστατικά) παρακολούθηθηκε η μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος, του ηλεκτρικού φορτίου, της τάσης ηλεκτρόλυσης, της μάζας του αναλυσόμενου Al, της μάζας του παραγόμενου οξειδίου και άλλων παραμέτρων που εξάγονται από αυτές με το χρόνο σε διάφορες συνθήκες.

Παράλληλα, και για τις δυο κατηγορίες πειραμάτων, παρακολούθηθηκε η κανονική – ομοιόμορφη ανάπτυξη του οξειδίου ή μη (εμφάνιση κηλίδωσης – pitting και καψίματος – burning), αφού για την ανάπτυξη της άριστης εξαγωνικής πορώδους δομής απαραίτητη προϋπόθεση είναι η ομοιόμορφη ανάπτυξη του οξειδίου. Έτσι κατέστη δυνατός ο προσδιορισμός συνθηκών ανοδικής οξείδωσης στις οποίες αφενός η ανάπτυξη του οξειδίου είναι κανονική και από την άλλη το ανοδικό δυναμικό ή η τάση ηλεκτρόλυσης στο στάδιο σταθερής ανάπτυξης του οξειδίου αποκτούν τιμή 25 V ή άλλη τιμή γύρω από αυτήν.

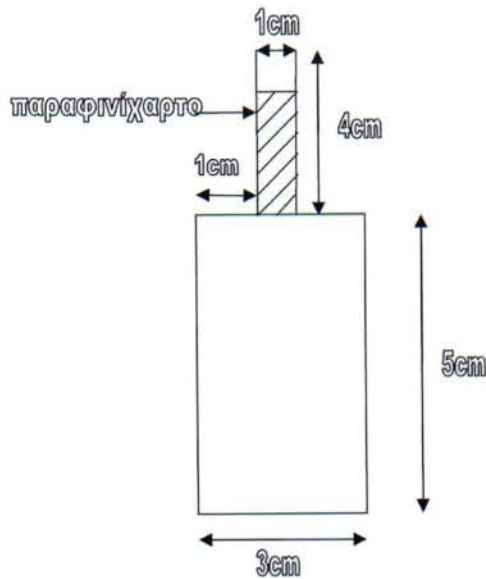
Από παραμέτρους που προσδιορίστηκαν και με την εφαρμογή κατάλληλων κινητικών μοντέλων επίσης προσδιορίστηκαν άλλοι παράμετροι

ειδικής σημασίας για το μηχανισμό ανάπτυξης των οξειδίων αυτών όπως είναι οι αριθμοί μεταφοράς των Al^{3+} και O^{2-} στο στρώμα φράγματος.

5.2. Πειραματική διαδικασία [33]

Τα φιλμ πορώδους ανοδικού Al_2O_3 παρασκευάστηκαν με ανοδική οξείδωση δοκιμίων Al που κόπηκαν από φύλλο αλουμινίου πάχους 0,5 mm και ελάχιστης εμπορικής καθαρότητας 99.5% (κράμα Al 1050). Επίσης χρησιμοποιήθηκε φύλλο Al αναλυτικής καθαρότητας 99.95% και πάχους 0,3 mm. Τα δοκίμια είχαν σχήμα ορθογώνιου παραλληλόγραμμου με διαστάσεις 5×3 cm, Σχ. 9, με την κάθετη διάσταση 5 cm παράλληλη στις γραμμές έλασης του μετάλλου. Τα δοκίμια στο πάνω μέρος έφεραν στέλεχος διαστάσεων 4×1 cm από το οποίο συγκρατούνταν κατά τη διάρκεια της ανοδικής οξείδωσης και κρατούνταν για οποιοδήποτε παραπέρα χειρισμό τους καθ' όλη την πειραματική διαδικασία.

Μετά την κοπή τα δοκίμια Al ισιώνονταν με τοποθέτησή τους ανάμεσα σε δυο πλάκες από plexyglass. Μεταξύ κάθε πλάκας plexyglass και του δοκιμίου Al παρεμβαλλόταν παχύ στρώμα διηθητικού χαρτιού έτσι ώστε να αποφευχθούν μηχανικές κακώσεις της επιφάνειας του δοκιμίου κατά τη επακολουθούσα άσκηση μηχανικής πίεσης. Ακολουθούσε καθαρισμός των δοκιμίων Al με απιονισμένο νερό προς απομάκρυνση σκόνης και υδατοδιαλυτών ακαθαρσιών, απομάκρυνση νερού με διηθητικό απορροφητικό χαρτί, ξήρανση σε ρεύμα αέρα, καθαρισμός με ακετόνη προς απομάκρυνση οργανικών ακαθαρσιών ή απολίπανση της επιφάνειάς τους και ξήρανση. Τέλος, τα δοκίμια εμβαπτιζόνταν για 30 min σε ποτήρι ζέσεως που περιείχε χρωμοφωσφορικό οξύ θερμοκρασίας 60 – 70 °C για την εκλεκτική απομάκρυνση του λεπτού στρώματος οξειδίου που σχηματίζεται αυθόρμητα (εξαιτίας της θέσης του Al στην ηλεκτροδιακή σειρά των στοιχείων) και επομένως για τον παραπέρα τελικό καθαρισμό της επιφάνειάς τους. Ακολουθούσε διαδοχικός επαναληπτικός καθαρισμός τους με απιονισμένο νερό, απομάκρυνση νερού με διηθητικό απορροφητικό χαρτί, ξήρανση σε ρεύμα αέρα και τοποθέτηση τους σε ξηραντήρα. Παρά το γεγονός ότι αναμένεται μερικός επανασηματισμός οξειδίου στην επιφάνεια των δοκιμίων Al η ποσότητά του αναμένεται να είναι εξαιρετικά μικρή σε συνθήκες ελάχιστης υγρασίας στον ξηραντήρα και συγκρίσιμη με τα πειραματικά σφάλματα προσδιορισμού της μάζας των δοκιμίων.



Σχήμα 9. Γεωμετρία δοκιμίου

Πριν από την ανοδική οξείδωση των δοκιμίων Al το στέλεχος καλύφθηκε με μονωτικό χαρτί παραφίνης αφήνοντας ένα μικρό μέρος ακάλυπτο για την επίτευξη ηλεκτρικής επαφής. Το χαρτί παραφίνης τοποθετούνταν ακριβώς όπως στη Σχ. 9 έτσι ώστε η προς οξείδωση επιφάνεια του δοκιμίου Al 1050 πάχους 0,5 mm ήταν ακριβώς 30.95 cm^2 . Για την περίπτωση του Al καθαρότητας 99.95% πάχους 0.3 mm το χαρτί παραφίνης τοποθετούνταν ελαφρώς παραπάνω έτσι ώστε η προκύπτουσα προς οξείδωση επιφάνεια ήταν και πάλι 30.75 cm^2 . Το χαρτί παραφίνης συμπιεζόταν ισχυρά με το στέλεχος έτσι ώστε αυτό δεν αποκολλούνταν από το στέλεχος κατά τη διάρκεια της ανοδικής οξείδωσης διάρκειας ακόμη και πάνω από μιάμιση ώρα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την καλή συνεκτικότητά του με το μέταλλο η οποία είναι απαραίτητη για την παρεμπόδιση της διείσδυσης του ηλεκτρολύτη κάτω από το προστατευτικό στρώμα και επομένως της οξείδωσης του μετάλλου σ' αυτές τις θέσεις. Η παρουσία του έτσι απέκλειε την οξείδωση της επιφάνειας του στελέχους που εμβαπτιζόταν στο λουτρό. Τα παραπάνω συντελούσαν στο να αποφευχθούν σφάλματα στον καθορισμό της επιφάνειας οξείδωσης και στον υπολογισμό της μάζας του παραγόμενου οξειδίου που προέρχονται από φαινόμενα που συμβαίνουν στην τριεπιφάνεια αλουμινίου/διαλύματος/αέρα.

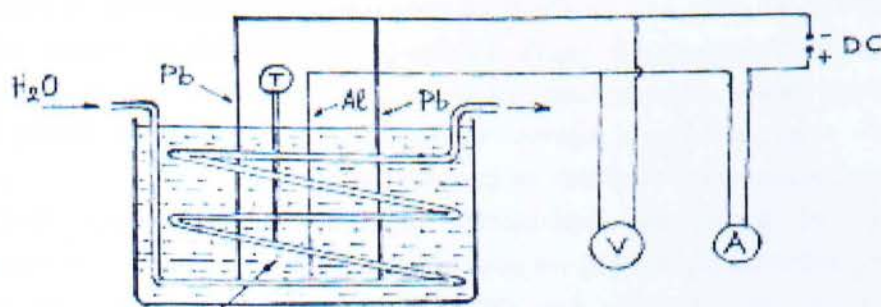
Κάθε δοκίμιο Al ζυγιζόταν ακριβώς πριν την τοποθέτηση του παραφινικού χαρτιού στο στέλεχος. Μετά την τοποθέτηση του παραφινικού χαρτιού το δοκίμιο τοποθετούταν ως άνοδος στο ηλεκτρολυτικό κελί. Την κάθοδο

αποτελούσαν μεγαλύτερα ελάσματα μολύβδου (Pb) διαστάσεων 5×5 cm με σκοπό τη δημιουργία όσο το δυνατόν ομοιόμορφου πεδίου μεταξύ ανόδου και καθόδων. Τα ηλεκτρόδια της καθόδου τοποθετούνταν εκατέρωθεν της ανόδου σε απόσταση 5 cm και παράλληλα με αυτήν έτσι ώστε το δοκίμιο να βρίσκεται ακριβώς στο κέντρο του μεταξύ τους χώρου. Για την καλύτερη και πιο ομοιόμορφη θέρμανση/ψύξη του λουτρού αυτό αναδευόταν ισχυρά με τη βοήθεια μαγνητικού αναδευτήρα.

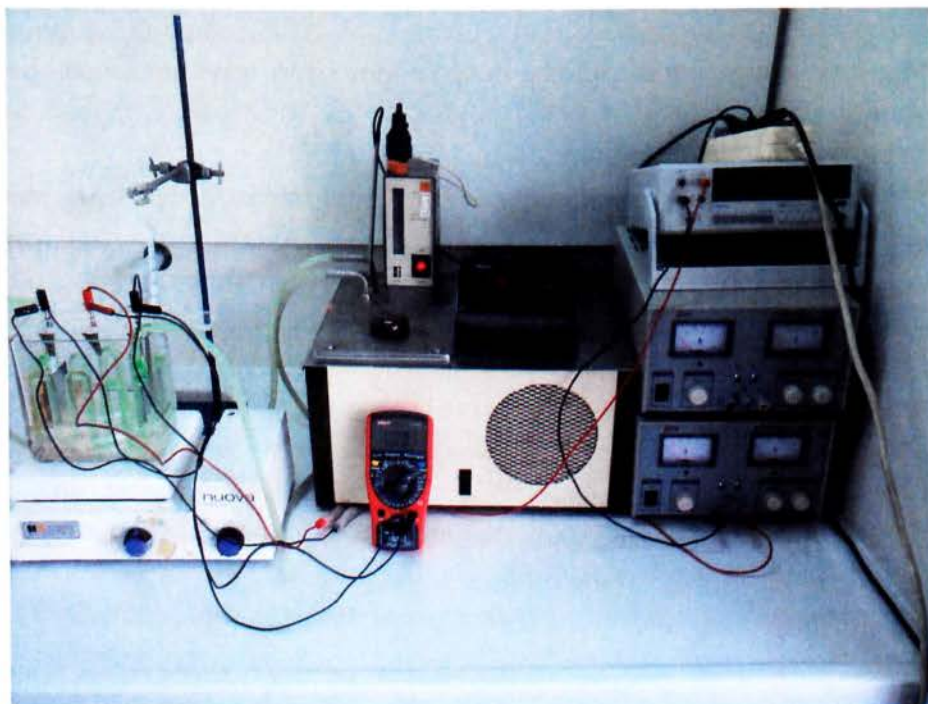
Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την ανοδική οξείδωση του Al φαίνεται στα Σχ. 10 και 11. Το ηλεκτρολυτικό κελί ήταν ένα γυάλινο παραλληλεπίπεδο δοχείο μέσα στο οποίο ήταν τοποθετημένος γυάλινος σπειροειδής σωλήνας που συνδεόταν με κυκλοφοριακό θερμοστάτη/κρυοστάτη. Κατά τη διάρκεια της ανοδικής οξείδωσης μέσα στη σπείρα κυκλοφορούσε νερό με αντιψυκτικό επιθυμητής θερμοκρασίας η οποία ελεγχόταν με τη βοήθεια ψηφιακού θερμομέτρου τοποθετημένου μέσα στο λουτρό. Αυτό είναι απαραίτητο γιατί κατά την ανοδική οξείδωση του Al εκλύεται θερμότητα εξαιτίας της διέλευσης του ιοντικού ρεύματος μέσα από το υψηλής αντίστασης οξείδιο στην επιφάνεια του μετάλλου.

Για την παροχή ρεύματος χρησιμοποιήθηκε τροφοδοτικό DC που μπορούσε να λειτουργεί υπό σταθερή ένταση ρεύματος (αμπεροστατικά) ή υπό σταθερή τάση εξόδου (ποτενσιοστατικά). Το κύκλωμα περιλάμβανε, αμπερόμετρο και βολτόμετρο ακριβείας.

Μετά το τέλος της ανοδικής οξείδωσης το δοκίμιο Al εμβαπτίζονταν διαδοχικά σε 4 ποτήρια ζέσεως, Σχ. 12, που περιείχαν απιονισμένο νερό, με ταυτόχρονη χειροκίνητη ανάδευση του δοκιμίου, και με την ακόλουθη σειρά: (1) ποτήρι με απιονισμένο νερό για ένα αρχικό ξέπλυμα για χρόνο περίπου 1 min, (2) ποτήρι με απιονισμένο νερό που περιείχε δείκτη φαινολοφθαλείνης και είχε γίνει αλκαλικό (εμφάνιση ερυθρού χρώματος) με την προσθήκη μικρής



Σχήμα 10. Σχηματική πειραματική διάταξη της ανοδικής οξείδωσης του Al.



Σχήμα 11. Πειραματική διάταξη ανοδίωσης του Al.

ποσότητας διαλύματος NaOH 0.1 M, ώστε να εξουδετερωθεί το όξινο διάλυμα που πιθανώς παρέμενε στους πόρους του οξειδίου, για χρόνο περίπου 1 min, (3) ποτήρι πάλι με απιονισμένο νερό για χρόνο περίπου 5 min ενώ κατά τη διάρκεια αυτού του βήματος αφαιρούνταν κατάλληλα το μονωτικό παραφινικό χαρτί από το στέλεχος του δοκιμίου και (4) ποτήρι με απιονισμένο νερό για χρόνο περίπου 10 min. Στη συνέχεια το νερό απομακρύνονταν από το δοκίμιο με διηθητικό απορροφητικό χαρτί, το δοκίμιο ξηραινόταν σε ρεύμα αέρα, αφαιρούνταν τυχόν υπολείμματα παραφίνης στο στέλεχος με τη βοήθεια βαμβακιού εμποτισμένου με εξάνιο, ακολουθούσε μια ενδεικτική ζύγιση και κατόπιν το δοκίμιο τοποθετούνταν σε ξηραντήρα, Σχ. 13.

Η τελική μάζα του ανοδιωμένου δοκιμίου Al μετρήθηκε κατόπιν παραμονής του στον ξηραντήρα για αρκετές ώρες (≈ 24) προκειμένου το οξύδιο να αποβάλλει την υγρασία που απορρόφησε κυρίως κατά την διάρκεια παραμονής του δοκιμίου στο λουτρό ανοδικής οξείδωσης και στο νερό έκπλυσης.



Σχήμα 12. Ποτήρια ζέσεως για την διαδοχική έκπλυση, εξουδετέρωση και έκπλυση ξανά των δοκιμίων Al μετά την ανοδική οξείδωση



Σχήμα 13. Ξηραντήρας

Αξίζει να σημειωθεί ότι μετά το τέλος της ανοδικής οξειδωσης το δοκίμιο έπρεπε να εκπλυθεί το συντομότερο δυνατόν στο πρώτο ποτήρι με απιονισμένο νερό γιατί οποιαδήποτε καθυστέρηση πιθανώς να προκαλούσε διάλυση μάζας οξειδίου από τον όξινο ηλεκτρολύτη που συμπληρώνει τους πόρους με αποτέλεσμα επομένως κάποιο αισθητό πειραματικό σφάλμα.

Μετά την ολοκλήρωση της ανοδικής οξειδωσης και τη ζύγιση των δοκιμίων, ορισμένα δοκίμια αντιπροσωπευτικά σε κάθε συνθήκη ανοδικής οξειδωσης εμβάπτιστηκαν σε ποτήρι ζέσεως που περιείχε διάλυμα χρωμοφωσφορικού οξέος, Σχ. 14, θερμοκρασίας 60 – 70 °C για χρόνο από 30 μέχρι 120 min ανάλογα με τη διάρκεια ανοδικής οξειδωσης. Όσο μεγαλύτερος ήταν ο χρόνος ανοδικής οξειδωσης και επομένως παχύτερο το οξείδιο τόσο μεγαλύτερος ήταν γενικά και ο χρόνος εμβάπτισης. Κατά διαστήματα τα δοκίμια αφαιρούνταν από το διάλυμα χρωμοφωσφορικού οξέος, εκπλένονταν επαναληπτικά, αφαιρούνταν το νερό με διηθητικό απορροφητικό χαρτί, ξηραίνονταν σε χλιαρό ρεύμα αέρα και ζυγίζονταν. Αυτή διαδικασία συνεχιζόταν μέχρι την επίτευξη σταθερής μάζας των δοκιμίων Al απογυμνωμένων από το οξείδιο. Κατόπιν τα δοκίμια παρέμεναν σε ξηραντήρα και μετά ζυγίζονταν για το προσδιορισμό της τελικής μάζας τους. Όλη αυτή η

διαδικασία είχε ως αποτέλεσμα την επιλεκτική απομάκρυνση του οξειδίου από την επιφάνεια των δοκιμίων Al έτσι ώστε η μέτρηση της μάζας μετά την απομάκρυνση του οξειδίου να μπορεί να επιβεβαιώσει ή όχι την εξίσωση του κινητικού μοντέλου που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της μάζας του



Σχήμα 14. Διάλυμα χρωμοφωσφορικού οξέος για την απομάκρυνση του οξειδίου.

οξειδίου σε κάθε συνθήκη ανοδικής οξείδωσης. Όλες οι μετρήσεις της αρχικής μάζας του δοκιμίου, της μάζας μετά την οξείδωση και της μάζας μετά την απομάκρυνση του οξειδίου, έγιναν σε αναλυτικό ζυγό 5 δεκαδικών ψηφίων (δηλαδή ευαισθησίας 10^{-5} g), Mettler AE 163, Σχ. 15, για την επίτευξη όσο το δυνατόν μεγαλύτερης ακρίβειας.



Σχήμα 15. Αναλυτικός ζυγός 5 δεκαδικών ψηφίων ή ευαισθησίας 10^{-5} g.

Τα πειράματα αμπεροστατικής ανοδικής οξειδωσης του Al και οι σχετικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε διάφορες συνθήκες, συγκέντρωση ηλεκτρολύτη, θερμοκρασία λουτρού και πυκνότητα ρεύματος. Οι μετρήσεις σε αμπεροστατικές συνθήκες πραγματοποιήθηκαν στις εξής συνθήκες

1. $C = 0.51 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $T = 0 \text{ }^\circ\text{C}$, $j = 2.5 \text{ mA cm}^{-2}$, Ηλεκτρ. Αναφ. Hg/HgSO₄, Διστάσεις Δοκιμίων $5 \times 3 \text{ cm}$
2. $C = 0.51 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $T = 5 \text{ }^\circ\text{C}$, $j = 5 \text{ mA cm}^{-2}$, Ηλεκτρ. Αναφ. Hg/HgSO₄, Διστάσεις Δοκιμίων $5 \times 3 \text{ cm}$

Στις παραπάνω συνθήκες τα δοκίμια Al οξειδώθηκαν ανοδικά σε διάφορους χρόνους (μέχρι 7200 s). Κατά την διάρκεια της ανοδικής οξειδωσης πάρθηκαν μετρήσεις του ανοδικού δυναμικού P_{an} (ως προς ηλεκτρόδιο αναφοράς Hg/HgSO₄), $P_{\text{an}} - P_{\text{ref}}$, ως προς τον χρόνο οξειδωσης (t) (χρονοποτενσιομετρία). Σε χαρακτηριστικούς χρόνους μετρήθηκε η τάση ηλεκτρόλυσης (τάση ανοδικής οξειδωσης) $P_{\text{an}} - P_{\text{cath}}$ καθώς και η διαφορά δυναμικού μεταξύ ηλεκτροδίου αναφοράς και καθοδικού ηλεκτροδίου $P_{\text{ref}} - P_{\text{cath}}$. Από τη σύγκρισή τους μπορούν να προκύψουν ενδιαφέροντα συμπεράσματα.

Πειράματα ποτενσιοστατικής ανοδικής οξείδωσης Al πραγματοποιήθηκαν με $P_{an} - P_{ref}$ ή $P_{an} - P_{cath}$ 25 V επίσης σε διάφορες συνθήκες, δηλαδή συγκέντρωση ηλεκτρολύτη και θερμοκρασία λουτρού και σε διάφορους χρόνους και παρακολούθηθηκε η μεταβολή της έντασης του ρεύματος (χρονοαμπερομετρία), και επομένως της πυκνότητας ρεύματος, με το χρόνο. Οι συνθήκες ποτενσιοστατικής ανοδικής οξείδωσης ήταν

3. $C = 0.25 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $T = 0 - 35 \text{ }^\circ\text{C}$, Al 99,5%, $P_{an} - P_{ref} = 25 \text{ V}$, Ηλεκτρ. Αναφ. Hg/HgSO₄, Διστάσεις δοκιμών 5×3 cm

3α. $C = 0.25 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, Al 99,5%, $P_{an} - P_{ref} = 25 \text{ V}$, Ηλεκτρ. Αναφ. Hg/HgSO₄, Διστάσεις δοκιμών 3×2.5 cm

3β. $C = 0.25 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, Al 99,5%, $P_{an} - P_{ref} = 25 \text{ V}$, Ηλεκτρ. Αναφ. Hg/HgSO₄, Διστάσεις δοκιμών 6×65 cm

4. $C = 0.51 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $T = 0 - 30 \text{ }^\circ\text{C}$, Al 99,5%, $P_{an} - P_{ref} = 25 \text{ V}$, Ηλεκτρ. Αναφ. Hg/HgSO₄

4α. $C = 0.51 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $T = 0 - 10 \text{ }^\circ\text{C}$, Al 99,5%, $P_{an} - P_{cath} = 25 \text{ V}$, Ηλεκτρ. Αναφ. Hg/HgSO₄

4β. $C = 1.01 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $T = 0 \text{ }^\circ\text{C}$, Al 99,5%, $P_{an} - P_{cath} = 25 \text{ V}$, Ηλεκτρ. Αναφ. Hg/HgSO₄

5. $C = 1.02 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $T = 0 - 10 \text{ }^\circ\text{C}$, Al 99,5%, $P_{an} - P_{ref} = 25 \text{ V}$, Ηλεκτρ. Αναφ. Hg/HgSO₄, Διστάσεις δοκιμών 5×3 cm

6. $C = 1.53 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $T = 0 \text{ }^\circ\text{C}$, Al 99,5%, $P_{an} - P_{ref} = 25 \text{ V}$, Ηλεκτρ. Αναφ. Hg/HgSO₄, Διστάσεις δοκιμών 5×3 cm

7. $C = 0.25 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $T = 0 - 35 \text{ }^\circ\text{C}$, Al 99,95%, $P_{an} - P_{ref} = 25 \text{ V}$, Ηλεκτρ. Αναφ. Hg/HgSO₄, Διστάσεις δοκιμών 5×3 cm

8. $C = 0.51 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $T = 0 - 30 \text{ }^\circ\text{C}$, Al 99,95%, $P_{an} - P_{ref} = 25 \text{ V}$, Ηλεκτρ. Αναφ. Hg/HgSO₄, Διστάσεις δοκιμών 5×3 cm

9. $C = 1.02 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $T = 0 - 10 \text{ }^\circ\text{C}$, Al 99,95%, $P_{an} - P_{ref} = 25 \text{ V}$, Ηλεκτρ. Αναφ. Hg/HgSO₄, Διστάσεις δοκιμών 5×3 cm?

10. $C = 1.53 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $T = 0 - 10 \text{ }^\circ\text{C}$, Al 99,95%, $P_{an} - P_{ref} = 25 \text{ V}$, Ηλεκτρ. Αναφ. Hg/HgSO₄, Διστάσεις δοκιμών 5×3 cm

5×3	0.51	0	2.5	45	2700	30	1800	22.04	23.74	-1.67
						0	0	-0.97	-	-
						10	600	22.42	23.37	-1.19
						20	1200	22.04	23.75	-1.66
						30	1800	22.00	23.69	-1.68
5×3	0.51	0	2.5	60	3600	40	2400	21.93	23.63	-1.69
						0	0	-0.97	-	-
						20	1200	22.33	23.87	-1.65
						50	3000	22.53	24.16	-1.68
						0	0	-0.92	-	-
5×3	0.51	0	2.5	90	5400	10	600	22.37	23.47	-1.13
						50	3000	21.89	23.57	-1.66
						75	4500	21.95	23.62	-1.66
						90	5400	21.95	23.64	-1.66
						0	0	-0.89	-	-
5×3	0.51	0	2.5	120	7200	5	300	23.48	24.50	-1.08
						20	1200	22.43	24.12	-1.66
						50	3000	22.37	24.06	-1.67
						90	5400	22.40	24.08	-1.67
						120	7200	22.46	24.16	-1.67
5×3	0.51	5	5	30	1800	0	0	-0.97	-	-
						10	600	23.73	25.45	-1.71
						26	1560	23.62	25.40	-1.75
5×3	0.51	5	5	35	2100	0	0	-0.97	-	-
						15	900	23.57	25.34	-1.75
						30	1800	23.60	25.38	-1.75
5×3	0.51	5	5	45	2700	0	0	-0.97	-	-
						10	600	23.49	25.23	-1.74
						20	1200	23.53	25.3	-1.75
						40	2400	23.48	25.26	-1.76
						0	0	-0.92	-	-
5×3	0.51	5	5	60	3600	20	1200	23.59	25.35	-1.75
						40	2400	23.62	25.37	-1.76
						50	3000	23.7	25.45	-1.75
						0	0	-0.95	-	-
						10	600	23.82	25.39	-1.61
5×3	0.51	5	5	90	5400	36	2160	23.58	25.33	-1.73
						50	3000	23.60	25.34	-1.74
						80	4800	23.70	25.42	-1.74
						0	0	-0.95	-	-

Στις επιλεγείσες και εφαρμοσθείσες συνθήκες γαλβανοστατικής ανοδικής οξειδωσης και οι δυο περιοριστικές συνθήκες για την επίτευξη καλύτερης εξαγωνικής οργάνωσης της πορώδους δομής (δηλαδή η κανονική ομοιόμορφη ανάπτυξη του φιλμ και $P_{an} - P_{ref}$ ή $P_{an} - P_{cath} = 25$ V στο στάδιο σταθερής ανάπτυξης) ικανοποιούνται επαρκώς. Στο στάδιο σταθερής ανάπτυξης όπου αναπτύσσονται οι επιμήκεις πόροι σχήματος καναλιών οι τιμές των $P_{an} - P_{ref}$ και $P_{an} - P_{cath}$ μεταβάλλονται ελαφρά γεγονός που θεωρείται ότι δεν μπορεί να εκτρέψει αισθητά την άριστη οργάνωση της πορώδους δομής. Παρά το γεγονός ότι τα δυναμικά αυτά μεταβάλλονται ελαφρά στο στάδιο σταθερής ανάπτυξης, οι αμπεροστατικές συνθήκες ανοδικής οξειδωσης είναι βολικότερες από την άποψη ότι οι ταχύτητες των ηλεκτροχημικών δράσεων είναι πλήρως ορισμένες και σταθερές ως εξαρτώμενες πρωτίστως από το σταθερό ρεύμα. Από την άλλη όμως σε ορισμένες συνθήκες είναι πιθανόν ακόμη και οι ελαφρές μεταβολές των παραπάνω δυναμικών να επιφέρουν ουσιαστική μεταβολή της άριστης οργάνωσης της δομής στο στάδιο σταθερής ανάπτυξης και στις περιπτώσεις αυτές ή απαιτείται σταθερό ανοδικό δυναμικό $P_{an} - P_{ref}$ ή σταθερή τάση

ηλεκτρόλυσης $P_{an} - P_{cath}$ και πειραματική επιβεβαίωση με ηλεκτρονική μικροσκοπία.

6.1.2. Γαλβανοστατική ανοδική οξείδωση δοκιμίων Al 99.5% (Al 1050) διαστάσεων 5×3 cm. Καταναλισκόμενο Al και παραγόμενο οξείδιο. Αριθμοί μεταφοράς των ιόντων O^{2-} και Al^{3+} στο στρώμα φράγματος του φιλμ

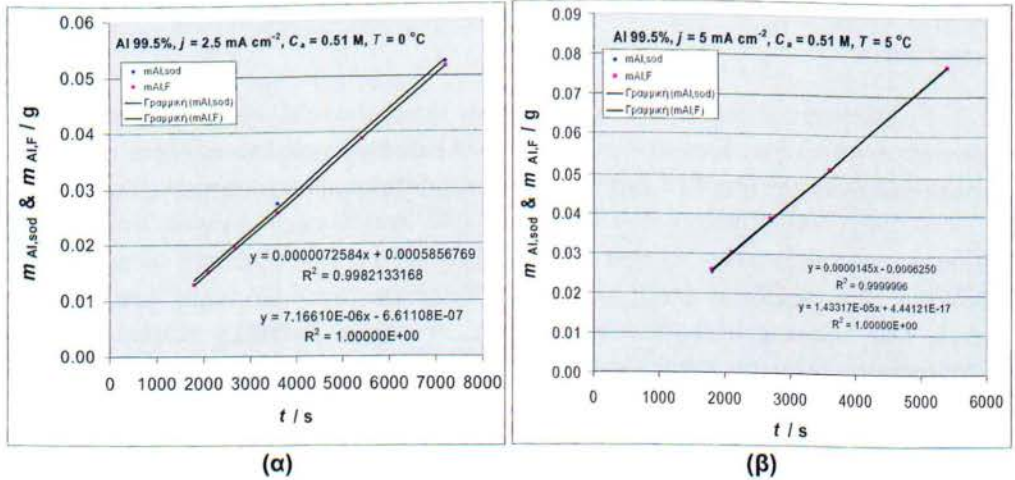
Οι τιμές του φορτίου που διέρχεται από την άνοδο Q κατά την ανοδική οξείδωση, της μάζας του Al που καταναλώνεται, η οποία βρέθηκε με επιλεκτική οξείδωση του οξειδίου ($m_{Al,sod}$) και προβλέπεται από το νόμο του Faraday ($m_{Al,F}$), και του οξειδίου που παράχθηκε, η οποία βρέθηκε πειραματικά με εφαρμογή κατάλληλου κινητικού μοντέλου ($m_{ox,model}$) και με επιλεκτική διάλυση του οξειδίου ($m_{ox,sod}$), στις συνθήκες $C_a = 0.51$ M, $T = 0$ °C, $j = 2.5$ mA cm⁻² και $C_a = 0.51$ M, $T = 5$ °C, $j = 5$ mA cm⁻² δίδονται στον Πίνακα 2.

Πίνακας 2. Τιμές του φορτίου που διέρχεται από την άνοδο Q κατά την ανοδική οξείδωση, της μάζας του Al που καταναλώνεται, η οποία βρέθηκε με επιλεκτική οξείδωση του οξειδίου ($m_{Al,sod}$) και προβλέπεται από το νόμο του Faraday ($m_{Al,F}$), και του οξειδίου που παράχθηκε, η οποία βρέθηκε πειραματικά με εφαρμογή κατάλληλου κινητικού μοντέλου ($m_{ox,model}$) και με επιλεκτική διάλυση του οξειδίου ($m_{ox,sod}$), στις συνθήκες $C_a = 0.51$ M, $T = 0$ °C, $j = 2.5$ mA cm⁻² και $C_a = 0.51$ M, $T = 5$ °C, $j = 5$ mA cm⁻².

Al 99.5% (1050)

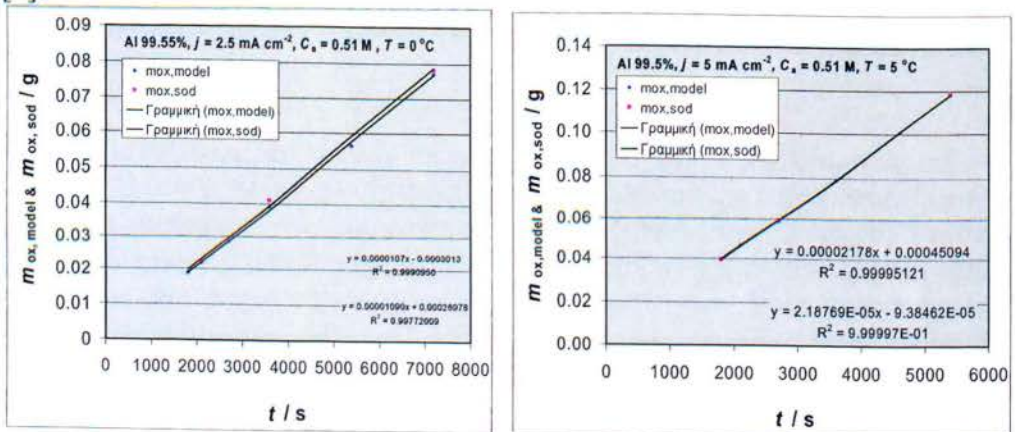
Διαστάσεις Δοκιμίων (cm×cm)	$C_a /$ M	$T /$ °C	$j /$ mA cm ⁻²	$t /$ min	$t /$ s	Q / C	$m_{Al,sod} /$ g	$m_{Al,F} /$ g	$m_{ox,model} /$ g	$m_{ox,sod} /$ g
5×3	0.51	0	2.5	30	1800	138.375			0.01899	
5×3	0.51	0	2.5	35	2100	161.400	0.01519	0.01504	0.02186	0.02208
5×3	0.51	0	2.5	45	2700	207.562		0.01935	207.562	
5×3	0.51	0	2.5	60	3600	276.800	0.02762	0.02580	0.03935	0.04105
5×3	0.51	0	2.5	90	5400	415.125		0.03870	0.05662	
5×3	0.51	0	2.5	120	7200	553.500	0.05258	0.05159	0.07723	0.07831
5×3	0.51	5	5	30	1800	276.750	0.02539	0.02580	0.03970	0.03934
5×3	0.51	5	5	35	2100	322.875		0.03010	0.04637	
5×3	0.51	5	5	45	2700	415.125	0.03844	0.03870	0.05888	0.05890
5×3	0.51	5	5	60	3600	553.500		0.05159	0.07898	
5×3	0.51	5	5	90	5400	830.250	0.07746	0.07739	0.11806	0.11806

Διαγράμματα της εξάρτησης της μάζας του Al που καταναλώνεται από το χρόνο δίδονται στα Σχ. 18α και β στις συνθήκες $C_a = 0.51$ M, $T = 0$ °C, $j = 2.5$ mA cm⁻² (α) και $C_a = 0.51$ M, $T = 5$ °C, $j = 5$ mA cm⁻² (β). Παρατηρείται ότι οι μάζες $m_{Al,sod}$ και $m_{Al,F}$ ουσιαστικά ταυτίζονται. Πολύ μικρές διαφορές παρατηρούνται στην μικρότερη πυκνότητα ρεύματος γεγονός που οφείλεται μάλλον σε κάποιο ανεπαίσθητο συστηματικό σφάλμα πιθανώς εξαιτίας της δυσκολίας επίτευξης σταθερού ρεύματος σε μικρές εντάσεις του με το διατιθέμενο τροφοδοτικό.



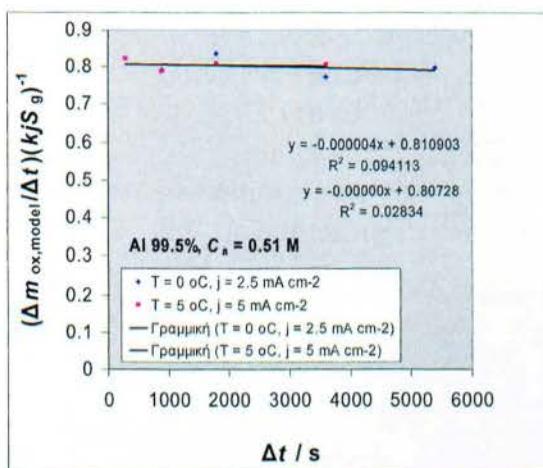
Σχ. 18. Διαγράμματα μάζας του καταναλισκόμενου Al ως προς το χρόνο στις συνθήκες $C_a = 0.51\ M, T = 0\ ^\circ C, j = 2.5\ mA\ cm^{-2}$ (α) και $C_a = 0.51\ M, T = 5\ ^\circ C, j = 5\ mA\ cm^{-2}$ (β).

Αντίστοιχα διαγράμματα της μάζας του παραγόμενου οξειδίου $m_{ox,model}$ και $m_{ox,sod}$ ως προς το χρόνο ανοδικής οξείδωσης t δίδονται στα Σχ. 19α και β. Είναι φανερό ότι οι μάζες $m_{ox,model}$ και $m_{ox,sod}$ ουσιαστικά ταυτίζονται. Πολύ μικρές διαφορές παρατηρούνται στην μικρότερη πυκνότητα ρεύματος γεγονός που (όπως αναφέρθηκε ήδη) οφείλεται μάλλον σε κάποιο ανεπαίσθητο συστηματικό σφάλμα πιθανώς εξαιτίας της δυσκολίας επίτευξης σταθερού ρεύματος σε μικρές εντάσεις του. Σε όλες τις περιπτώσεις παρατηρείται πολύ καλή γραμμική εξάρτηση που υποδεικνύει ότι η ταχύτητα χημικής διάλυσης των τοιχωμάτων των πόρων είναι αμελητέα στην συνθήκες που εφαρμόστηκαν (μικρές C_a και T) [].



Σχ. 19. Διαγράμματα της μάζας του παραγόμενου οξειδίου $m_{ox,model}$ και $m_{ox,sod}$ ως προς το χρόνο ανοδικής οξείδωσης t στις συνθήκες $C_a = 0.51\ M, T = 0\ ^\circ C, j = 2.5\ mA\ cm^{-2}$ (α) και $C_a = 0.51\ M, T = 5\ ^\circ C, j = 5\ mA\ cm^{-2}$ (β).

Διαγράμματα του αδιάστατου παράγοντα $(\Delta m_{\text{ox,model}}/\Delta t)(kjS_g)^{-1}$ ως προς Δt (εξίσωση (15)) για τις συνθήκες $C_a = 0.51 \text{ M}$, $T = 0 \text{ }^\circ\text{C}$, $j = 2.5 \text{ mA cm}^{-2}$ και $C_a = 0.51 \text{ M}$, $T = 5 \text{ }^\circ\text{C}$, $j = 5 \text{ mA cm}^{-2}$ δίδονται στο Σχ. 20.



Σχ. 20. Διαγράμματα του αδιάστατου παράγοντα $(\Delta m_{\text{ox,model}}/\Delta t)(kjS_g)^{-1}$ ως προς Δt (εξίσωση (15)) για τις συνθήκες $C_a = 0.51 \text{ M}$, $T = 0 \text{ }^\circ\text{C}$, $j = 2.5 \text{ mA cm}^{-2}$ και $C_a = 0.51 \text{ M}$, $T = 5 \text{ }^\circ\text{C}$, $j = 5 \text{ mA cm}^{-2}$.

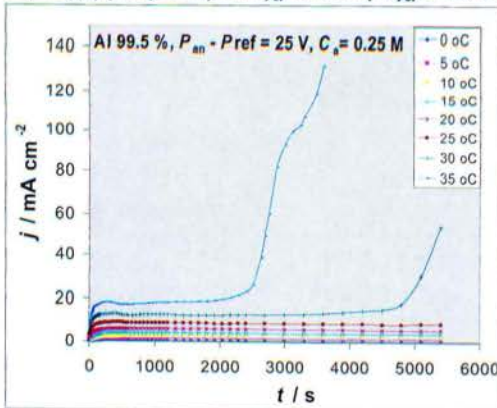
Οι αριθμοί μεταφοράς των O^{2-} που προκύπτουν από τα διαγράμματα είναι $t_{\text{an}} = 0.807$ και 0.811 . Επειδή τα διαγράμματα των Σχ. 19α και β είναι ευθείες με μεγάλη ακρίβεια οι αριθμοί μεταφοράς μπορούν επίσης να προσδιοριστούν με καλή προσέγγιση κατευθείαν από αυτά τα διαγράμματα. Επειδή η διάλυση των τοιχωμάτων των πόρων από τον ηλεκτρολύτη είναι αμελητέα οι παράμετροι z_1 και z_2 της εξίσωσης (15) είναι πολύ κοντά στο 0 και έτσι ο λόγος $\Delta m_{\text{ox}}/\Delta t$ ταυτίζεται με την κλίση της ευθείας των διαγραμμάτων των Σχ. 19 και επομένως $t_{\text{an}} = (dm_{\text{ox}}/dt)(kjS_g)^{-1}$. Με τη χρήση των $m_{\text{ox,model}}$ και $m_{\text{ox,sod}}$ ο t_{an} βρέθηκε ότι είναι αντίστοιχα 0.790 και 0.805 για $C_a = 0.51 \text{ M}$, $T = 0 \text{ }^\circ\text{C}$, $j = 2.5 \text{ mA cm}^{-2}$ και $C_a = 0.51 \text{ M}$ και 0.805 and 0.809 για $C_a = 0.51 \text{ M}$, $T = 5 \text{ }^\circ\text{C}$, $j = 5 \text{ mA cm}^{-2}$. Για κάθε συνθήκη οι τιμές που προκύπτουν από τη $m_{\text{ox,model}}$ και τη $m_{\text{ox,sod}}$ είναι πολύ κοντά όπως αναμενόταν, ενώ οι τιμές που βρέθηκαν με τις δυο μεθόδους είναι επίσης πολύ κοντά. Οι αριθμοί μεταφοράς είναι επίσης κοντινοί για τις δυο συνθήκες γαλβανοστατικής ανοδικής οξείδωσης. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ο t_{an} αυξάνεται με την j και μειώνεται με την T [32] και έτσι στις εφαρμοσθείσες συνθήκες ο t_{an} τυχαίνει να λαμβάνει κοντινές τιμές. Οι αριθμοί μεταφοράς των Al^{3+} είναι $t_{\text{ca}} = 1 - t_{\text{an}}$.

6.2. Ποτενσιοστατική (δυναμοστατική) ανοδική οξείδωση

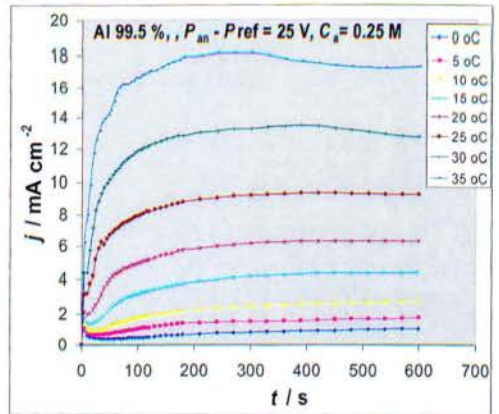
6.2.1. Ποτενσιοστατική ανοδική οξείδωση. Χρονοαμπερομετρία

6.2.1.1. Χρονοαμπερομετρία κατά τη ποτενσιοστατική ανοδική οξείδωση δοκιμίων Al 99.5% (Al 1050) διαστάσεων 5×3 cm σε $P_{an} - P_{ref} = 25$ V

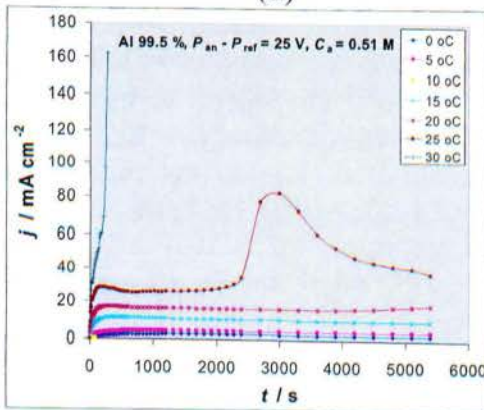
Τα διαγράμματα της πυκνότητας ρεύματος (j) ως προς το χρόνο (t) κατά την ποτενσιοστατική ανοδική οξείδωση του Al 99.55 (Al 1050) σε ανοδικό δυναμικό $P_{an} - P_{ref} = 25$ V δίδονται στα Σχ. 21α-δ και α'-γ' για $C_a = 0.25, 0.51, 1.02$ και 1.53 M σε διάφορες θερμοκρασίες T όπου τα Σχ. 21α-δ αναφέρονται σε όλη την περιοχή των χρόνων που εφαρμοστήκαν ενώ τα Σχ. 21α'-γ' για την περιοχή μικρότερων χρόνων μέχρι τα 600 s.



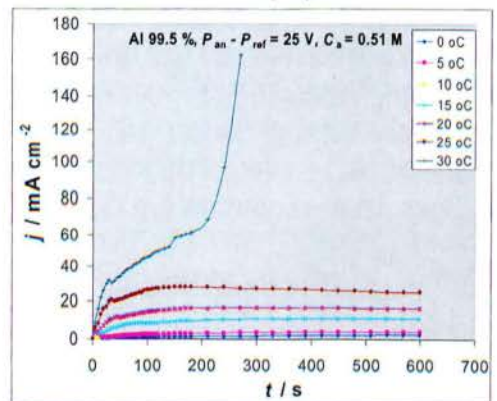
(α)



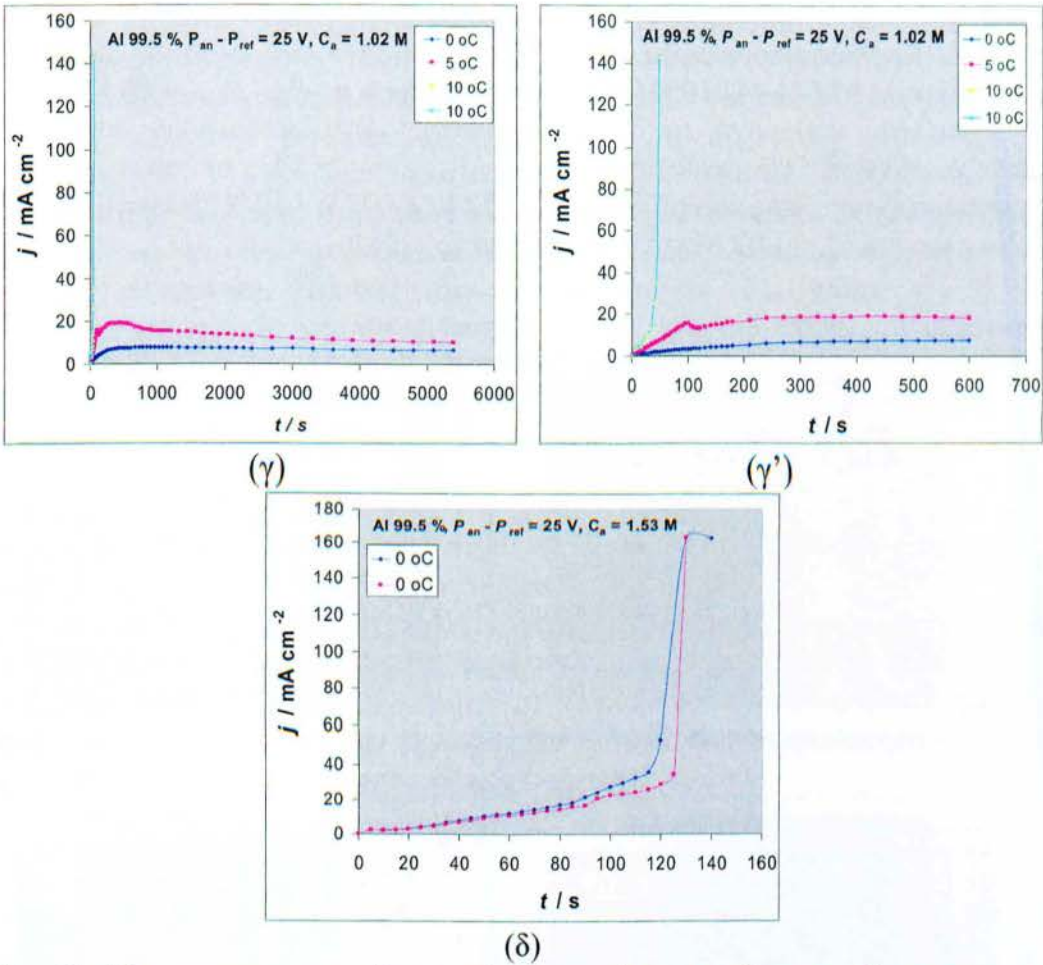
(α')



(β)



(β')

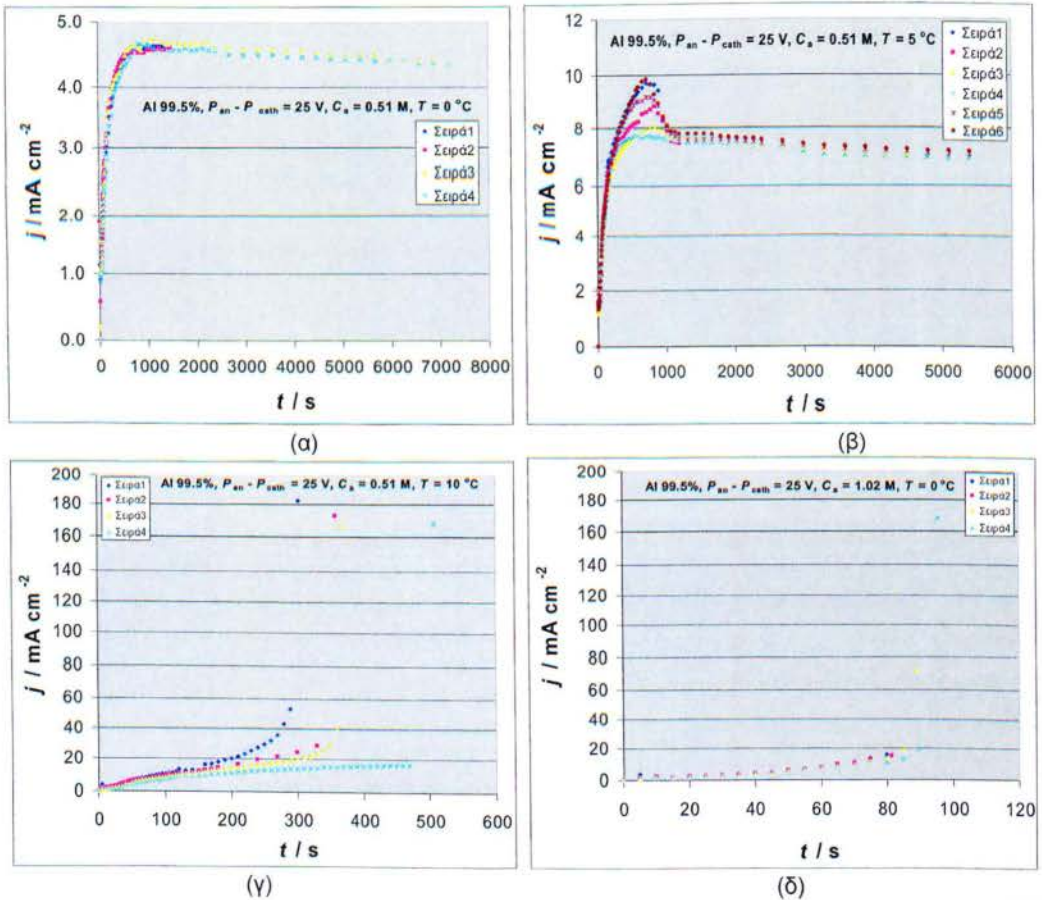


Σχ. 21. Χρονοαμπερομετρικές καμπύλες πυκνότητας ρεύματος (j) ως προς το χρόνο (t) κατά την ποτενσιοστατική ανοδική οξείδωση του Al 99.55 (Al 1050) σε ανοδικό δυναμικό $P_{an} - P_{ref} = 25$ V για $C_a = 0.25, 0.51, 1.02$ και 1.53 M σε διάφορες T .

Παρατηρείται ότι όσο μικραίνει η θερμοκρασία T τόσο γενικά μικραίνει και η προκύπτουσα πυκνότητα ρεύματος j . Σε χαμηλές θερμοκρασίες η μορφή των χρονοαμπερομετρικών καμπυλών είναι η γνωστή για την ομαλή/κανονική ανάπτυξη του φιλμ ανοδικού οξειδίου του αργιλίου δηλαδή κατά την έναρξη της ανοδικής οξείδωσης το ρεύμα στιγμιαία αυξάνεται μετά μειώνεται μέχρι την επίτευξη ελάχιστου και μετά αυξάνεται μέχρι την επίτευξη μέγιστου μετά από το οποίο το ρεύμα μειώνεται ελαφρά και μετά παραμένει σχεδόν σταθερό στο στάδιο σταθερής ανάπτυξης ή μετά από το μέγιστο παραμένει χονδρικά σταθερό στο στάδιο αυτό. Σε κάθε C_a με την αύξηση της T αυτή η συμπεριφορά βαθμιαία μετασχηματίζεται και σε αρκετά υψηλότερες T παρατηρείται μονοτονική αύξηση του ρεύματος μέχρι της επίτευξη του οριακού ρεύματος που μπορεί να παρέχει το τροφοδοτικό. Σε κάθε C_a με αύξηση της T γενικά το διάγραμμα j ως προς t μετατοπίζεται προς τα πάνω και αριστερά.

6.2.1.2. Χρονοαμπερομετρία κατά τη ποτενσιοστατική ανοδική οξείδωση δοκιμίων Al 99.5% (Al 1050) διαστάσεων 5×3 cm σε $P_{an} - P_{cath} = 25$ V

Με την εφαρμογή τάσης ηλεκτρόλυσης (δηλαδή διαφορά δυναμικού μεταξύ ανόδου και καθόδου) $P_{an} - P_{cath} = 25$ V οι προκύπτουσες χρονοαμπερομετρικές καμπύλες για $C_a = 0.51$ M, $T = 0 - 10$ °C δίδονται στα Σχ. 22α-γ και για $C_a = 1.02$ M και $T = 0$ °C στο Σχ. 22δ.



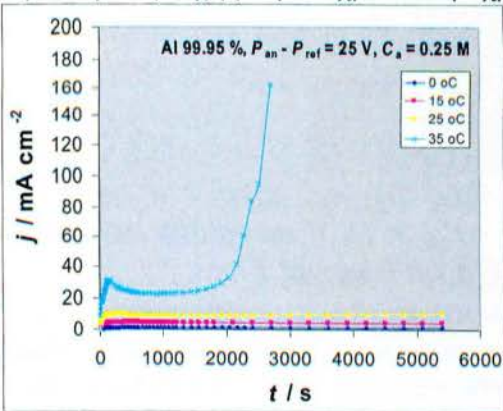
Σχ. 22. Χρονοαμπερομετρικές καμπύλες για $C_a = 0.51$ M, $T = 0 - 10$ °C και $C_a = 1.02$ M, $T = 0$ °C.

Παρατηρείται ότι σε συνθήκες όπου τα χρονοαμπερομετρικά διαγράμματα έχουν μορφή χαρακτηριστική της ομαλής ομοιόμορφης ανάπτυξης φιλμ ανοδικού οξειδίου του αργιλίου, όπου και παρατηρούνται γενικά χαμηλά ρεύματα, η αναπαραγωγή είναι πολύ καλή. Με αύξηση της T ή/και της C_a το ρεύμα γενικά αυξάνεται σημαντικά και η μορφή των καμπυλών σταδιακά μετασχηματίζεται με μονοτονική αύξηση του ρεύματος μέχρι την επίτευξη του

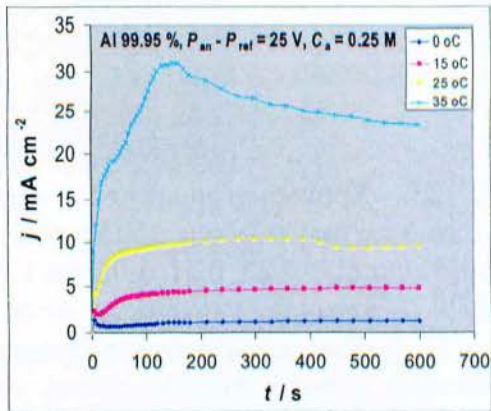
οριακού ρεύματος που μπορεί να παρέχει το τροφοδοτικό, όπως και στην προηγούμενη περίπτωση όπου $P_{an} - P_{ref} = 25 \text{ V}$. Με σύγκριση των χρονοαμπερομετρικών καμπυλών των Σχ. 21 και 22 για ταυτόσημες συνθήκες ανοδικής οξειδωσης (εκτός από το ότι στα Σχ. 21 $P_{an} - P_{ref} = 25 \text{ V}$ και στα Σχ. 22 $P_{an} - P_{cath} = 25 \text{ V}$) προκύπτει ότι στη δεύτερη περίπτωση τα ρεύμα είναι πάντα σημαντικά μεγαλύτερα. Αυτό υπονοεί ότι το ανοδικό δυναμικό στην περίπτωση αυτή πρέπει να είναι μεγαλύτερο από 25 V, όπως ακριβώς παρατηρήθηκε (βλέπε παρακάτω). Επίσης όσο αυξάνεται η C_a η/και η T οι χρονοαμπερομετρικές καμπύλες μετατοπίζονται προς τα πάνω και αριστερά όπως και στην περίπτωση $P_{an} - P_{ref} = 25 \text{ V}$. Τα παραπάνω δείχνουν ότι για την επίτευξη της μέγιστης δυνατής τάξης της πορώδους νανοδομής θα πρέπει να γίνει αυστηρή διερεύνηση για το ποια είναι η αναγκαία συνθήκη $P_{an} - P_{ref} = 25 \text{ V}$ ή $P_{an} - P_{cath} = 25 \text{ V}$.

6.2.1.3. Χρονοαμπερομετρία κατά την ποτενσιοστατική ανοδική οξειδωση δοκιμίων Al 99.95% διαστάσεων $5 \times 3 \text{ cm}$ σε $P_{an} - P_{ref} = 25 \text{ V}$

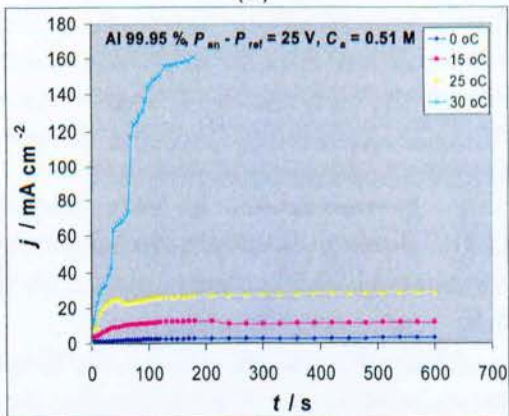
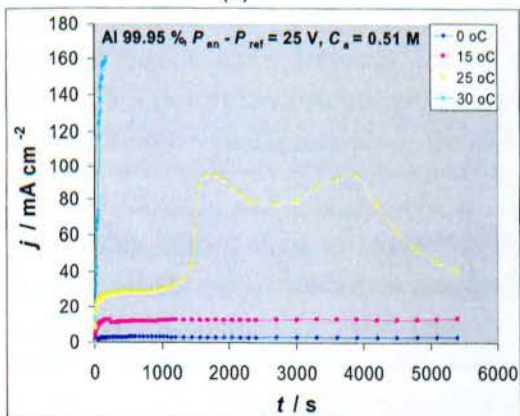
Οι χρονοαμπερομετρικές καμπύλες j ως προς t κατά την ποτενσιοστατική ανοδική οξειδωση $P_{an} - P_{ref} = 25 \text{ V}$ αναλυτικά καθαρού Al 99.95% δίδονται στα Σχ. 23α-δ και α'-γ' για $C_a = 0.25, 0.51, 1.02$ και 1.53 M σε διάφορες T όπου οι α-δ αναφέρονται σε όλη την περιοχή των χρόνων που εφαρμόστηκαν και οι α'-γ' στην περιοχή μικρών χρόνων μέχρι τα 600 s.

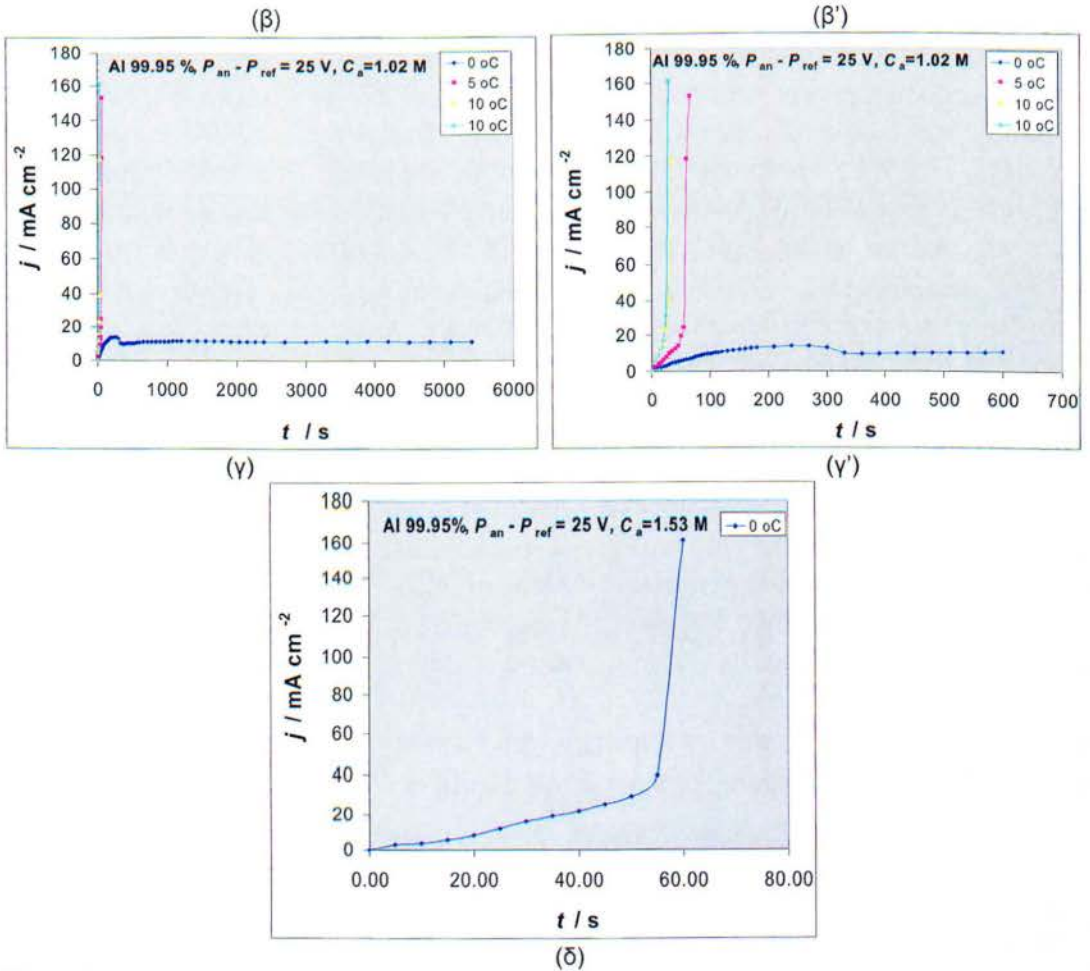


(α)



(α')





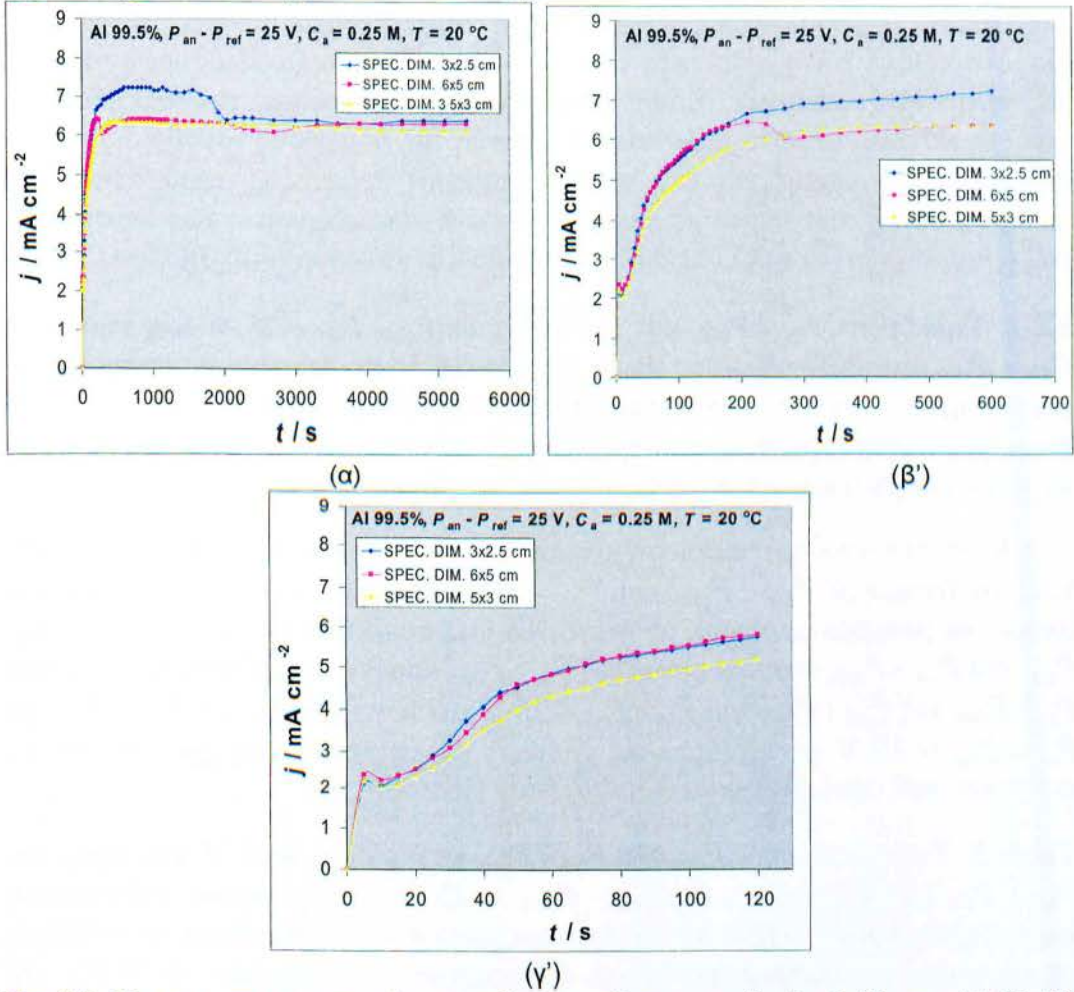
Σχ. 23. Χρονοαμπερομετρικές καμπύλες (j) ως προς t κατά την ποτενσιοστατική ανοδική οξείδωση $P_{an} - P_{ref} = 25$ V αναλυτικά καθαρού Al 99.95% για $C_a = 0.25, 0.51, 1.02$ και 1.53 M και διάφορες T

Τα χρονοαμπερομετρικά διαγράμματα j ως προς t που λαμβάνονται για το αναλυτικά καθαρό Al είναι γενικά κοντά σε αυτά που λαμβάνονται για το κράμα εμπορικής καθαρότητας 99.5% (Al 1050) για αντίστοιχες συνθήκες. Μόνο δευτερεύουσες διαφορές παρατηρούνται. Επίσης η μεταφορά των διαγραμμάτων προς τα πάνω και αριστερά και η μεταβολή του προφίλ τους με αύξηση της C_a ή/και της T είναι γενικά επίσης όμοιες με αυτές του Al 1050. Οι όποιες δευτερεύουσες διαφορές παρατηρούνται προφανώς έχουν σχέση με την μικρή διαφορά στη σύστασή τους.

6.2.1.4. Χρονοαμπερομετρία κατά την ποτενσιοστατική ανοδική οξείδωση δοκιμίων Al 99.5% διαστάσεων $5 \times 2.5, 5 \times 3$ και 6×5 cm 5×3 cm σε $P_{an} - P_{ref} = 25$ V

Οι χρονοαμπερομετρικές καμπύλες κατά την ανοδική οξείδωση Al 1050 δοκιμίων διαφόρων διαστάσεων και επομένως επιφάνειας προς οξείδωση σε C_a

= 0.25 M και $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ δίδονται στα Σχ. 24α–γ για όλη την περιοχή τιμών των χρόνων ανοδικής οξείδωσης (α) και για μικρότερες περιοχές χρόνων ανοδικής οξείδωσης 0 – 600 s (β) και 0 – 120 s (γ).



Σχ. 24. Χρονοαμπερομετρικές καμπύλες κατά την ανοδική οξείδωση Al 99.5% (Al 1050) δοκιμίων διαφόρων διαστάσεων σε $C_a = 0.25\text{ M}$, $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Η συμπεριφορά των καμπυλών είναι όμοια μέχρι πριν την επίτευξη του δεύτερου μεγίστου, Σχ. 24γ, μετά η εξέλιξη των διαγραμμάτων σχετικά διαφοροποιείται αλλά μετά από $\approx 2000\text{ s}$ οι καμπύλες συγκλίνουν και σχεδόν ταυτίζονται. Οι διαφορές που παρατηρούνται στην περιοχή των τιμών t πριν την επίτευξη του δεύτερου μεγίστου και μέχρι τη σύγκλιση των καμπυλών εντός του σταδίου σταθερής ανάπτυξης οφείλεται πιθανότατα σε πειραματικά σφάλματα που συνδυάζονται με μεταβατικά φαινόμενα μέσα σε αυτή την περιοχή χρόνων t που δεν επιτρέπουν μια αυστηρή αυτορύθμιση της ανοδικής διεργασίας. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η ποτενσιοστατική ανοδική οξείδωση δοκιμίων διαφόρων διαστάσεων (επιφάνειας) δεν εξασκεί αισθητή επίδραση στην πυκνότητα ρεύματος στα πολύ νωρίς στάδια και στο τελευταίο στάδιο σε μεγάλους χρόνους. Το σύστημα του οξειδίου και της δομής του

αυτορυθμίζονται έτσι ώστε να δώσουν την ίδια πυκνότητα ρεύματος ανεξαρτήτως της έκτασης της επιφάνειας που οξειδώνεται ανοδικά και βέβαια για επιφάνειες συγκρίσιμες με αυτές που εφαρμόστηκαν, Για υπερβολικά μικρότερες ή μεγαλύτερες επιφάνειες η συμπεριφορά μπορεί να αλλάξει. Παρατηρήθηκε ότι η ανάπτυξη των φιλμ ήταν κανονική/ομοιόμορφη για όλες τις διαστάσεις δοκιμίων. Είναι φανερό ότι οι διαστάσεις του δοκιμίου δεν παίζουν κανένα αισθητό ρόλο στην ανάπτυξη της πορώδους νανοδομής και της βέλτιστης οργάνωσής της στο στάδιο σταθερής ανάπτυξης αφού το ανοδικό δυναμικό και η πυκνότητα ρεύματος παραμένουν ανεξάρτητες των διαστάσεων του δοκιμίου και το φιλμ οξειδίου αναπτύσσεται κανονικά/ομοιόμορφα.

6.2.2. Τιμές των $P_{an} - P_{cath}$ και $P_{ref} - P_{cath}$ σε $P_{an} - P_{ref} = 25$ V και τιμές των $P_{an} - P_{ref}$ και $P_{ref} - P_{cath}$ σε $P_{an} - P_{cath} = 25$ V σε διάφορους ενδιάμεσους χαρακτηριστικούς t κατά την ποτενσιομετρική ανοδική οξείδωση σε διάφορες συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη C_a και θερμοκρασίες T δοκιμίων Al 99.5% (Al 1050) και Al 99.95% διαφόρων διαστάσεων

Κατά την ανοδική οξείδωση κρατώντας σταθερό π.χ. το δυναμικό $P_{an} - P_{ref}$ τότε τα δυναμικά $P_{an} - P_{cath}$ και $P_{ref} - P_{cath}$ παίρνουν κατάλληλες τιμές που μπορεί να μεταβάλλονται με το χρόνο. Το ίδιο συμβαίνει και με τις τιμές $P_{an} - P_{ref}$ και $P_{ref} - P_{cath}$ όταν το δυναμικό $P_{an} - P_{cath}$ κρατείται σταθερό. Οι τιμές των $P_{an} - P_{cath}$ και $P_{ref} - P_{cath}$ για $P_{an} - P_{ref} = 25$ V και των $P_{an} - P_{ref}$ και $P_{ref} - P_{cath}$ για $P_{an} - P_{cath} = 25$ V σε ενδιάμεσους χρόνους χαρακτηριστικούς χρόνους για τις συνθήκες που εφαρμόστηκαν δίδονται στον Πίνακα 3.

Table 3. Τιμές των $P_{an} - P_{cath}$ και $P_{ref} - P_{cath}$ σε $P_{an} - P_{ref} = 25$ V και τιμές των $P_{an} - P_{ref}$ και $P_{ref} - P_{cath}$ σε $P_{an} - P_{cath} = 25$ V σε διάφορους ενδιάμεσους χαρακτηριστικούς t κατά την ποτενσιομετρική ανοδική οξείδωση σε διάφορες συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη C_a και θερμοκρασίες T δοκιμίων Al 99.5% (Al 1050) και Al 99.95% διαφόρων διαστάσεων.

Al 1050 $P_{an} - P_{ref} = 25V$									
Διαστάσεις Δοκιμίων (cm×cm)	$C_a /$ M	$T /$ °C	$t /$ min	$t /$ s	Ενδιάμεσοι $t /$ min	Ενδιάμεσοι $t /$ s	$P_{an} - P_{ref} /$ V	$P_{an} - P_{cath} /$ V	$P_{ref} - P_{cath} /$ V
5×3	0.25	0	90	5400	0	0	-0.94	—	—
					10	600	25.0	23.37	-1.64
					24	1440	25.0	23.36	-1.64
					50	3000	25.0	23.32	-1.66
					90	5400	25.0	23.32	-1.67
5×3	5	90	5400	0	0	-0.96	—	—	
				10	600	25.0	23.30	-1.69	
				24	1440	25.0	23.28	-1.71	
				50	3000	25.0	23.26	-1.72	
				75	4500	25.0	23.25	-1.74	
5×3	10	90	5400	90	5400	25.0	23.32	-1.67	
				0	0	-0.96	—	—	
				15	900	25.0	23.21	-1.77	
				30	1800	25.0	23.21	-1.77	
5×3	15	90	5400	60	3600	25.0	23.22	-1.76	
				0	0	-0.95	—	—	
				15	900	25.0	23.16	-1.81	

				45	2700	25.0	23.17	-1.81
				75	4500	25.0	23.17	-1.81
5×3	20	90	5400	0	0	-0.96	-	-
				10	600	25.0	23.13	-1.87
				30	1800	25.0	23.13	-1.87
				50	3000	25.0	23.10	-1.88
				80	4800	25.0	23.11	-1.87
5×3	25	90	5400	0	0	-0.94	-	-
				15	900		23.08	-1.90
				45	2700		23.08	-1.89
				80	4800		23.09	-1.88
5×3	30	90	5400	0	0	-0.96	-	-
				10	600	25.0	23.03	-1.96
				34	2040	25.0	23.04	-1.95
				60	3600	25.0	23.02	-1.96
				80	4800	25.0	22.98	-2.01
5×3	35	60	3600	0	0	-0.95	-	-
				15	900	25.0	22.99	-1.99
				30	1800	25.0	22.98	-2.00
				50	3000	25.0	22.30	-2.69
3×2.5	20	90	5400	0	0	-0.97	-	-
				10	600	25.0	23.12	-1.88
				26	1560	25.0	23.13	-1.86
				45	2700	25.0	23.05	-1.95
				75	4500	25.0	23.03	-1.97
6×5	20	90	5400	0	0	-0.96	-	-
				10	600		23.12	-1.88
				26	1560		23.13	-1.86
				50	3000		23.05	-1.95
				75	4500		2.03	-1.97
5×3	0.51	0	90	5400	0	0	-0.96	-
				15	900	25.0	23.38	-1.61
				34	2040	25.0	23.38	-1.62
				60	3600	25.0	23.35	-1.64
				85	5100	25.0	23.34	-1.65
5×3	5	90	5400	0	0	-0.97	-	-
				10	600	25.0	23.32	-1.67
				30	1800	25.0	23.29	-1.69
				55	3300	25.0	23.28	-1.70
				85	5100	25.0	23.28	-1.70
5×3	10	90	5400	0	0	-0.95	-	-
				10	600	25.0	23.26	-1.73
				34	2040	25.0	23.25	-1.75
				70	4200	25.0	23.23	-1.76
				90	5400	25.0	23.24	-1.75
5×3	15	90	5400	0	0	-0.96	-	-
				15	900	25.0	23.16	-1.83
				34	2040	25.0	23.13	-1.85
				60	3600	25.0	23.12	-1.86
				85	5100	25.0	23.15	-1.84
5×3	20	90	5400	0	0	-0.95	-	-
				15	900	25.0	23.09	-1.92
				34	2040	25.0	23.07	-1.91
				60	3600	25.0	23.06	-1.91
				90	5400	25.0	23.05	-1.93
5×3	25	90	5400	0	0	-0.97	-	-
				15	900	25.0	23.06	-1.96
				30	1800	25.0	23.01	-1.97
				50	3000	25.0	22.59	-2.43
				70	4200	25.0	22.88	-2.11
				90	5400	25.0	22.95	-2.05
5×3	30	4'30"	270	0	0	-0.96	-	-
5×3	1.02	0	90	5400	0	0	-0.80	-
				15	900	25.0	23.24	-1.75
				40	2400	25.0	23.24	-1.75

					65	3900	25.0	23.24	-1.75
					90	5400	25.0	23.25	-1.74
5×3		5	90	5400	0	0	-0.86	—	—
					10	600	25.0	23.17	-1.83
					30	1800	25.0	23.15	-1.84
					50	3000	25.0	23.15	-1.84
					70	4200	25.0	23.16	-1.83
					90	5400	25.0	23.25	-1.74
5×3		10	0'49"	49	0	0	-0.97	—	—
5×3		10	0'35"	35	0	0	-0.85	—	—
5×3	1.53	0	2'20"	140	0	0	-0.99	—	—
5×3		0	2'10"	130	0	0	-1.00	—	—

Al 1050, $P_{an} - P_{cath} = 25V$

Διαστάσεις Δοκιμίων (cm×cm)	$C_n /$ M	$T /$ °C	$t /$ min	$t /$ s	Ενδιάμεσοι $t /$ min	Ενδιάμεσοι $t /$ s	$P_{an} - P_{ref}$ /V	$P_{an} - P_{cath}$ /V	$P_{ref} - P_{cath}$ /V
5×3	0.51	0	24	1440	0	0	-0.94	—	—
					5	300	26.74	25.0 V	-1.67
					10	600	26.77	25.0 V	-1.77
					20	1200	26.78	25.0 V	-1.76
5×3	0.51	0	25	1500	0	0	?	—	—
					10	600	26.78	25.0 V	-1.76
					20	1200	26.78	25.0 V	-1.75
5×3	0.51	0	120	7200	0	0	?	—	—
					5	300	26.71	25.0 V	-1.71
					10	600	26.75	25.0 V	-1.76
					20	1200	26.76	25.0 V	-1.76
					40	2400	26.77	25.0 V	-1.75
					60	3600	26.78	25.0 V	-1.75
					80	4800	26.75	25.0 V	-1.75
					100	6000	26.75	25.0 V	-1.75
					120.05	7203	26.76	25.0 V	-1.74
5×3	0.51	0	120	7200	0	0	-0.90	—	—
					10	600	26.77	25.0 V	-1.76
					20	1200	26.77	25.0 V	-1.75
					30	1800	26.77	25.0 V	-1.75
					60	3600	26.75	25.0 V	-1.74
					90	5400	26.74	25.0 V	-1.74
					120	7200	26.75	25.0 V	-1.74
5×3	0.51	5	15	900	0	0	-0.96	—	—
					10	600	26.84	25.0 V	-1.84
5×3	0.51	5	20	1200	0	0	-0.95	—	—
					5	300	26.73	25.0 V	-1.72
					10	600	26.74	25.0 V	-1.74
					20	1200	26.73	25.0 V	-1.74
5×3	0.51	5	75	4500	0	0	-0.96	—	—
					10	600	26.75	25.0 V	-1.75
					30	1800	26.75	25.0 V	-1.75
					70	4200	26.76	25.0 V	-1.75
5×3	0.51	5	90	5400	0	0	-0.87	—	—
					10	600	26.83	25.0 V	-1.79
					30	1800	26.8	25.0 V	-1.79
					70	4200	26.78	25.0 V	-1.77
5×3	0.51	5	90	5400	0	0	-0.94	—	—
					10	600	26.83	25.0 V	-1.82
					20	1200	26.83	25.0 V	-1.80
					40	2400	26.79	25.0 V	-1.78
					60	3600	26.78	25.0 V	-1.77
					80	4800	26.78	25.0 V	-1.78
5×3	0.51	5	90	5400	0	0	-0.96	—	—
					15	900	26.82	25.0 V	-1.80
					26	1560	26.8	25.0 V	-1.81
					40	2400	26.79	25.0 V	-1.78

					60	3600	26.78	25.0 V	-1.77
					80	4800	26.78	25.0 V	-1.77
5×3	0.51	10	5'04"	304	0	0	-0.96		
5×3	0.51	10	-6	360	0	0	-0.92		
5×3	0.51	10	6'09"	369	0	0	-0.95		
5×3	0.51	10	8'29"	509	0	0	-0.93		
5×3	1.02	0	1'20"	80	0	0	-0.92		
5×3	1.02	0	1'21,5"	81.5	0	0	-0.87		
5×3	1.02	0	1'29"	89	0	0	-0.86		
5×3	1.02	0	1'30"	90	0	0	?		
5×3	1.02	0	1'36"	96	0	0	-0.82		

Al 99.95%, $P_{an} - P_{ref} = 25V$

Διαστάσεις Δοκιμίων (cm×cm)	$C_a /$ M	$T /$ °C	$t /$ min	$t /$ s	Ενδιάμεσοι $t /$ min	Ενδιάμεσοι $t /$ s	$P_{an} - P_{ref} /$ V	$P_{an} - P_{cath} /$ V	$P_{ref} - P_{cath} /$ V
5×3	0.25	0	90	5400	0	0	-0.80	-	-
					10	600	25.0	23.37	1.64
					15	900	25.0	23.98	1.01
					34	2040	25.0	23.97	1.01
					55	3300	25.0	23.93	1.07
					80	4800	25.0	23.34	1.65
5×3	15	90	5400	0	0	-0.96	-	-	
				10	600	25.0	23.7	1.29	
				35	2100	25.0	23.26	1.73	
				60	3600	25.0	-	-	
				85	5100	25.0	23.25	1.74	
				0	0	-0.93	-	-	
5×3	25	90	5400	10	600	25.0	23.2	1.79	
				34	2040	25.0	23.17	1.82	
				60	3600	25.0	23.15	1.84	
				85	5100	25.0	23.12	1.87	
				0	0	-0.94	-	-	
				10	600	25.0	22.92	2.06	
5×3	0.51	0	90	5400	30	1800	25.0	22.87	2.11
					0	0	-0.78	-	-
					10	600	25.0	23.97	1.02
					24	1440	25.0	23.3	1.7
					45	2700	25.0	23.28	1.72
					75	4500	25.0	23.26	1.72
5×3	15	90	5400	85	5100	25.0	23.25	1.74	
				0	0	-0.97	-	-	
				10	600	25.0	23.15	1.83	
				24	1440	25.0	23.12	1.86	
				45	2700	25.0	23.12	1.88	
				75	4500	25.0	23.11	1.88	
5×3	25	90	5400	0	0	-0.97	-	-	
				15	900	25.0	23	1.99	
				30	1800	25.0	22.73	2.27	
				45	2700	25.0	22.67	2.33	
				65	3900	25.0	22.62	2.37	
				0	0	-0.97	-	-	
5×3	1.02	0	90	5400	0	0	-0.78	-	-
					10	600	25.0	23.7	1.29
					60	3600	25.0	23.25	1.74
					85	5100	25.0	23.25	1.74
					0	0	-0.99	-	-
					0	0	-0.96	-	-
5×3		10	0'35"	35	0	0	-	-	
5×3		10	0'30"	30	0	0	-0.98	-	
5×3	1.53	0	1'	60	0	0	-1.01	-	

Από τον Πίνακα 3 παρατηρείται ότι κρατώντας σταθερό το δυναμικό $P_{an} - P_{ref}$ τότε τα δυναμικά $P_{an} - P_{cath}$ και $P_{ref} - P_{cath}$ παίρνουν κατάλληλες τιμές σε ενδιάμεσους χρόνους οι οποίες δεν μεταβάλλονται σημαντικά με το χρόνο ενώ πάντα $P_{an} - P_{cath} < P_{an} - P_{ref}$. Κρατώντας σταθερό το δυναμικό $P_{an} - P_{cath}$ τότε τα δυναμικά $P_{an} - P_{ref}$ και $P_{ref} - P_{cath}$ παίρνουν ορισμένες τιμές οι οποίες επίσης δεν μεταβάλλονται σημαντικά με το χρόνο ενώ και πάλι $P_{an} - P_{ref} < P_{an} - P_{cath}$. Γενικά και στις δυο περιπτώσεις ή διαφορά των $P_{an} - P_{ref}$ και $P_{an} - P_{cath}$ είναι σημαντική γεγονός που δικαιολογεί τις μεγάλες διαφορές των εντάσεων ρεύματος που λαμβάνονται στις δυο περιπτώσεις για ίδιες συνθήκες C_a και T που υποδηλώνει ότι η άριστη οργάνωση της πορώδους δομής δεν μπορεί να αποδοθεί γενικά σε δυναμικό $P_{an} - P_{ref} = 25$ V είτε σε δυναμικό $P_{an} - P_{cath} = 25$ V. Για τη διευκρίνησή του απαιτείται παραπέρα ερευνητική εργασία. Οι τιμές των παραπάνω δυναμικών μπορούν να αξιοποιηθούν παραπέρα για την ηλεκτροχημική κινητική μελέτη της ανάπτυξης των ανοδικών φιλμ γεγονός που ξεφεύγει από τους σκοπούς της πτυχιακής αυτής εργασίας.

6.2.3. Εξάρτηση του διερχομένου φορτίου, του καταναλισκόμενου Al και του παραγόμενου οξειδίου από τις συνθήκες ανοδικής οξειδωσης και τον χρόνο. Μέσοι αριθμοί μεταφοράς των ιόντων O^{2-} και Al^{3+} στο στρώμα φράγματος του φιλμ οξειδίου του αργιλίου

Το φορτίο που διέρχεται από το σύνολο της προς οξείδωση επιφάνειας της ανόδου S_g , Q , κατά την ηλεκτρόλυση υπολογίστηκε με επαρκή ακρίβεια με αριθμητική ολοκλήρωση των χρονοαμπερομετρικών καμπυλών. Στον Πίνακα 5 δίδονται το φορτίο αυτό, η μάζα του Al που καταναλώθηκε και η οποία βρέθηκε με εκλεκτική διάλυση του οξειδίου ($m_{Al,sod}$) και από το νόμο του Faraday με βάση το παραπάνω φορτίο ($m_{Al,F}$) και η μάζα του παραγόμενου οξειδίου η οποία βρέθηκε με σχετικό κινητικό μοντέλο βασισμένο σε ισοζύγιο μάζας ($m_{ox,model}$) και με εκλεκτική διάλυση του οξειδίου ($m_{ox,sod}$).

Πίνακας 5. Φορτίο Q που διέρχεται από το σύνολο της προς οξείδωση επιφάνειας S_g της ανόδου Al, μάζα του Al που καταναλώθηκε η οποία βρέθηκε με εκλεκτική διάλυση του οξειδίου ($m_{Al,sod}$) και από το νόμο του Faraday ($m_{Al,F}$) και το παραπάνω φορτίο και η μάζα του παραγόμενου οξειδίου η οποία βρέθηκε με σχετικό κινητικό μοντέλο βασισμένο σε ισοζύγιο μάζας ($m_{ox,model}$) και με εκλεκτική διάλυση του οξειδίου ($m_{ox,sod}$).

Al 99.5% (Al 1050), $P_{an} - P_{ref} = 25V$

Διαστάσεις Δοκιμίων (cm×cm)	$C_a /$ M	$T /$ °C	$t /$ min	$t /$ s	$Q /$ C	$m_{Al,sod} /$ g	$m_{Al,F} /$ g	$m_{ox,model} /$ g	$m_{ox,sod} /$ g
5×3	0.25	0	90	5400	204.4		0.019053	0.027753	
5×3		5	90	5400	308.8	0.02945	0.028785	0.041785	0.04245
5×3		10	90	5400	457.0		0.042599	0.061849	
5×3		15	90	5400	715.7	0.06678	0.066714	0.095254	0.09532
5×3		20	90	5400	1020.1		0.095088	0.133928	
5×3		25	90	5400	1500.8		0.139897	0.191657	
5×3		30	90	5400	2648.1	0.24645	0.246842	0.329362	0.32897
5×3		35	60	3600	4349.6		0.405446	0.467436	
3×2.5		20	90	5400	548.7		0.051147	0.072737	
6×5		20	90	5400	2050.1		0.191099	0.277679	

5×3	0.51	0	90	5400	435.3		0.040576	0.062186	
5×3		5	90	5400	718.9	0.06640	0.067012	0.100602	0.09999
5×3		10	90	5400	1106.8		0.10317	0.15482	
5×3		15	90	5400	1692.5	0.19248	0.157766	0.173306	0.20802
5×3		20	90	5400	2688.9		0.250645	0.366075	
5×3		25	90	5400	7021.0		0.65446	0.90523	
5×3		30	4'30"	270	488.5		0.045535	0.061075	
5×3	1.02	0	90	5400	1155.4		0.1077	0.16942	
5×3		5	90	5400	2144.3		0.19988	0.31499	
5×3		10	0'49"	49	25.8		0.002405	0.003685	
5×3		10	0'35"	35	26.3		0.002452	0.003792	
5×3	1.53	0	2'20"	140	137.0		0.01277	0.017	
5×3		0	2'10"	130	62.3		0.005807	0.008737	

Al 99.5% (Al 1050), $P_{an} - P_{cath} = 25V$

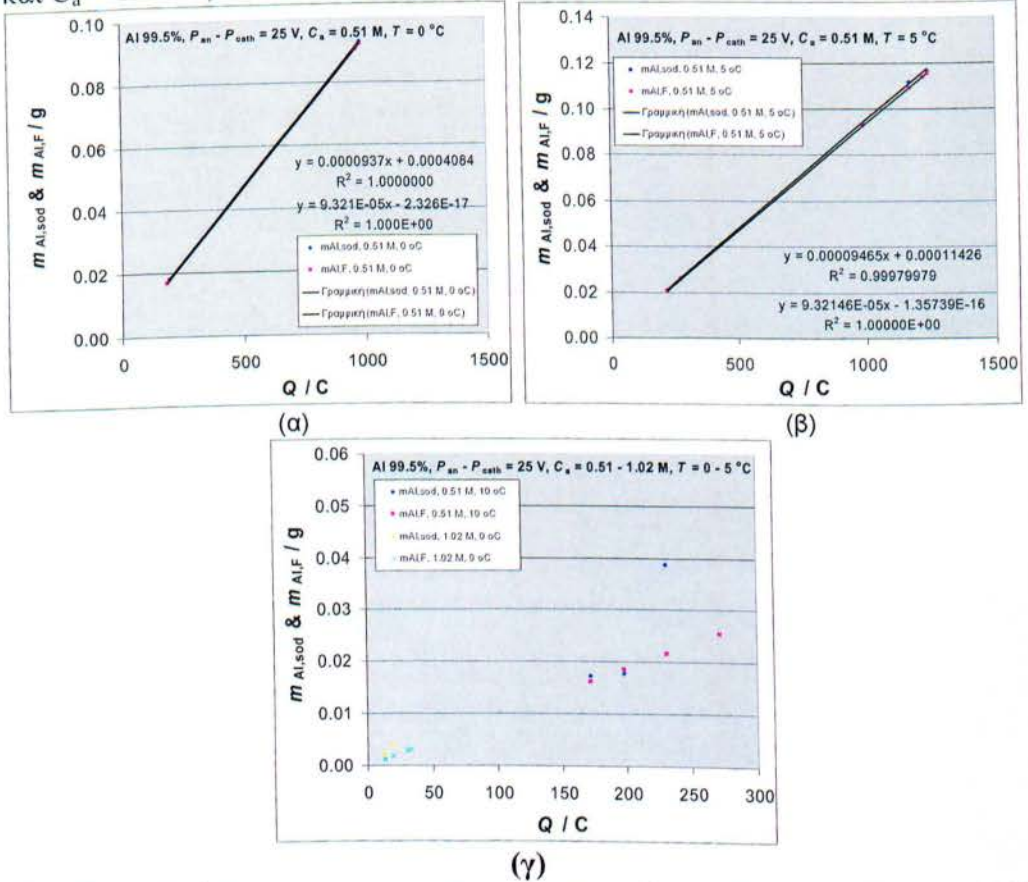
Διαστάσεις δοκιμίου (cm×cm)	$C_a /$ M	$T /$ °C	$t /$ min	$t /$ s	$Q /$ C	$m_{Al,sod} /$ g	$m_{Al,F} /$ g	$m_{ox,model} /$ g	$m_{ox,sod} /$ g
5×3	0.51	0	24	1440	181.2		0.01689	0.02637	
5×3	0.51	0	25	1500	190.3	0.01823	0.01774	0.02722	0.02892
5×3	0.51	0	120	7200	984.6	0.09263	0.09178	0.14153	0.14261
5×3	0.51	0	120	7200	968.4		0.09026	0.13910	
5×3	0.51	5	15	900	220.4		0.02054	0.03269	
5×3	0.51	5	20	1200	271.8	0.02590	0.02533	0.04002	0.04086
5×3	0.51	5	75	4500	989.7	0.09332	0.09225	0.14269	0.14409
5×3	0.51	5	90	5400	1171.3	0.11179	0.10918	0.17027	0.17299
5×3	0.51	5	90	5400	1221.3		0.11385	0.17663	
5×3	0.51	5	90	5400	1240.1	0.11707	0.11559	0.18047	0.18218
5×3	0.51	10	'04"	304	198.2	0.01779	0.01847	0.02979	0.02915
5×3	0.51	10	~6	360	231.2	0.03876	0.02155	0.03479	0.05217
5×3	0.51	10	6'09"	369	172.5	0.01730	0.01608	0.02530	0.02677
5×3	0.51	10	8'29"	509	271.7		0.02533	0.03835	
5×3	1.02	0	1'20"	80	13.4	0.00225	0.00125	0.00144	0.00246
5×3	1.02	0	1'21,5"	81.5	13.4	0.00225	0.00125	0.00144	0.00246
5×3	1.02	0	1'29"	89	19.8	0.00398	0.00185	0.00370	0.00582
5×3	1.02	0	1'30"	90	33.1		0.00309	0.00459	
5×3	1.02	0	1'36"	96	30.7		0.00286	0.00481	

Al 99.95%, $P_{an} - P_{ref} = 25V$

Specimens Dimensions (cm×cm)	$C_a /$ M	$T /$ °C	$t /$ min	$t /$ s	$Q /$ C	$m_{Al,sod} /$ g	$m_{Al,F} /$ g	$m_{ox,model} /$ g	$m_{ox,sod} /$ g
5×3	0.25	0	90	5400	230.2		0.02146	0.03200	
5×3		15	90	5400	771.6	0.07331	0.07192	0.10472	0.10611
5×3		25	90	5400	1647.5		0.15357	0.21439	
5×3		35	45	2700	3207.6		0.29900	0.36678	
5×3	0.51	0	90	5400	501.3		0.04673	0.07149	
5×3		15	90	5400	2078.8	0.19548	0.19378	0.29300	0.29470
5×3		25	90	5400	10205.5		0.95130	1.04481	
5×3		30	3'	180	603.3		0.05624	0.03429	
5×3	1.02	0	90	5400	1835.8		0.17112	0.27577	
5×3		5	1'05"	65	47.6		0.00444	0.00393	
5×3		10	0'35"	35	25.0		0.00233	0.00254	
5×3		10	0'30"	30	23.6		0.00220	0.00179	
5×3	1.53	0	1'	60	40.8				

Τα διαγράμματα $m_{Al,sod}$ και $m_{Al,F}$ ως προς Q για το Al 99.5% (Al 1050), $P_{an} - P_{cath} = 25 V$ και συνθήκες $C_a = 0.51 M$, $T = 0 ^\circ C$ και $C_a = 0.51 M$, $T = 5 ^\circ C$

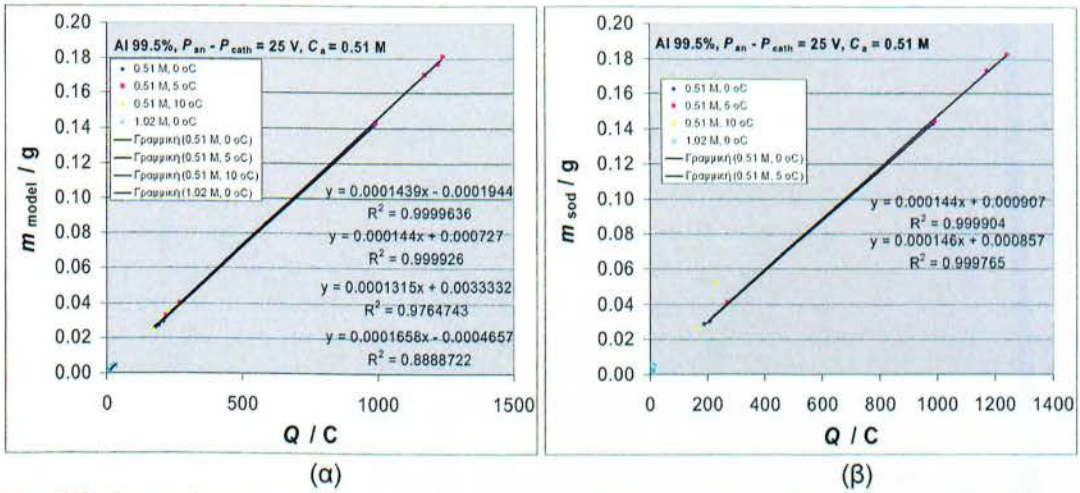
δίδονται στο Σχ. 25-β και τα διαγράμματα σε συνθήκες $C_a = 0.51 \text{ M}$, $T = 10^\circ \text{C}$ και $C_a = 1.02 \text{ M}$, $T = 0^\circ \text{C}$ στο Σχ. 25γ.



Σχ. 25. Διαγράμματα $m_{\text{Al,sod}}$ και $m_{\text{Al,F}}$ ως προς Q για το Al 99.5% (Al 1050), $P_{\text{an}} - P_{\text{cath}} = 25 \text{ V}$ σε συνθήκες $C_a = 0.51 \text{ M}$, $T = 0^\circ \text{C}$ (α), $C_a = 0.51 \text{ M}$, $T = 5^\circ \text{C}$ (β) και $C_a = 0.51 \text{ M}$, $T = 10^\circ \text{C}$ και $C_a = 1.02 \text{ M}$, $T = 0^\circ \text{C}$ (γ).

Τα διαγράμματα των Σχ. 25-β είναι πολύ καλές ευθείες που σημαίνει ότι η μέθοδος υπολογισμού του Q είναι αξιόπιστη και το καταναλισκόμενο Al υπακούει στο νόμο Faraday και κατά την ποτενσιοστατική ανοδική οξείδωση. Στο Σχ. 25γ τα σημεία εκτός από δύο είναι κοντά σε ευθεία γραμμή με κλίση κοντινή σε αυτήν που προβλέπει ο νόμος του Faraday. Η εκτροπή που παρατηρείται κυρίως στα δυο αυτά σημεία οφείλονται σε πειραματικά σφάλματα που προκύπτουν από αδυναμία ελέγχου και καταγραφής των σχετικών μετρήσεων σε συνθήκες υπερβολικά γρήγορης μεταβολής του ρεύματος με το χρόνο σε όλη τη χρονική διάρκεια της σύντομης ανοδικής οξείδωσης ή προς το τέλος της σχετικά σύντομης ανοδικής οξείδωσης κλπ. Τα αποτελέσματα σε αυτές τις συνθήκες δεν κρίνονται αξιόπιστα.

Η μάζα του οξειδίου $m_{\text{ox,model}}$ και $m_{\text{ox,sod}}$ μεταβάλλεται με το Q στις προαναφερθείσες συνθήκες όπως φαίνεται στο Σχ. 26



Σχ. 26. Διαγράμματα $m_{ox,model}$ (α) και $m_{ox,sod}$ (β) ως προς Q για το Al 99.5% (Al 1050), $P_{an} - P_{cath} = 25$ V σε συνθήκες $C_a = 0.51$ M, $T = 0$ °C και $C_a = 0.51$ M, $T = 5$ °C και $C_a = 0.51$ M, $T = 10$ °C και $C_a = 1.02$ M, $T = 0$ °C.

Παρατηρείται ότι στο Σχ. 26α για τις δυο πρώτες συνθήκες τα διαγράμματα είναι καλές ευθείες και για τα δυο τελευταία είναι ανεκτές. Στο Σχ. 26β τα διαγράμματα είναι και πάλι καλές ευθείες για τις δυο πρώτες συνθήκες και για τις δυο τελευταίες τα αποτελέσματα φαίνεται ότι εμπεριέχουν σημαντικά σφάλματα όπως αναμενόταν με βάση και τα σχόλια που έγιναν για τα αντίστοιχα διαγράμματα του Σχ. 26γ που αφορούν τη μεταβολή του καταναλισκόμενου μετάλλου Al με το Q . Είναι φανερό ότι τα σφάλματα που συναντιόνται εδώ αφορούν μάλλον την επιλεκτική διάλυση του οξειδίου και τις σχετικές ζυγίσεις των δοκιμίων τα οποία μεγεθύνονται λαμβάνοντας υπόψη την αδυναμία αυστηρού ελέγχου του σταθερού δυναμικού με το χρόνο και της αντίστοιχης καταγραφής του ταχέως μεταβαλλόμενου ρεύματος που επηρεάζει δυσμενώς τον ακριβή υπολογισμό του φορτίου. Επομένως στην περίπτωση αυτή ο υπολογισμός των αριθμών μεταφοράς έχει νόημα μόνο για τις συνθήκες όπου αποκλείονται τέτοια σημαντικά σφάλματα. Άρα ο υπολογισμός τους θα έχει νόημα μόνο για τις δυο πρώτες συνθήκες.

Εδώ επειδή γενικά το ρεύμα μεταβάλλεται για μακρύ χρονικό διάστημα πριν τη σταθεροποίησή του, όπου αυτή επιτυγχάνεται, είναι φανερό επίσης ότι η τιμή t_{an} που μπορεί να υπολογιστεί αφορά μια μέση τιμή αφού όπως έχει προηγουμένως [30-32,36] δείχτεί αυτός είναι συνάρτηση της πυκνότητας ρεύματος και της θερμοκρασίας. Υπ' αυτούς του όρους για τον υπολογισμό του t_{an} δεν είναι απαραίτητη η χρήση της εξίσωσης (15) και η μέση του τιμή μπορεί να υπολογιστεί από την κλίση των ευθειών των Σχ. 26α-β και από τη σχέση $t_{an} = k^{-1}(dm_{ox}/dQ)$. Από τις κλίσεις των ευθειών στο Σχ. 26α προκύπτει $t_{an} = 0.817$ και 0.820 για την πρώτη και δεύτερη συνθήκη ενώ από αυτές στο Σχ. 26β $t_{an} = 0.817$ και 0.830 αντίστοιχα. Ο αριθμός μεταφοράς t_{an} είναι σχεδόν ίδιος ανεξάρτητα από τη μάζα οξειδίου που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό,

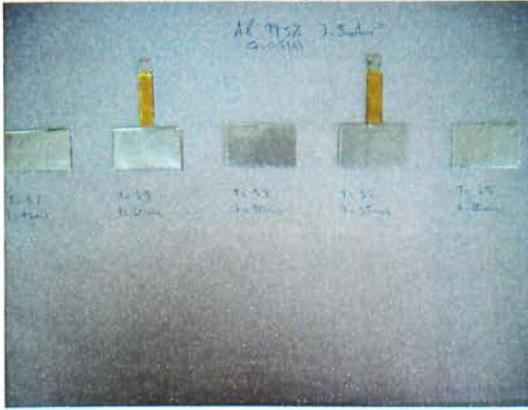
$m_{ox,model}$ ή $m_{ox,sod}$. Μια ανεπαίσθητη αύξηση του t_{an} παρατηρείται από την πρώτη στη δεύτερη συνθήκη που ερμηνεύεται ως εξής: Στη δεύτερη συνθήκη η θερμοκρασία αυξάνεται και ο αριθμός μεταφοράς οφείλει να μειωθεί [30-32,36] αλλά ταυτόχρονα η μέση πυκνότητα ρεύματος αυξάνεται πολύ, Σχ. 22α και β, που με τη σειρά της προκαλεί αύξηση του t_{an} [30-32,36]. Η αύξηση αυτή υπερβαίνει τη προηγούμενη μείωση που προκαλεί η αύξηση της θερμοκρασίας. Οι αριθμοί μεταφοράς που βρέθηκαν εδώ είναι επίσης ελαφρά μεγαλύτεροι από αυτούς που βρέθηκαν κατά την αμπεροστατική ανοδική οξείδωση και ίδιες C_a και T επειδή εδώ οι μέσες πυκνότητες ρεύματος είναι αρκετά μεγαλύτερες από αυτές που εφαρμόστηκαν κατά την αμπεροστατική ανοδική οξείδωση. Όως ήδη αναφέρθηκε αύξηση της j αυξάνει τον t_{an} .

6.3. Μακροσκοπικός χαρακτηρισμός της ανάπτυξης των φιλμ ανοδικού οξειδίου του αργιλίου ως κανονικής/ομοιόμορφης και μη κατά την αμπεροστατική και ποτενσιοστατική ανοδική οξείδωση του Al. Σύγκριση των αποτελεσμάτων κατά την ποτενσιοστατική ανοδική οξείδωση με την χρονοαμπερομετρική συμπεριφορά

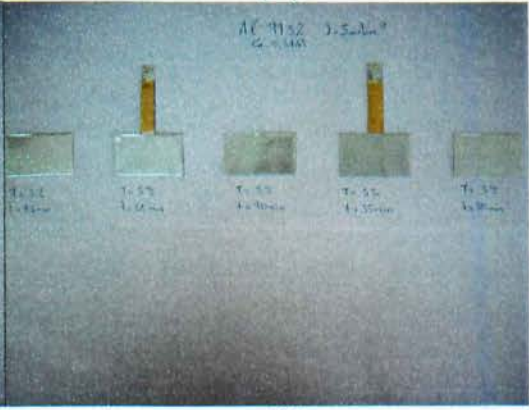
Οι μακροσκοπικές παρατηρήσεις της επιφάνειας των φιλμ έγιναν με το μάτι και με μεγεθυντικό φακό. Στο Σχ. 25 δίδονται διπλές φωτογραφίες (a-m) και (a'-m') της επιφάνειας των δοκιμίων έτσι ώστε να απεικονίζονται και οι δυο πλευρές επειδή είναι δυνατόν να παρατηρηθεί διαφορά όσον αφορά την παρουσία κανονικής ή ανώμαλης ανάπτυξης του οξειδίου σ' αυτές καθώς επίσης και στο είδος και την ένταση της ανώμαλης ανάπτυξης. Σε ορισμένα δοκίμια παρουσιάζεται η εικόνα της επιφάνειας των φιλμ οξειδίων πάνω στα δοκίμια ενώ σε άλλα δοκίμια, π.χ. σε αυτά που το μονωμένο στέλεχος έχει κοπεί, παρουσιάζεται η εικόνα του υποκείμενου μετάλλου Al μετά την εκλεκτική απομάκρυνση του οξειδίου. Και σε αυτές τις φωτογραφίες είναι δυνατή η διάκριση δοκιμίων στα οποία τα φιλμ οξειδίου έχουν αναπτυχθεί κανονικά ή ανώμαλα επειδή στα σημεία όπου επιταχύνεται η οξείδωση και ανάπτυξη του φιλμ (σημεία ανώμαλης ανάπτυξης) το Al αναλώνεται με μεγαλύτερη ταχύτητα και επομένως σχηματίζονται κοιλώματα και επίσης η υφή του μετάλλου μεταβάλλεται.



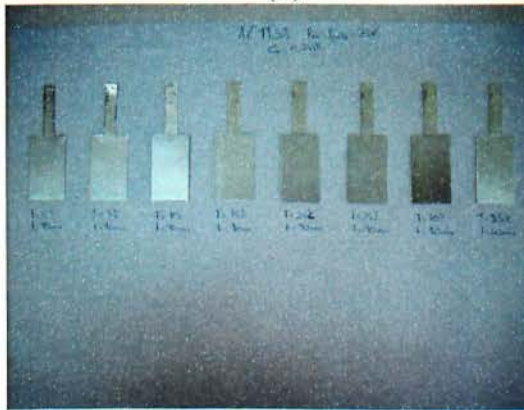
(a)



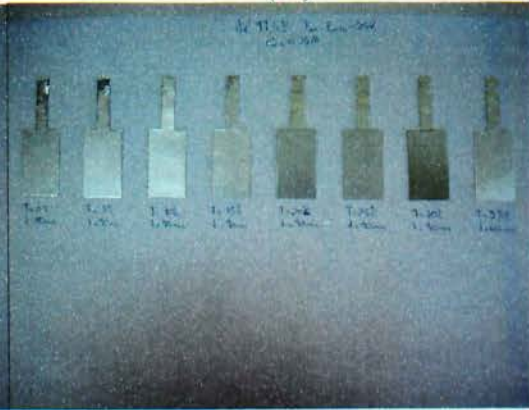
(a')



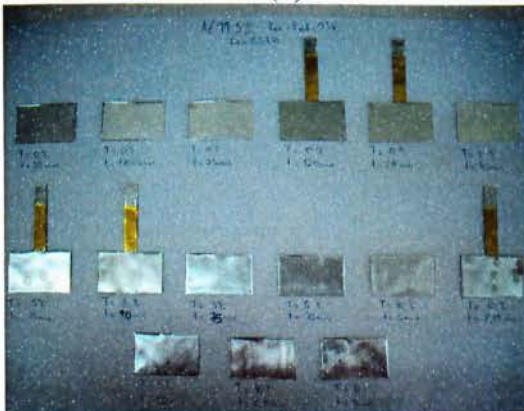
(b)



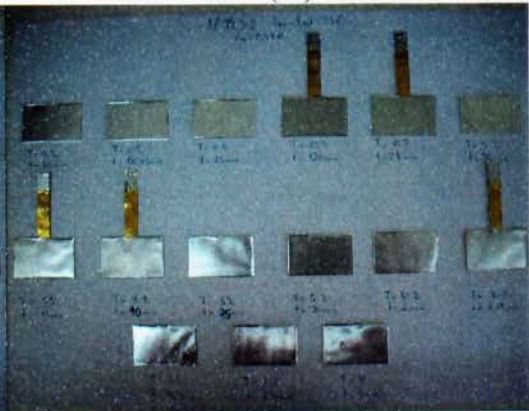
(b')



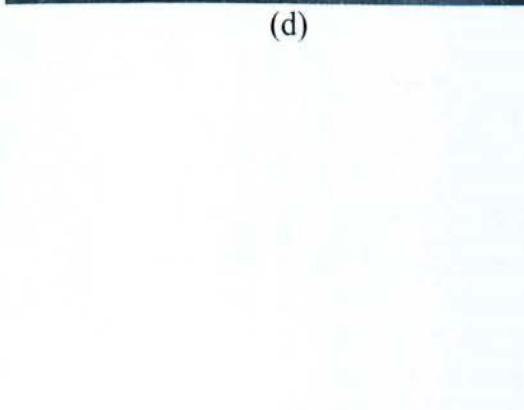
(c)



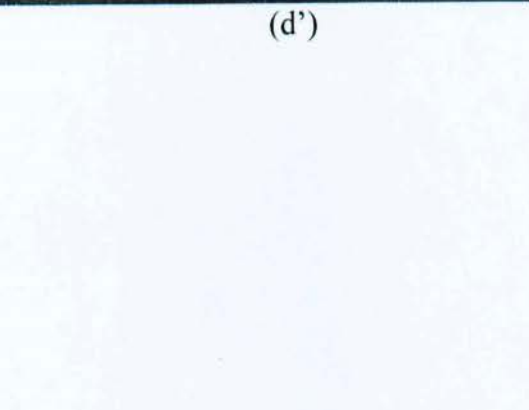
(c')

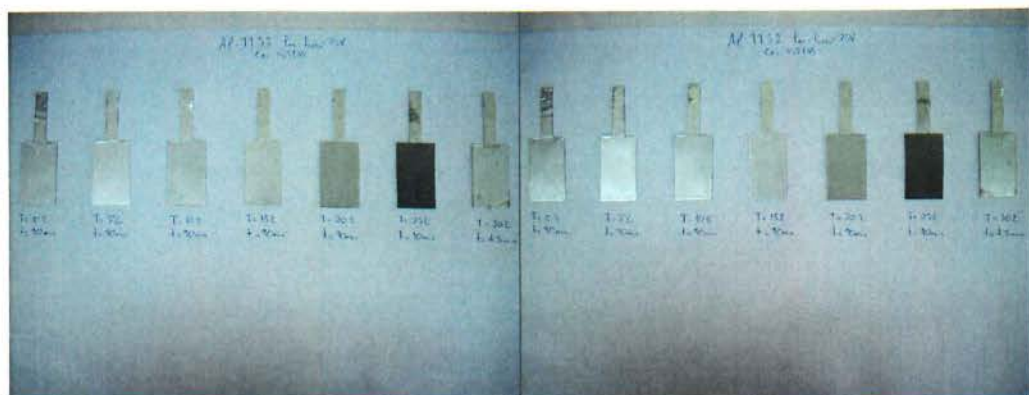


(d)



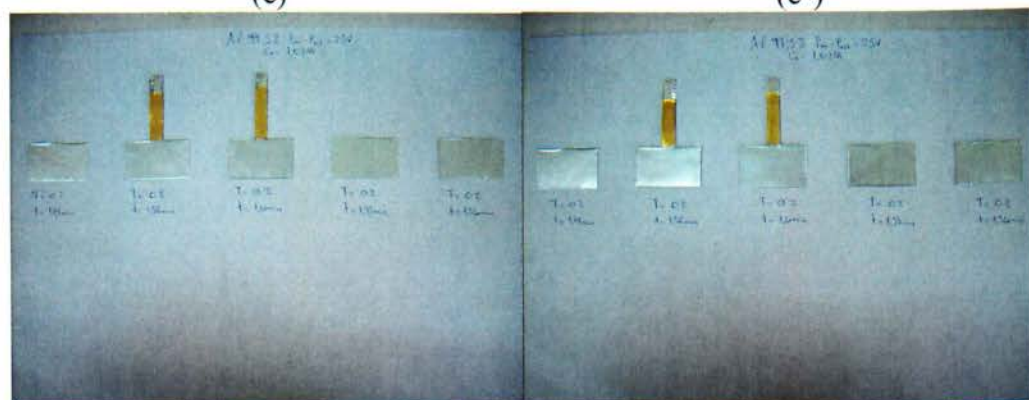
(d')





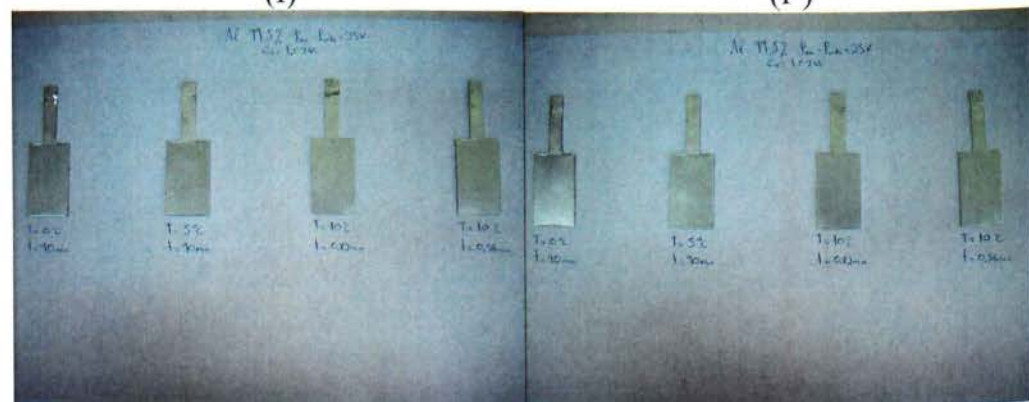
(e)

(e')



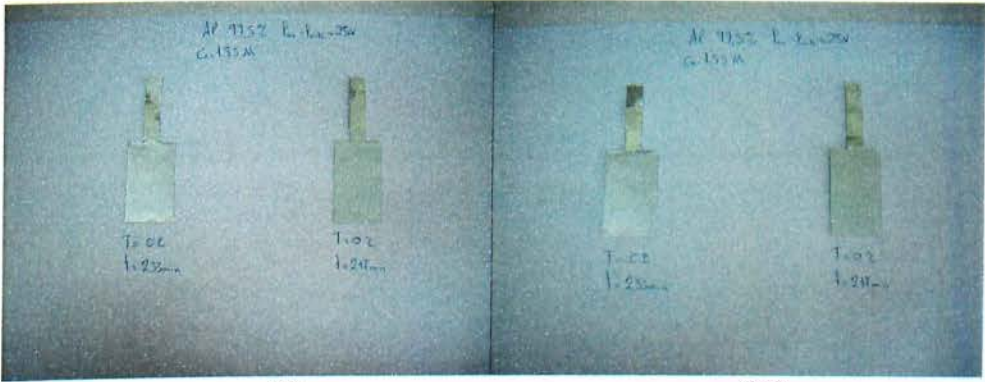
(f)

(f')



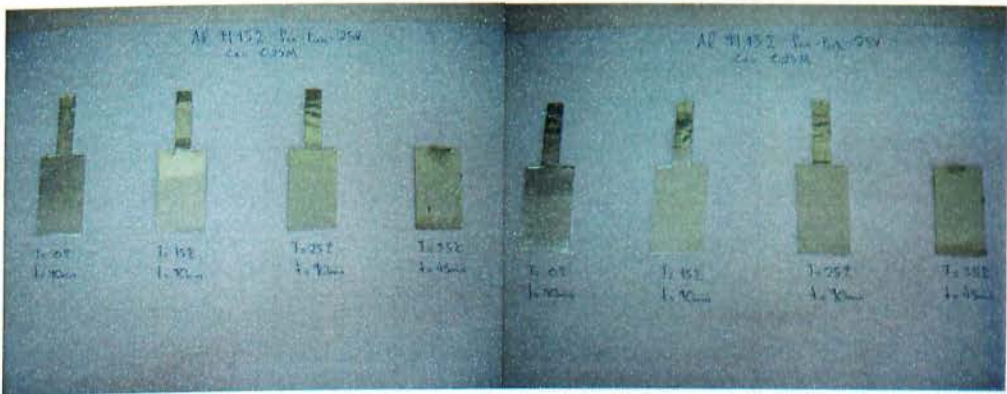
(g)

(g')



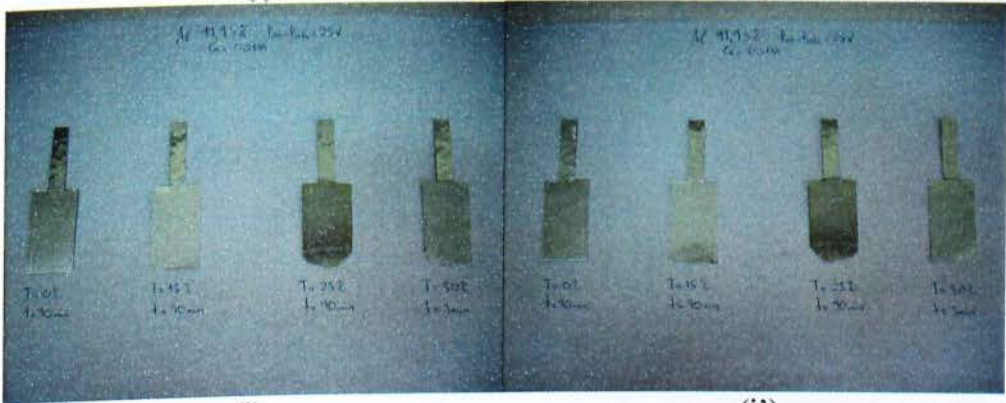
(h)

(h')



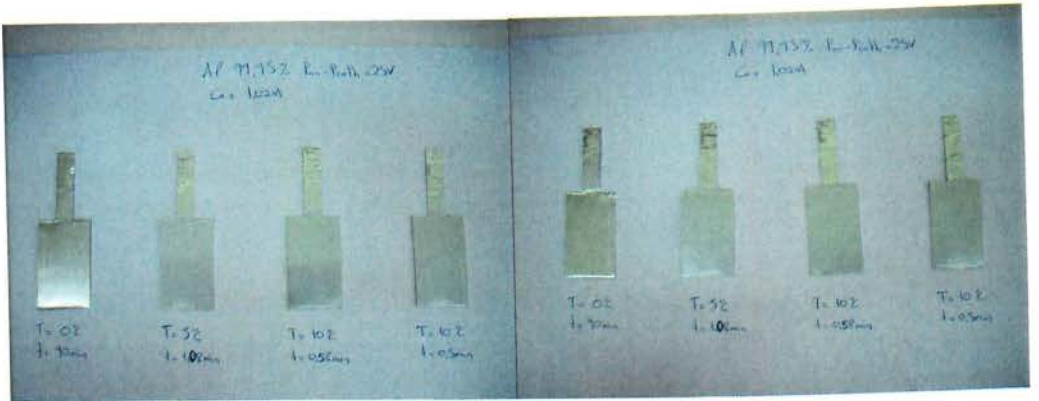
(i)

(i')



(j)

(j')

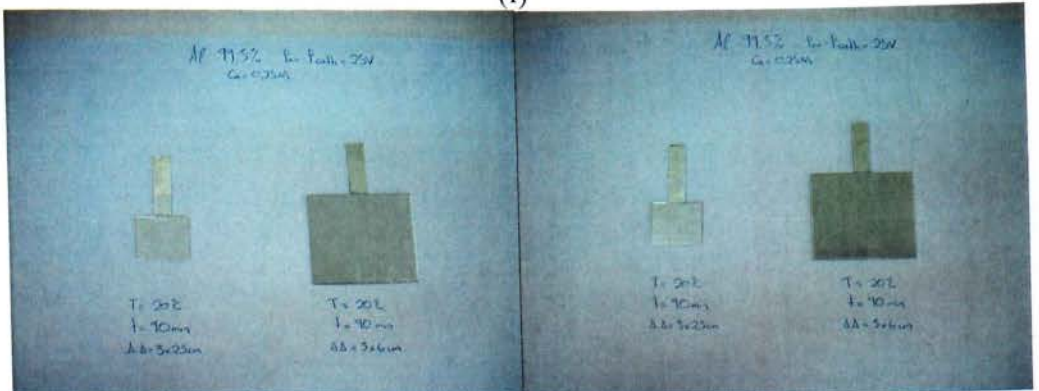


(k)

(k')



(l)



(m)

(m')

Σχ. 25. Φωτογραφίες και των δύο επιφανειών των δοκιμίων όπου διακρίνεται η κανονική/ομοιόμορφη και η ανώμαλη ανάπτυξη των φιλμ ανοδικού οξειδίου του αργιλίου τύπου pitting ή burning.

Επειδή στις αμπεροστατικές συνθήκες που εφαρμόστηκαν η ανάπτυξη των φιλμ ήταν πάντα κανονική/ομοιόμορφη, στον Πίνακα 4 παρουσιάζονται συνοπτικά οι παρατηρήσεις που αφορούν την κανονική/ομοιόμορφη ή μη ανάπτυξη των ανοδικών φιλμ κατά την ποτενσιομετρική ανοδική οξείδωση

δοκιμίων Al 99.5% (Al 1050) and 99.95% στις συνθήκες και διαστάσεις δοκιμίων που εφαρμόστηκαν. Η κανονική ομοιόμορφη ανάπτυξη συμβολίζονται με (κ), η καθαρά ανώμαλη τοποηλεκτροχημική ανάπτυξη οξειδίου και συνακόλουθα επιταχυνόμενη κατανάλωση Al (δηλαδή εκτεταμένο pitting) ή έντονη τοποηλεκτροχημική ανάπτυξη οξειδίου και κατανάλωση Al σε ευρείες περιοχές που αποκτούν σκούρο χρώμα (δηλαδή κάψιμο burning) συμβολίζεται με (α), ο ενδιάμεσος βαθμός ανώμαλης ανομοιόμορφης ανάπτυξης των φιλμ που είναι εύκολα ανιχνεύσιμη οπτικά ή με μεγεθυντικό φακό με (α') και ο ενδιάμεσο βαθμός ανώμαλης ανομοιόμορφης ανάπτυξης των φιλμ που είναι μόλις ανιχνεύσιμη οπτικά ή με μεγεθυντικό φακό (α'').

Πίνακας 4. Συνθήκες και χρόνοι ποτενσιοστατικής ανοδικής οξείδωσης του Al όπου παρατηρείται κανονική/ομοιόμορφη ανάπτυξη των φιλμ (κ), καθαρή και εκτεταμένη ανώμαλη ανάπτυξη με εμφάνιση έντονου pitting ή/και καψίματος burning (α), όχι ισχυρή αλλά εύκολα ανιχνεύσιμη ανώμαλη ανάπτυξη (α') και όχι ισχυρή και μόλις ανιχνεύσιμη ανώμαλη ανάπτυξη (α'').

Al 1050, $P_{an} - P_{ref} = 25 \text{ V}$

Al 1050, $P_{an} - P_{cath} = 25 \text{ V}$

Διαστάσεις Δοκιμίων (cm ² ×cm)	$C_a /$ M	$T /$ °C	$t /$ min	$t /$ s	Τύπος Ανάπτυξης	Διαστάσεις Δοκιμίων (cm ² ×cm)	$C_a /$ M	$T /$ °C	$t /$ min	$t /$ s	Τύπος Ανάπτυξης
5×3	0.25	0	90	5400	κ	5×3	0.51	0	24	1440	ης
5×3		5	90	5400	κ	5×3			25	1500	κ
5×3		10	90	5400	κ	5×3			120	7200	κ
5×3		15	90	5400	κ	5×3			120	7200	α' άκρα
5×3		20	90	5400	κ						
5×3		25	90	5400	κ	5×3	0.51	5	15	900	α μέση, άκρα
5×3		30	90	5400	α	5×3			20	1200	α μέση, άκρα
5×3		35	60	3600	α	5×3			75	4500	α μέση
3×2.5		20	90	5400	κ	5×3			90	5400	γ
6×5		20	90	5400	κ	5×3			90	5400	α μέση, άκρα
5×3	0.51	0	90	5400	κ	5×3			90	5400	α μέση, άκρα
5×3		5	90	5400	κ						
5×3		10	90	5400	κ	5×3	0.51	10	5' 04"	304	α μέση, άκρα
5×3		15	90	5400	κ	5×3			6	360	α μέση, άκρα
5×3		20	90	5400	κ	5×3			6' 09"	369	α μέση, άκρα
5×3		25	90	5400	κ?	5×3			8' 29"	509	α μέση, άκρα
5×3		30	4'30"	270	α						
5×3	1.02	0	90	5400	κ	5×3	1.02	0	1' 20"	80	κ
5×3		5	90	5400	κ	5×3			1'	81.5	κ
5×3		10	0'49"	49	α"	5×3			21.5"		
5×3		10	0'35"	35	α'	5×3			1' 29"	89	α' μέση, άκρα
5×3	1.53	0	2'20"	140	α	5×3			1' 30"	90	α" άκρα
5×3		0	2'10"	130	α	5×3			1'	96	α" άκρα
									36"		

Al 99.95%, $P_{an} - P_{ref} = 25$ V

Διαστάσεις Δοκιμίων (cm×cm)	$C_a /$ M	$T /$ °C	$t /$ min	$t /$ s	Τύπος Ανάπτυξης
5×3	0.25	0	90	5400	κ
5×3		15	90	5400	κ
5×3		25	90	5400	κ
5×3		35	45	2700	α
5×3	0.51	0	90	5400	κ
5×3		15	90	5400	κ
5×3		25	90	5400	α
5×3		30	3'	180	α
5×3	1.02	0	90	5400	κ
5×3		5	1'05"	65	α
5×3		10	0'35"	35	α
5×3		10	0'30"	30	α
5×3	1.53	0	1'	60	α

Σύγκριση των αποτελεσμάτων του Πίνακα 4 με τις χρονοαμπερομετρικές καμπύλες των Σχ. 21 – 24 δείχνει ότι με αύξηση της θερμοκρασίας T μέχρις αυτής στην οποία σε παρατεταμένη ανοδική οξειδωση η σταθερή κατάσταση ανάπτυξης του φιλμ συνοδεύεται από ομαλή σχεδόν επίπεδο διάγραμμα j ως προς t η ανάπτυξη του φιλμ είναι κανονική/ομοιόμορφη. Με παραπέρα αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρείται κατά μέσο όρο υπερβολική αύξηση της πυκνότητας ρεύματος, το προφίλ αυτού του διαγράμματος γίνεται ακανόνιστο και με την αύξηση της θερμοκρασίας η ανάπτυξη του φιλμ σταδιακά μετασχηματίζεται σε πλήρως ανώμαλη. Η οριακή T μέχρι την οποία παρατηρείται κανονική ανάπτυξη του φιλμ μειώνεται με αύξηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη C_a . Από την άλλη η οριακή πυκνότητα ρεύματος δεν δείχνει να μεταβάλλεται δραματικά με την C_a και την T και φαίνεται ότι είναι χονδρικά γύρω στα ≈ 10 mA cm⁻².

Η σύγκριση των αποτελεσμάτων για το Al 99.5% (Al 1050) και 99.95% δείχνει όμοια συμπεριφορά χωρίς αισθητές διαφορές. Οι όποιες ανεπαίσθητες διαφορές οφείλονται στην διαφορά σύστασής τους. Και στις δυο περιπτώσεις κανονική ανάπτυξη φιλμ δεν παρατηρείται ποτέ για $C_a > 1.02$ M ακόμη και για $T = 0$ °C και γι' αυτό άριστη οργάνωση δομής δεν αναμένεται ποτέ σε τέτοιες C_a και $T \geq 0$ °C. Η σύγκριση όμως των αποτελεσμάτων που αφορούν το Al 99.5% (Al 1050) για $P_{an} - P_{ref} = 25$ V και $P_{an} - P_{cath} = 25$ V σε όμοιες συνθήκες C_a και T δείχνει μεγάλες διαφορές. Για ίδια C_a , η T μέχρι την οποία παρατηρείται κανονική ανάπτυξη του φιλμ μειώνεται δραστικά για $P_{an} - P_{cath} = 25$ V και μάλιστα για $C_a \geq 0.51$ M και $T \geq 0$ °C δεν παρατηρείται κανονική/ομοιόμορφη ανάπτυξη του φιλμ οξειδίου. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι για $P_{an} - P_{cath} = 25$ V το ανοδικό δυναμικό $P_{an} - P_{ref}$ γίνεται σημαντικά μεγαλύτερο από 25 V και συνακόλουθα το αντίστοιχο ρεύμα αυξάνεται πολύ. Η μεγάλη αυτή αύξηση της πυκνότητας ρεύματος συντελεί στην μη κανονική/ομοιόμορφη ανάπτυξη του φιλμ. Το τελευταίο υποδεικνύει τη σημασία της πυκνότητας ρεύματος j σε συνδυασμό με την T στον τύπο ανάπτυξης του φιλμ όπως άλλωστε είχε αποκαλυφτεί σε προηγούμενη έρευνα [34,35]. Οι χρονοαμπερομετρικές καμπύλες μπορούν όμως να χρησιμεύσουν ως κριτήριο για την

ομαλή/ομοιόμορφη ανάπτυξη του φιλμ οξειδίου σε γαλβανοστατική ανοδική οξείδωση.

Προσεκτική παρατήρηση των αποτελεσμάτων για το Al 99.5% (Al 1050) και $P_{an} - P_{cath} = 25$ V δείχνει ότι η συνθήκη $C_a = 0.51$ M, $T = 0$ °C βρίσκεται πολύ κοντά στο όριο κανονικής ανάπτυξης έτσι ώστε ακόμη και σ' αυτήν την συνθήκη μπορεί να εμφανιστεί δοκίμιο με ανώμαλη ανάπτυξη α' ή α''. Το γεγονός αυτό δείχνει και την ευαισθησία της ισορροπίας των φαινομένων μεταφοράς γύρω από αυτό το όριο και επίσης ότι κοντά στο όριο αυτό η συμπεριφορά ομαλής ή μη ανάπτυξης μπορεί να είναι μη γραμμική (χαοτική). Έτσι η ομαλή ανάπτυξη ενδέχεται να μετεξελιχθεί σε ανώμαλη. Τα παραπάνω αποτελέσματα επίσης δείχνουν ότι σε συνθήκες όχι μακριά από το όριο, όπως είναι $C_a = 0.51$ M, $T = 5$ °C, παρόλο που γενικά η ανάπτυξη του φιλμ είναι γενικά ανώμαλη είναι δυνατόν σε παρατεταμένη ανοδική οξείδωση να παρατηρηθεί ομαλή ανάπτυξη που μπορεί να προέρχεται από τέτοια ανάπτυξη από την αρχή της ανοδικής οξείδωσης ή από μετεξέλιξη ελαφρώς ανώμαλης ανάπτυξης σε κανονική μέσω ενός αυτορυθμιστικού μηχανισμού που επιβάλλεται από το συνδυασμό των φαινομένων μεταφοράς σε παρατεταμένη ανοδική οξείδωση. Οι τελευταίες αυτές διαπιστώσεις γύρω από τα μη γραμμικά χαοτικά φαινόμενο κοντά στο όριο κανονικής ή μη ανάπτυξης αποτελούν πρόκληση για παραπέρα έρευνα.

Προσεκτική παρατήρηση των αποτελεσμάτων στην υψηλότερη $C_a = 1.02$ M δείχνει ότι ακόμη και σε συνθήκες ανώμαλης ανάπτυξης του φιλμ σε παρατεταμένη ανοδική οξείδωση στα πολύ αρχικά στάδια, μέχρι π.χ. ≈ 80 s, η ανάπτυξη πιθανότατα είναι κανονική και κατόπιν για μεγαλύτερους χρόνους μετεξελίσσεται σε ανώμαλη. Αυτό ενισχύει την άποψη ότι η ανώμαλη ανάπτυξη είναι ένα μη γραμμικό χαοτικό αποτέλεσμα του συνδυασμού όλων των φαινομένων μεταφοράς που για συνθήκες C_a , T μικρότερες των ορίων κανονικής/ομοιόμορφης και ανώμαλης ανάπτυξης η πιθανότητα κανονικής ανάπτυξης είναι μεγαλύτερη και αυξάνεται ραγδαία με την απομάκρυνση από το όριο ενώ για συνθήκες C_a , T μεγαλύτερες των ορίων κανονικής και ανώμαλης ανάπτυξης η πιθανότητα ανώμαλης ανάπτυξης είναι μεγαλύτερη και αυξάνεται ραγδαία με την απομάκρυνση από το όριο. Τέλος παρατηρείται στο ίδιο δοκίμιο Al ότι η καθαρά ανώμαλη ανάπτυξη (α) αποτελεί μετεξέλιξη των αρχικών διαδοχικών καταστάσεων (α'') και (α'), δηλαδή (α'') \rightarrow (α') \rightarrow (α).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Η επίτευξη της άριστης οργάνωσης της πορώδους δομής (εξαγωνική) έχει φυσικό νόημα μόνο όταν η ανάπτυξη του φιλμ οξειδίου είναι ομοιόμορφη σε όλη την έκταση του δοκιμίου Al. Επομένως είναι ανάγκη να προσδιοριστούν οι συνθήκες, αμπεροστατικές και ποτενσιοστατικές, στις οποίες λαμβάνει χώρα ομοιόμορφη ανάπτυξη του φιλμ οξειδίου. Σε αμπεροστατικές συνθήκες και για ηλεκτρολύτη θειϊκό οξύ η κανονική/ομοιόμορφη ανάπτυξη του φιλμ λαμβάνει χώρα μέχρι οριακή πυκνότητα ρεύματος για κάθε θερμοκρασία και συγκέντρωση ηλεκτρολύτη και η οποία αυξάνεται με τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη [34,35]. Τα αποτελέσματα των αμπεροστατικών πειραμάτων που έγιναν εδώ εμπίπτουν σε αυτές τις περιοχές συνθηκών κανονικής/ομοιόμορφης ανάπτυξης του φιλμ οξειδίου.

Τα αποτελέσματα ποτενσιοστατικών πειραμάτων που έγιναν στα πλαίσια αυτής της εργασίας κρατώντας σταθερό το ανοδικό δυναμικό, ή εναλλακτικά την τάση ηλεκτρόλυσης, δείχνουν κανονική/ομοιόμορφη ανάπτυξη μέχρι μια οριακή θερμοκρασία που εξαρτάται από τη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη και από το ανοδικό δυναμικό. Η θερμοκρασία αυτή μειώνεται σημαντικά με την αύξηση της συγκέντρωσης λουτρού και με την αύξηση του ανοδικού δυναμικού. Παρόλα αυτά η οριακή πυκνότητα ρεύματος που αντιστοιχεί στην οριακή αυτή θερμοκρασία κανονικής/ομοιόμορφης ανάπτυξης δεν δείχνει να μεταβάλλεται δραστικά με τις συνθήκες. Επομένως οι συνθήκες για την επίτευξη κανονικής/ομοιόμορφης ανάπτυξης του φιλμ ακολουθεί διαφορετικούς κανόνες σε αμπεροστατικές και ποτενσιοστατικές συνθήκες. Έτσι για την επίτευξη άριστης οργάνωσης νανοδομής του οι κανόνες διαφέρουν για τις δυο κατηγορίες πειραματικού σχηματισμού των φιλμ.

Όπως φάνηκε και εδώ, αλλά και προηγουμένως [34,35], η εμφάνιση ανώμαλης ανάπτυξης και επομένως των φαινομένων pitting και burning σχετίζεται με μη γραμμική (χαστική) συμπεριφορά της τοπικής ανάπτυξης του φιλμ για συνθήκες γύρω από τις οριακές ομαλή και ανώμαλης ανάπτυξης που οφείλονται στην περίπλοκη αλληλεπίδραση των φαινομένων μεταφοράς στη στρώμα φράγματος του φιλμ και στον ηλεκτρολύτη κοντά στο οξείδιο καθώς και στις διεπιφάνειες μετάλλου/οξειδίου και οξειδίου/ηλεκτρολύτη. Σε αμπεροστατικές συνθήκες η επιβολή μιας παραπάνω περιοριστικής παραμέτρου, δηλαδή του σταθερού ρεύματος, που συνεπάγεται σταθερή ταχύτητα μιας ολικής δράσης π.χ. της κατανάλωσης μετάλλου Al φαίνεται ότι προκαλεί αυτή τη μεταβολή της συμπεριφοράς των οριακών συνθηκών κανονικής/ομοιόμορφης ανάπτυξης. Τα φαινόμενα αυτά είναι ιδιαίτερα

ενδιαφέρονται και για την θεωρία της ηλεκτροχημείας στερεάς κατάστασης αλλά και για τις ποικίλες εφαρμογές των φιλμ πορώδων ανοδικών οξειδίων του αργιλίου και χρήζουν παραπέρα έρευνας στο μέλλον.

Στη διεθνή βιβλιογραφία αναφέρεται ότι η καλύτερη αυτοοργάνωση της πορώδους δομής του φιλμ που προσεγγίζει την τέλεια εξαγωνική, και που ενδιαφέρει πολλές περιοχές κυρίως της νανοεπιστήμης και νανοτεχνολογίας, λαμβάνεται όταν η ανοδική οξείδωση του Al σε λουτρό θειϊκού οξέος γίνεται υπό τάση 25 V χωρίς να διευκρινίζεται αν πρόκειται για ανοδικό δυναμικό (και ως προς ποιο ηλεκτρόδιο αναφοράς) ή για την τάση ηλεκτρόλυσης. Συνήθως εννοείται η τάση ηλεκτρόλυσης. Εδώ αποδείχτηκε αδιαμφισβήτητα ότι η επιβολή ανοδικού δυναμικού (ως προς ηλεκτρόδιο αναφοράς Hg/HgSO₄ αλλά και ως προς ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/AgCl που χρησιμοποιήθηκε σε προκαταρκτικά πειράματα) και τάσης ηλεκτρόλυσης 25 V δίδουν τελείως διαφορετικά αποτελέσματα όσον αφορά τις οριακές συνθήκες κανονικής/ομοιόμορφης ανάπτυξης του φιλμ και τις αντίστοιχες πυκνότητες ρεύματος. Γενικά με τάση ηλεκτρόλυσης 25 V το ανοδικό δυναμικό είναι σημαντικά μεγαλύτερο από 25 V με αποτέλεσμα να λαμβάνονται πολύ μεγαλύτερα ρεύματα και το όριο κανονικής/ομοιόμορφης ανάπτυξης μετατοπίζεται δραστικά προς μικρότερη θερμοκρασία για δεδομένη συγκέντρωση ηλεκτρολύτη. Γενικά συμβαίνει να λαμβάνονται φιλμ κανονικά/ομοιόμορφα αναπτυγμένα για κοινές συνθήκες και στις δυο περιπτώσεις μόνο σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίας κοντά στους 0 °C και σε χαμηλή συγκέντρωση ηλεκτρολύτη π.χ. κάτω από 0.5 M. Ακόμη και σε αυτές τις περιπτώσεις οι προκύπτουσες πυκνότητες ρεύματος διαφέρουν εντελώς.

Δεδομένου ότι η πυκνότητα ρεύματος (σταθερή σε αμπεροστατική ανοδική οξείδωση ή η μέση σε ποτενσιοστατική ανοδική οξείδωση) είναι επίσης μια σημαντική παράμετρος, που προσδιορίζει μαζί με τη θερμοκρασία και την συγκέντρωση ηλεκτρολύτη το μηχανισμό ανάπτυξης του φιλμ και σημαντικές παραμέτρους όπως είναι οι αριθμοί μεταφοράς των O²⁻ και Al³⁺ στο στρώμα φράγματος, η οργάνωση της πορώδους δομής δεν μπορεί να μην εξαρτάται από αυτήν. Έτσι προηγουμένως σε αμπεροστατικές συνθήκες ανοδικής οξείδωσης για άλλο ηλεκτρολύτη (οξαλικό οξύ) φάνηκε ότι η άριστη οργάνωση της πορώδους δομής επιτυγχάνεται στο στάδιο σταθερής ανάπτυξης σε πυκνότητες ρεύματος που δίδουν τάση ηλεκτρόλυσης \approx 40 ή 45 V [28,37] που αναφέρονται στη βιβλιογραφία ως χαρακτηριστικά δυναμικά για την άριστη οργάνωση της πορώδους δομής των φιλμ που παράγονται σε ηλεκτρολύτη οξαλικό οξύ. Εδώ θα πρέπει να αναφερθεί ότι η επιβολή ανοδικού δυναμικού ή εναλλακτικά τάσης ηλεκτρόλυσης 40 ή 45 V δεν ασκεί μεγάλη διαφοροποίηση στην

οργάνωση και τα χαρακτηριστικά της πορώδους δομής γιατί η σχετική αύξηση του ανοδικού δυναμικού που προκύπτει στη δεύτερη περίπτωση είναι πολύ πιο μικρή από αυτή στην περίπτωση του ηλεκτρολύτη θειϊκού οξέος με επιβολή τάσης 25 V. Επομένως το κριτήριο του δυναμικού $P_{an} - P_{ref}$ ή $P_{an} - P_{cath} = 25$ V για την επίτευξη άριστης οργάνωσης της πορώδους δομής δεν έχει απόλυτη ισχύ και εγκυρότητα.

Το κριτήριο αυτό πρέπει να αναδιατυπωθεί ως εξής: Άριστη οργάνωση της πορώδους δομής των ανοδικών φιλμ στο στάδιο σταθερής ανάπτυξης που παρασκευάζονται σε ηλεκτρολύτη θειϊκό οξύ επιτυγχάνεται όταν το ανοδικό δυναμικό της ποτενσιοστατικής ανοδικής οξειδωσης ή το δυναμικό στο στάδιο σταθερής ανάπτυξης κατά την αμπεροστατική ανοδική οξειδωση είναι γύρω στα 25 V και όταν το φιλμ συγχρόνως αναπτύσσεται κανονικά/ομοιόμορφα. Το ανοδικό δυναμικό κατά την άριστη οργάνωση μπορεί να είναι γύρω στα 25 V αλλά η ακριβής του τιμή δεν είναι αυτή αλλά μεταβάλλεται με τις υπόλοιπες συνθήκες ανοδικής οξειδωσης κυρίως με τις C_a , T (j σε αμπεροστατική ανοδική οξειδωση), σύσταση του μετάλλου στην περίπτωση κραμάτων Al, κλπ. Η οργάνωση κατά το στάδιο σταθερής ανάπτυξης μεταβάλλεται έστω και ελαφρά κατά την αμπεροστατική ανοδική οξειδωση [37] και επομένως αυτό πρέπει να συμβαίνει και κατά την ποτενσιοστατική ανοδική οξειδωση αφού κατά το στάδιο σταθερής ανάπτυξης το ρεύμα μεταβάλλεται έστω και ελαφρά όπως έδειξαν τα πειράματα αυτής της εργασίας παρά το ότι π.χ. το ανοδικό δυναμικό παραμένει σταθερό.

Ανεξάρτητα από τη μεθοδολογία επίτευξης άριστης οργάνωσης της πορώδους δομής (π.χ. ανοδική οξειδωση δύο ή τριών σταδίων ηλεκτρολυτικά λειασμένων κλπ επιφανειών Al), στην πραγματικότητα άριστη αυτοοργάνωση σε όλη την επιφάνεια του δοκιμίου πιθανώς να μη συμβαίνει ποτέ και αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο άριστη οργάνωση έχει πειραματικά διαπιστωθεί με ηλεκτρονική μικροσκοπία και άλλες μεθόδους μόνο σε μικρές περιοχές της επιφάνειας του Al, της τάξης του μm^2 ή των διαστάσεων των κόκκων (κρυσταλλιτών) που απαρτίζουν το μέταλλο. Επομένως ακόμη και το παραπάνω διατυπωθέν κριτήριο έχει νόημα για άριστη οργάνωση δομής σε μικρές περιοχές της τάξης μm^2 ή των διαστάσεων των κόκκων όπου η κάθε τέτοια οργανωμένη δομή επαναλαμβάνεται δίπλα με άλλο προσανατολισμό κλπ.

Οι αριθμοί μεταφοράς που προσδιορίστηκαν σε αμπεροστατικές συνθήκες συμφωνούν καλά με αυτούς που προβλέπονται από τις τάσεις μεταβολής τους με τις συνθήκες που αποκαλύφθηκαν προηγουμένως [31,32] δηλαδή ο t_{an} αυξάνεται με την πυκνότητα ρεύματος και μειώνεται με τη θερμοκρασία. Οι μέσοι αριθμοί μεταφοράς σε ποτενσιοστατικές συνθήκες ανοδικής οξειδωσης

επίσης ακολουθούν τις ίδιες τάσεις. Ο t_{an} σε χαμηλές θερμοκρασίες όπως 0 και 5 °C και σε πυκνότητες ρεύματος γενικά $> \approx 1.5 \text{ mA cm cm}^{-2}$ (η μικρότερη μέση τιμή της πυκνότητας ρεύματος που συναντήθηκε σε ποτενσιοστατικές συνθήκες) αποκτά μέση τιμή > 0.8 που δείχνει ότι ο ρυθμός αποβολής και διαλύτωσης ιόντων Al^{3+} είναι μικρός. Ο σχετικός ρυθμός (δηλαδή ως προς τον ρυθμό οξείδωσης του Al) αναμένεται να γίνει ακόμη μικρότερος σε χαμηλότερες θερμοκρασίας και μεγαλύτερες πυκνότητες ρεύματος ή ανοδικά δυναμικά.

8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα κυριότερα συμπεράσματα που μπορούν να εξαχθούν με βάση τα αποτελέσματα της εργασίας αυτής είναι τα εξής:

1. Το κριτήριο για την επίτευξη άριστης οργάνωσης της πορώδους δομής των φιλμ ανοδικού οξειδίου του αργιλίου, ότι θα πρέπει το ανοδικό δυναμικό ή η τάση ηλεκτρόλυσης να είναι 25 V για ηλεκτρολύτη θειϊκό οξύ, είναι ανεπαρκές και ανακριβές.
2. Το κριτήριο πρέπει να αναδιατυπωθεί ως εξής: Άριστη οργάνωση της πορώδους δομής των ανοδικών φιλμ στο στάδιο σταθερής ανάπτυξης που παρασκευάζονται σε ηλεκτρολύτη θειϊκό οξύ επιτυγχάνεται όταν το ανοδικό δυναμικό της ποτενσιοστατικής ανοδικής οξείδωσης ή το δυναμικό στο στάδιο σταθερής ανάπτυξης κατά την αμπεροστατική ανοδική οξείδωση είναι γύρω στα 25 V και όταν το φιλμ συγχρόνως αναπτύσσεται κανονικά/ομοιόμορφα. Το ανοδικό δυναμικό κατά την άριστη οργάνωση μπορεί να είναι γύρω στα 25 V αλλά η ακριβής του τιμή διαφέρει από αυτήν και μεταβάλλεται με τις υπόλοιπες συνθήκες ανοδικής οξείδωσης κυρίως με τις C_a , T (j σε αμπεροστατική ανοδική οξείδωση), σύσταση του μετάλλου στην περίπτωση κραμάτων Al, κλπ.
3. Ανεξάρτητα από τη μεθοδολογία επίτευξης άριστης οργάνωσης της πορώδους δομής (π.χ. ανοδική οξείδωση δύο ή τριών σταδίων ηλεκτρολυτικά λειασμένων κλπ επιφανειών Al), στην πραγματικότητα άριστη αυτοοργάνωση σε όλη την επιφάνεια του δοκιμίου μάλλον αποκλείεται να συμβεί.
4. Το παραπάνω κριτήριο έχει επομένως νόημα για άριστη οργάνωση δομής σε μικρές περιοχές της τάξης μm^2 ή των διαστάσεων των κόκκων όπου η κάθε τέτοια οργανωμένη δομή επαναλαμβάνεται δίπλα με άλλο προσανατολισμό κλπ. Στην περίπτωση αυτή λαμβάνεται ένα μωσαϊκό από μικρές περιοχές με αυτοοργάνωση που προσεγγίζει την τέλεια εξαγωνική.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Roberge P.R., Handbook of Corrosion Engineering, p.584-602, McGraw-Hill Publications, USA, 2000.
2. <http://en.wikipedia.org/wiki/aluminiumoxide>
3. Μουμτζή Ι.Α., Σάζου Δ.Π., Ηλεκτροχημεία, Β' Έκδοση, Θεσσαλονίκη, 1994.
4. Hoar T.P., The anodic behavior of metals in Modern aspects of Electrochemistry, J.O.M. Bocris, London, 1954.
5. Σκουλικίδης Θ.Ν., Φυσικοχημεία ΙΙ, 1β, Ε' Έκδοση, Αθήνα, 1984.
6. Κουλουμπή Ν., Ηλεκτροχημεία, Εκδόσεις Συμεών, Αθήνα, 2002.
7. Sheir L.L., Corrosion, Volume 1 & 2, 2nd Edition, Newnes – Butterworths, London, 1976.
8. Kimpall, *Journal of Chemical Physics*, **8**, 199 (1948).
9. Hoar T.P., CITCE III, Manfred, Milan, 1951.
10. <http://electrochem.cwru.edu>
11. Μπατής Γ., Τεχνική Ηλεκτροχημικών Βιομηχανιών, σελ. 53-68, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, 1992.
12. Young L., Anodic Oxide Films, Academic Press, London, 1961.
13. Diggle J., Downie T., Goulding G., *Chemical Reviews*, **69**, 365 (1969).
14. Thomson G.E., Furneaux R.C., Wood G.C., *Corrosion Science*, **18**, 481 (1978).
15. Parkhutik V. P., *Corrosion Science*, **26**, 295 (1986).
16. Keller F., Hunter S., Robinson D.L., *Journal of Electrochemical Society*, **100**, 411 (1953).
17. Skoulikidis Th., Patermarakis G., Aluminium, **65**, 185 (1989).
18. Patermarakis G., Lenas. P, Karavassilis Ch., Papayiannis G., *Electrochimica Acta*, **36**, 709 (1991).
19. Patermarakis G., Moussoutzanis K., *Journal of Electrochemical Society*, **142**, 737 (1995).
20. Patermarakis G., Moussoutzanis K., Nikolopoulos, *Journal of Solid State Electrochemistry*, **3**, 193 (1999).
21. Patermarakis G., Moussoutzanis K., Chandrinis J., *Journal of Solid State Electrochemistry*, **6**, 39 (2001).
22. Patermarakis G., Papandreadis N., *Electrochimica Acta*, **38**, 1413 (1993).
23. Patermarakis G., Papandreadis N., *Electrochimica Acta*, **38**, 2351 (1993).
24. Patermarakis G., Tzouvelekis D., *Electrochimica Acta*, **39**, 2419 (1994).
25. Patermarakis G., Masavetas K., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **588**, 179 (2006).
26. Patermarakis G., Moussoutzanis K., *Electrochimica Acta*, **40**, 699 (1995).
27. Patermarakis G., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 635, 39-50 (2009)
28. Patermarakis G., Chandrinis J., Masavetas K., *Journal of Solid State Electrochemistry* **11**, 1191 (2007).

29. Patermarakis G., Moussoutzanis K., Chandrinos J., *Journal of Solid State Electrochemistry* **6**, 39 (2001).
30. Patermarakis G., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **633**, 39(2009).
31. Patermarakis G., Karayianni Ch. Masavetas K., Chandrinos J., *Journal of Solid State Electrochemistry* **13**, 1831 (2009).
32. Patermarakis G., Moussoutzanis K., *Electrochimica Acta*, **54**, 2434(2009).
33. Γ. Διακονικολάου, Ανοδική Οξείδωση του Αλουμινίου, Διπλωματική εργασία, ΕΜΠ, 2010.
34. Patermarakis G., Moussoutzanis K. *Corrosion Science* **43**, 1433 (2001).
35. Patermarakis G., Moussoutzanis K. *Corrosion Science*, **44**, 1737 (2002).
36. Patermarakis G., Moussoutzanis K. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **659**, 176 (2011).
37. Montero-Moreno J.M., Sarret M., Müller C. *Microporous Mesoporous Materials* **136**, 68 (2010).