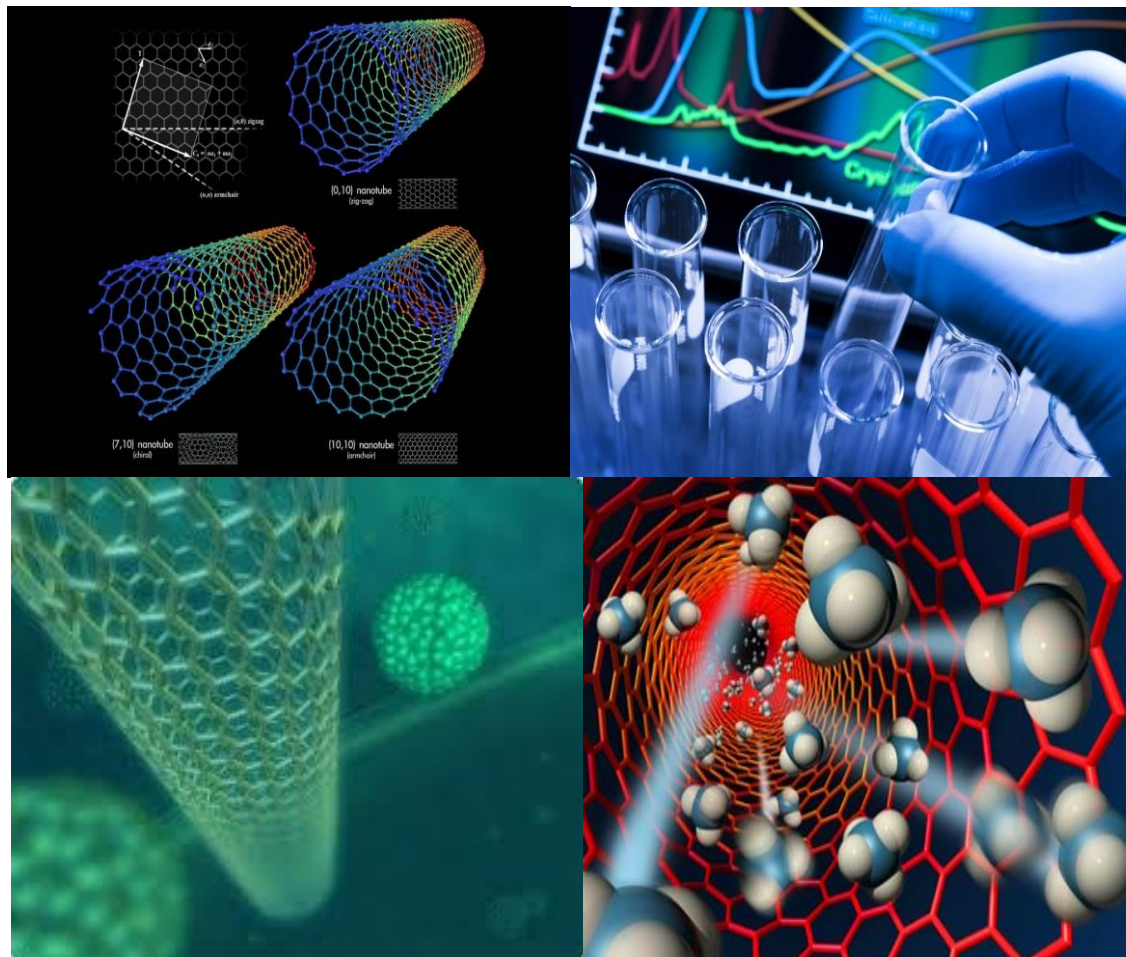


ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ Τ.Ε.

**ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΟΜΑΛΗΣ ΚΑΙ ΤΑΧΕΙΑΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΚΑΙ
ΑΡΙΣΤΗΣ ΟΡΓΑΝΩΣΗΣ ΦΙΛΜ ΑΝΟΔΙΚΩΝ ΘΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ
ΠΟΡΩΔΟΥΣ ΝΑΝΟΔΟΜΗΣ**



**ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΠΑΥΤΑ ΙΑΚΩΒΟΥ**

ΑΘΗΝΑ 2015

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	2
ΠΡΟΛΟΓΟΣ	5
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	7
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΤΟ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟ	
1.1. Εισαγωγή.....	8
1.2. Μηχανικές ιδιότητες.....	8
1.3. Κράματα αλουμινίου.....	9
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. Η ΑΝΟΔΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ	
2.1. Εισαγωγή.....	10
2.2. Θερμοδυναμική της ανοδικής οξείδωσης.....	10
2.2.1. Ταξινόμηση ανοδικών διεργασιών.....	10
2.2.2. Κινητική των αντιδράσεων σε υδατικά διαλύματα στα οποία δεν δημιουργούνται σύμπλοκα.....	11
2.2.3. Σχηματισμός συμπλόκων και ελάχιστα διαλυτών προϊόντων εκτός οξειδίων και υδροξειδίων.....	13
2.3. Ανοδική παραγωγή αρχικά διαλυτών προϊόντων.....	14
2.3.1. Τελικά διαλυτά προϊόντα.....	14
2.3.2. Τελικά στερεά προϊόντα.....	16
2.4. Ανοδική παραγωγή στερεών προϊόντων.....	17
2.4.1. Εισαγωγή.....	17
2.4.2. Ανοδική παθητικοποίηση.....	17
2.4.3. Ανάπτυξη φιλμ.....	18
I. Συμπαγή σταθερά φιλμ.....	18
II. Δομικά ατελή ή μηχανικά ασταθή φιλμ.....	18
III. Ηλεκτρικά ασταθή φιλμ.....	19

IV. Χημικά ασταθή φιλμ.....	19
-----------------------------	----

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΑΝΟΔΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ

3.1. Γενικά.....	20
3.2. Ηλεκτροχημεία της ανοδικής οξείδωσης του αλουμινίου – ανάπτυξη ανοδικού φιλμ.....	22
3.2.1. Γενικά.....	22
3.2.2. Δομή και φύση του σχηματιζόμενου οξειδίου Al_2O_3 κατά την ανοδική οξείδωση του αλουμινίου.....	23
3.2.3. Λουτρά που χρησιμοποιούνται στην βιομηχανική πράξη.....	26
3.2.3.1. Η ανοδική οξείδωση σε λουτρά θειικού οξέος.....	26
3.2.3.2. Η ανοδική οξείδωση σε λουτρά χρωμικού οξέος.....	28
3.2.3.3. Η ανοδική οξείδωση σε λουτρά οξαλικού οξέος.....	28
3.2.3.4. Η ανοδική οξείδωση σε λουτρά φωσφορικού οξέος.....	29
3.2.4. Το σφράγισμα των πόρων.....	29

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

4.1. Εισαγωγή.....	29
4.2. Ανάπτυξη ενός ολιστικού κινητικού μοντέλου που προσδιορίζει τους αριθμούς μεταφοράς των κατιόντων Al^{3+} και ανιόντων O^{2-} στο στρώμα φράγματος.....	30
4.2.1. Υπολογισμός αριθμών μεταφοράς στη μόνιμη κατάσταση.....	32
4.2.2. Η νεότερη διατυπωμένη θεωρία.....	34

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5.1. Σκοπός.....	37
5.2. Πειραματική διαδικασία.....	38
5.3. Συνθήκες ανοδικής οξείδωσης.....	43
5.3.1. Προκαταρκτικές μετρήσεις.....	43
5.3.2. Κύριες μετρήσεις.....	43

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

6.1. Προκαταρτικές Μετρήσεις.....	44
6.2. Κύριες μετρήσεις.....	60
6.3. Μακροσκοπικός χαρακτηρισμός της ανάπτυξης των φιλμ ανοδικού οξειδίου του αργιλίου ως κανονικής/ομοιόμορφης και μη κατά την ποτενσιοστατική ανοδική οξείδωση του Al.....	80
6.4. Προσδιορισμός της μάζας και του πάχους του φιλμ και των αριθμών μεταφοράς των ιόντων στο στρώμα φράγματος.....	87
6.5. Προσδιορισμός του πορώδους των φιλμ. Συσχέτιση σκούρας μέχρι μαύρης όψης του φιλμ με το πάχος και το πορώδες.....	90
6.6. Διαγράμματα τάσης ανοδικής οξείδωσης ως προς τον χρόνο.....	91

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

7.1. Κριτική για χρήση σταθερής τάσης ανοδικής οξείδωσης για λεπτομερείς μελέτες ανάπτυξης των φιλμ πορώδους ανοδικής αλουμίνας.....	91
7.2. Ερμηνεία της σύγκλισης των διαγραμμάτων της πυκνότητας ρεύματος ως προς τον χρόνο και της πυκνότητας ρεύματος ως προς το φορτίο σε μεγάλους χρόνους.....	92
7.3. Ερμηνεία της εμφάνισης μεγίστου στα διαγράμματα πυκνότητας ρεύματος ως προς τον χρόνο και της εξάρτησης του αντίστοιχου πάχους του φιλμ από τις συνθήκες	93
7.4. Νέες μέθοδοι για την ομαλή ανάπτυξη φιλμ σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος και ταχύτητες ανάπτυξης και μεγάλα πάχη.....	94

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....95**ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....**96

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Τα νανοϋλικά είναι μικροσκοπικά σωματίδια, αόρατα στο ανθρώπινο μάτι. Ωστόσο, είναι πανταχού παρόντα στην καθημερινότητά μας, σε προϊόντα καθημερινής χρήσης όπως τρόφιμα, καλλυντικά, ηλεκτρονικά είδη και φάρμακα. Ορισμένα νανοϋλικά είναι φυσικής προέλευσης ενώ άλλα είναι ανθρωπογενή παραπροϊόντα ή κατασκευάζονται για συγκεκριμένο σκοπό. Αν και τα νανοϋλικά έχουν πολλές ευεργετικές ιδιότητες, οι γνώσεις μας σχετικά με τους κινδύνους που ενέχουν για την υγεία είναι ελλιπείς. Για όσο διάστημα συνεχίζεται λοιπόν η έρευνα, απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή κατά τον χειρισμό των συγκεκριμένων υλικών.

Όσον αφορά τον ορισμό για τα νανοϋλικά, πολλές επιστημονικές κοινότητες συμφωνούν ότι πρόκειται για υλικά που περιέχουν σωματίδια με μία ή περισσότερες εξωτερικές διαστάσεις κλίμακας μεγέθους 1 nm – 100 nm.

Έχοντας διάμετρο έως και 10.000 φορές μικρότερη από τη διάμετρο μιας ανθρώπινης τρίχας, το μέγεθος των νανοϋλικών μπορεί να συγκριθεί με το αντίστοιχο των ατόμων και των μορίων. Ονομάζονται νανοϋλικά λόγω της μικροσκοπικής τους δομής (ένα νανόμετρο ισούται με ένα δισεκατομμυριοστό του μέτρου ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$)). Τα νανοϋλικά έχουν διαφορετικές ιδιότητες από τα αντίστοιχα υλικά μεγαλύτερων διαστάσεων όχι μόνο λόγω του μικροσκοπικού μεγέθους τους, αλλά και λόγω άλλων φυσικών ή/και χημικών ιδιοτήτων που διαθέτουν, όπως μεταξύ άλλων το σχήμα και η επιφάνεια τους. Χάρη σε αυτές τις διαφορές, τα νανοϋλικά ανοίγουν νέες και συναρπαστικές προοπτικές σε τομείς όπως η μηχανολογία, η τεχνολογία πληροφοριών και επικοινωνιών, η ιατρική και τα φαρμακευτικά προϊόντα. Ωστόσο, τα ίδια αυτά χαρακτηριστικά που συνιστούν τη μοναδικότητα των νανοϋλικών είναι υπεύθυνα και για τις επιπτώσεις τους στην ανθρώπινη υγεία και στο περιβάλλον.

Τα νανοϋλικά είτε βρίσκονται ελεύθερα στη φύση, για παράδειγμα στις εκρήξεις ηφαιστείων, είτε είναι παραπροϊόντα της ανθρώπινης δραστηριότητας, όπως τα καυσαέρια κινητήρων ντίζελ ή ο καπνός του τσιγάρου. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα τεχνητά κατασκευασμένα νανοϋλικά, τα οποία ήδη χρησιμοποιούνται σε ευρύ φάσμα προϊόντων και εφαρμογών.

Ορισμένα νανοϋλικά αυτού του είδους χρησιμοποιούνται επί δεκαετίες, όπως για παράδειγμα η συνθετική άμορφη πυριτία η οποία χρησιμοποιείται στο σκυρόδεμα, στα ελαστικά και στα τρόφιμα. Ορισμένα νανοϋλικά ανακαλύφθηκαν μόλις πρόσφατα, όπως το νανο-διοξείδιο του τιτανίου, το οποίο χρησιμοποιείται ως φίλτρο κατά της υπερϊώδους ακτινοβολίας στα χρώματα και στα αντηλιακά, ο νανο-άργυρος ο οποίος χρησιμοποιείται ως αντιμικροβιακός παράγοντας σε κλωστοϋφαντουργικές και ιατρικές εφαρμογές, ή οι νανοσωλήνες άνθρακα, οι οποίοι, λόγω της μηχανικής αντοχής, του μικρού βάρους, των θερμοαπαγωγικών ιδιοτήτων και της ηλεκτρικής αγωγιμότητάς τους, χρησιμοποιούνται ευρέως σε ηλεκτρονικές εφαρμογές και στην αποθήκευση ενέργειας, καθώς και στην κατασκευή διαστημικών σκαφών, οχημάτων και αθλητικού εξοπλισμού. Η αγορά των νανοϋλικών αναμένεται να αυξηθεί, καθώς νέες γενιές νανοϋλικών αναπτύσσονται διαρκώς με ταχείς ρυθμούς.

Κατά την ηλεκτροχημική ανοδική οξείδωση του αργιλίου ή αλουμινίου (Al), Al εμβαπτίζεται σε λουτρά θεικού, οξαλικού, φωσφορικού και χρωμικού οξέος καθώς και σε άλλα λουτρά, και λαμβάνει χώρα ηλεκτρόλυση με το Al ως άνοδο. Τότε σχηματίζεται πάνω στο Al φιλμ οξειδίου χαρακτηριστικής πορώδους, κυτταρικής, νανοδομής η οποία προσεγγίζει την τέλεια εξαγωνική δομή κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες. Τα φιλμ αυτά βρίσκουν σημαντικές εφαρμογές όπως στη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων του Al, αντιδιαβρωτικά και διακοσμητικά επιστρώματα, διαχωριστικές μεμβράνες, μαγνητικές μνήμες, κατάλυση, πυρηνικούς αντιδραστήρες, επαναφορτιζόμενες μπαταρίες, πρότυπα (templates) για την παρασκευή άλλων νανοϋλικών, στοιχεία καυσίμων, αρχιτεκτονικές και αεροδιαστημικές εφαρμογές. Εξαιτίας της νανομετρικής κλίμακας της πορώδους δομής τους

και των μεγεθών των σωματιδίων που αποτελούν τα τοιχώματα των πόρων, τα φιλμ αυτά βρίσκουν επίσης εφαρμογή στην νανοεπιστήμη και στην νανοτεχνολογία [1,2] όπως είναι ή χρησιμοποιούνται ως πρότυπα – καλούπια (templates) για την ανάπτυξη και παραγωγή άλλων νανοϋλικών όπως νανοσωλήνων αλουμίνιας, C, TiO₂ κλπ, νανοκηλίδων, κβαντικών κηλίδων, νανοαγωγών διαφόρων υλικών, φωτονικών κρυστάλλων, υπερδραστικών ροφητικών μέσων και καταλυτών, αισθητήρων, κλπ.

Η ομοιόμορφη/κανονική ανάπτυξη τους χωρίς, ως επί το πλείστον, μακροσκοπικές ατέλειες είναι απαραίτητη προϋπόθεση για την όσο το δυνατόν πιο επιτυχή εφαρμογή τους, την ανάπτυξη της άριστης εξαγωνικής πορώδους δομής τους, κλπ. Η τρέχουσα αναπτυσσόμενη τεχνολογία εφαρμογής των φιλμ σε καινοτόμες νανοτεχνολογικές περιοχές θέτει ακόμη πιο αυστηρές απαιτήσεις. Παρατηρούνται όμως περιπτώσεις όπου η ανάπτυξη των φιλμ δεν είναι ομοιόμορφη/κανονική αλλά ανώμαλη που συνοδεύεται από ένα φαινόμενο που λέγεται κάψιμο (burning).

Για την ανάπτυξη της εξαγωνικής διάταξης της πορώδους δομής του ανοδικού οξειδίου του αργιλίου αυτό που παίζει καθοριστικό ρόλο είναι το ανοδικό δυναμικό ή η τάση ηλεκτρόλυσης που για το θειικό οξύ είναι ≈ 25 V. Η ανοδική οξείδωση του αργιλίου γίνεται κάτω από ποτενσιοστατικές συνθήκες όπου η πυκνότητα ρεύματος μεταβάλλεται με το χρόνο ή αμπεροστατικές όπου η τάση ηλεκτρόλυσης και το ανοδικό δυναμικό μεταβάλλονται με το χρόνο.

Μέχρι σήμερα έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές μελέτες που αφορούν την ανοδική οξείδωση του αλουμινίου και πιο συγκεκριμένα στην κινητική, στο μηχανισμό ανάπτυξης και τη δομή των παραγόμενων ανοδικών οξειδίων. Ωστόσο απαιτείται να γίνει αρκετή επιπρόσθετη έρευνα προκειμένου να διευκρινιστούν καλύτερα τόσο ο μηχανισμός ανάπτυξης όσο και οι πολλά υποσχόμενες ιδιότητες των ανοδικών επιστρωμάτων του Al.

Στην εργασία αυτή, η οποία αποτελεί συνέχεια προηγούμενων σχετικών ερευνητικών εργασιών, μελετήθηκε η ανοδική οξείδωση του Al εμπορικής καθαρότητας 99.5%. Εκτελέστηκαν πειράματα ανοδικής οξείδωσης του Al σε λουτρό H₂SO₄ σε διάφορες συνθήκες όπως συγκεντρώσεις λουτρού, θερμοκρασίες, τάσεις ηλεκτρόλυσης ή ανοδικά δυναμικά, ταχύτητες ανάδευσης λουτρού και αποστάσεις του δοκιμίου Al από το μαγνητικό αναδευτήρα. Η τάση ηλεκτρόλυσης ήταν πάντα γύρω στα 25 V προκειμένου να επιτευχθεί η άριστη οργάνωση της εξαγωνικής πορώδους δομής των ανοδικών οξειδίων του αλουμινίου. Παρακολούθηθηκε η μεταβολή άλλων κινητικών χαρακτηριστικών με το χρόνο. Σε ποτενσιοστατικές συνθήκες τέτοιες κινητικές παράμετροι που παρακολούθηθηκαν είναι η πυκνότητα ρεύματος, το διελθόν ηλεκτρικό φορτίο και η τάση ηλεκτρόλυσης με το χρόνο.

Προσδιορίστηκαν επίσης η μάζα του καταναλισκόμενου Al, η μάζα και το πάχος του παραγόμενου οξειδίου και πολλές άλλες παράμετροι. Επιπλέον παρατηρήθηκε η κανονική (ομοιόμορφη) ή μη ανάπτυξη των φιλμ. Τέλος εφαρμόστηκαν εξισώσεις που προβλέπονται από κατάλληλα ηλεκτροχημικά μοντέλα, κινητικά και ισοζυγίου ενέργειας, για τον προσδιορισμό διάφορων κινητικών και άλλων παραμέτρων όπως είναι οι αριθμοί μεταφοράς κατιόντων Al³⁺ και ανιόντων O²⁻ στο στρώμα φράγματος του οξειδίου, ο λόγος του μήκους των πόρων προς το πορώδες του φιλμ, ο ολικός συντελεστής μεταφοράς θερμότητας από το στρώμα φράγματος προς το λουτρό, κλπ. Στη βάση όλων αυτών των αποτελεσμάτων αποκαλύφθηκαν οι βασικοί παράμετροι που ελέγχουν την κινητική και το μηχανισμό της ανάπτυξης των φιλμ στις εφαρμοσθείσες συνθήκες και ερμηνεύουν την παρατηρηθείσα ασυνήθιστη ηλεκτροχημική συμπεριφορά της ανοδικής οξείδωσης του Al.

Εκφράζω τις θερμές μου ευχαριστίες στον κ. Γεώργιο Πατερμαράκη, Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Κλωστοϋφαντουργών Μηχανικών ΤΕ, για την ανάθεση της πτυχιακής εργασίας, τον σχεδιασμό και την επίβλεψη της εκτέλεσης των απαιτούμενων πειραμάτων καθώς και για την πολύτιμη βοήθειά του στην οργάνωση και συγγραφή της εργασίας αυτής και την συζήτηση των αποτελεσμάτων και εξαγωγή συμπερασμάτων.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην εργασία αυτή μελετήθηκε η ανοδική οξειδωση του Al σε μια περιοχή συνθηκών όπου παρατηρείται μια ασυνήθιστη αλλά πολύ ενδιαφέρουσα ηλεκτροχημική συμπεριφορά. Al εμπορικής καθαρότητας 99.5% ανοδιώθηκε σε ηλεκτρολύτη θειικό οξύ συγκεντρώσεων 0,102–0,612M, σε θερμοκρασίες λουτρού 17,5–35 °C, ανοδικά δυναμικά 20–24 V, ταχύτητες ανάδευσης 200–800 rpm, απόσταση του Al από τον μαγνητικό αναδευτήρα 1,3–5,3 cm και χρόνους μέχρι 180 min. Πάρθηκαν χρονοαμπερομετρικά διαγράμματα και εξετάστηκε η ομαλή και ανώμαλη ανάπτυξη των φιλμ και προσδιορίστηκαν το διερχόμενο ηλεκτρικό φορτίο, η μάζα και το πάχος των φιλμ, οι αριθμοί μεταφοράς στο στρώμα φράγματος, το πορώδες των φιλμ και διάφορες άλλες κινητικές παράμετροι και φυσικές και δομικές ιδιότητες. Διαπιστώθηκε μια ασυνήθιστη ολική ηλεκτροχημική συμπεριφορά.

Μεταξύ άλλων παρατηρήθηκε ότι τα χρονοαμπερομετρικά διαγράμματα μετακινούνται αριστερά και πάνω με την αύξηση των πρώτων τριών παραμέτρων ανοδικής οξειδωσης, το πλατό στην ειωνεί-σταθερή κατάσταση συρρικνώνεται, ακολουθείται από έντονο peak που μετακινείται αριστερά, οξύνεται και επεκτείνεται προς τα πάνω μέχρι μερικές εκατοντάδες mA cm⁻², ενώ οι ουρές των peak σε μεγάλους χρόνους συγκλίνουν πάντα σε μια περιοχή ≈29–36 mA cm⁻². Τα φιλμ αναπτύσσονται κανονικά με μεγάλες μέσες ταχύτητες μέχρι και πάνω από 1,5 μm min⁻¹ και αποκτούν πάχος μέχρι 200 μm και πορώδες στην περιοχή ≈0,2–0,5. Πάνω από ορισμένα όρια των παραμέτρων ανοδικής οξειδωσης παρατηρείται ανώμαλη ανάπτυξη των φιλμ όπου εμφανίζεται διαδοχικά ελαφρύ και ισχυρό κάψιμο που συνοδεύονται από χαρακτηριστικά χρονοαμπερομετρικά διαγράμματα ειδικών μορφών. Η πτώση της ταχύτητας ανάδευσης μετατοπίζει κατά τον ίδιο τρόπο το διάγραμμα και το peak ενώ η ταχύτητα της κανονικής ανάπτυξης των φιλμ αυξάνεται. Η κορυφή του peak διέρχεται από ένα ευρύ μέγιστο σε μία μέση απόσταση του Al από τον μαγνητικό αναδευτήρα.

Βασικές παράμετροι απαραίτητες για την ερμηνεία της παρατηρηθείσας συμπεριφοράς είναι η πραγματική θερμοκρασία ανοδικής οξειδωσης γύρω από το στρώμα φράγματος που διαφέρει από αυτήν του λουτρού, ο λόγος του μήκους των επιμήκων πόρων του φιλμ προς το πορώδες του που τείνει σε μια οριακή μέγιστη τιμή όσο το πάχος του φιλμ αυξάνει και τείνει προς το μέγιστο οριακό, η πτώση τάσης στο στρώμα φράγματος ή η μέση ένταση υψηλού πεδίου της τάξης 1 V nm⁻¹ στο στρώμα αυτό, ο ολικός συντελεστής μεταφοράς θερμότητας από το στρώμα αυτό προς το λουτρό, η μείωση της απολεσματικότητας της ανάδευσης του λουτρού προς τα πάνω και η αύξηση της συγκέντρωσης προς τα πάνω των φυσαλίδων αερίου υδρογόνου που παράγεται στην κάθοδο και διασκορπίζεται στο λουτρό.

Οι παράμετροι αυτοί σε συνδυασμό με τα διατυπωθέντα προηγουμένως ηλεκτροχημικά κινητικά μοντέλα και το μοντέλο που περιγράφει το ισοζύγιο ενέργειας στην άνοδο Al ερμηνεύουν πλήρως την όλη ηλεκτροχημική συμπεριφορά. Τα αποτελέσματα και η επεξεργασία τους οδήγησαν στην αποκάλυψη νέων παραμέτρων και δράσεων που ελέγχουν την ανάπτυξη των φιλμ αυτών. Επίσης προβλέπεται η εφαρμογή νέων συνθηκών και μεθόδων για την επίτευξη υψηλών ταχυτήτων κανονικής ανάπτυξης των φιλμ. Επειδή στις εφαρμοσθείσες συνθήκες η τάση ανοδίωσης είναι πάντα γύρω στα 25 V έτσι επιτυγχάνεται επιπλέον οργάνωση της πορώδους δομής πολύ κοντά στην κανονική εξαγωνική.

Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας συμβάλουν αφενός μεν στην πλήρη κατανόηση του μηχανισμού και της κινητικής της ανάπτυξης των ανοδικών οξειδίων του Al και συμπληρώνουν και επεκτείνουν την σχετική θεωρία και αφετέρου δίδουν νέα ώθηση στη σχετική ερευνητική προσπάθεια για την επίτευξη υψηλών ταχυτήτων κανονικής ανάπτυξης των φιλμ και με οργάνωση που προεγγίζει την άριστη εξαγωνική, την επίτευξη σκληρής ανοδίωσης υψηλής ταχύτητας χωρίς την εμφάνιση ανώμαλης ανάπτυξης της πορώδους δομής κλπ. Αυτά ενδιαφέρουν την επιστήμη και τεχνολογία της ανοδικής οξειδωσης του Al για όλες τις εφαρμογές τους που επεκτείνονται από τις παλαιότερες παραδοσιακές μέχρι τις πιο σύγχρονες στο πεδίο της νανοεπιστήμης και νανοτεχνολογίας.



Σχήμα 1. Μερική απεικόνιση του εργαστηρίου που εκτελέστηκαν τα πειράματα.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΤΟ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟ

1.1. Εισαγωγή

Το **αργίλιο** ή **αλουμίνιο** (Aluminium) είναι το χημικό στοιχείο με σύμβολο **Al** και ατομικό αριθμό 13. Είναι το πιο άφθονο μέταλλο στο φλοιό της Γης και συνολικά το τρίτο πιο άφθονο χημικό στοιχείο συνολικά στον πλανήτη μας, μετά το οξυγόνο και το πυρίτιο. Κατά βάρος αποτελεί περίπου το 8% του στερεού φλοιού. Ωστόσο είναι πολύ δραστικό χημικά ώστε να βρίσκεται στη φύση ως ελεύθερο μέταλλο. Αντίθετα, βρίσκεται ενωμένο σε πάνω από 270 διαφορετικά ορυκτά. Η κύρια πηγή για τη βιομηχανική παραγωγή του μετάλλου είναι ο βωξίτης [3].

Το μεταλλικό αλουμίνιο έχει (φαινομενικά) μεγάλη ικανότητα στο να αντιστέκεται στη διάβρωση. Αυτό στην ουσία συμβαίνει γιατί κατά την έκθεση του μετάλλου στην ατμόσφαιρα σχηματίζεται πολύ σύντομα ένα λεπτό επιφανειακό, μη ορατό, στρώμα οξειδίου του αλουμινίου που εμποδίζει τη βαθύτερη διάβρωσή του (φαινόμενο της παθητικοποίησης) [4]. Επίσης, εξαιτίας της σχετικά χαμηλής του πυκνότητας και της μεγάλης του ικανότητας να δημιουργεί μεγάλη ποικιλία κραμάτων, έγινε κύριο μέταλλο για την αεροδιαστημική (και όχι μόνο) βιομηχανία. Είναι, επίσης, εξαιρετικά χρήσιμο στη χημική βιομηχανία, τόσο αυτούσιο ως καταλύτης, όσο και με τη μορφή διαφόρων ενώσεών του.

1.2. Μηχανικές ιδιότητες

Οι ιδιότητες που κάνουν το αλουμίνιο τόσο σημαντικό για την βιομηχανία είναι το χαμηλό του ειδικό βάρος, η υψηλή αντοχή του σε μηχανικές καταπονήσεις και η εξαιρετική αντοχή

του στη διάβρωση, η οποία οφείλεται στο φαινόμενο της παθητικοποίησης. Το καθαρό αλουμίνιο είναι αρκετά μαλακό και όλκιμο. Με την προσθήκη σιδήρου, χαλκού και άλλων κραματικών στοιχείων βελτιώνονται κατά πολύ οι μηχανικές του ιδιότητες. Το αλουμίνιο υφίσταται εύκολα κατεργασία με χύτευση και με αφαίρεση υλικού. Παρουσιάζει, επίσης, πολύ καλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα. Το καθαρό αλουμίνιο παρουσιάζει αντοχή σε εφελκυσμό περίπου 49 MPa [4]. Τα παραπάνω 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 [3].

1.3. Κράματα αλουμινίου

Τα κράματα αλουμινίου με χαλκό 2,5-6,3% κατά βάρος ονομάζονται ντουραλουμίνια. Περιέχουν συνήθως ως πρόσθετα κραματικά στοιχεία μαγνήσιο και σπανιότερα, μαγγάνιο και πυρίτιο. Παρουσιάζουν εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες, οι οποίες οφείλονται στη σκλήρυνσή τους με δημιουργία κατακρημνισμάτων και χρησιμοποιούνται ευρύτατα στην αεροναυπηγική, λόγω του χαμηλού τους βάρους και της εξαιρετικής τους αντοχής. Τα τελευταία χρόνια, χρησιμοποιούνται στην αεροναυπηγική και σε άλλες εφαρμογές, όπου το χαμηλό βάρος και οι καλές μηχανικές ιδιότητες σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι ζητούμενα, τα κράματα αλουμινίου-λιθίου. Το καθαρό αλουμίνιο (Al) χρησιμοποιείται σπάνια σε χυτή μορφή. Σε χυτή μορφή και με τη χρήση ειδικών καλουπιών μπορεί να βρει ηλεκτρικές εφαρμογές.

Al-Si. Το πυρίτιο (Si) είναι το βασικό στοιχείο που προσφέρει δυνατότητα καλής μορφοποίησης στα κράματα αλουμινίου. Μειώνει το σημείο τήξης και αυξάνει την ρευστότητά του. Αυξάνει επίσης σε μέτριο βαθμό την αντοχή του σε διάβρωση. Επίσης αυξάνει ελαφρά την μηχανική αντοχή του μετάλλου. Οι περιεκτικότητες των κραμάτων Al-Si σε Si κυμαίνονται από 3,5-13% με αντίστοιχα όρια θραύσεως 140-220 MPa. Κράματα με μεγάλη περιεκτικότητα έως 23% σε πυρίτιο παρουσιάζουν υψηλή αντοχή σε φθορά. Εύρος αντοχής σε εφελκυσμό: 172-380 MPa.

Al-Si-Mg. Τα κράματα αυτά μπορούν να υποστούν θερμική κατεργασία και να σκληρυνθούν ώστε να αποκτήσουν καλές μηχανικές ιδιότητες. Παρουσιάζουν μεγάλη αντοχή στη διάβρωση, εξαιρετική όλκιμότητα, ενδιάμεση αντοχή και εύρος αντοχής σε εφελκυσμό: 125-400 MPa.

Al-Mg. Ο συνδυασμός αυτός παρέχει τη βέλτιστη αντοχή και υψηλή ανθεκτικότητα σε σχέση με όλα τα κράματα του αλουμινίου. Παρέχει σημαντική ενίσχυση και βελτίωση των χαρακτηριστικών της ψυχρηλασίας. Το Mg παρουσιάζει σχετικά μεγάλη διαλυτότητα στο στερεό αλουμίνιο. Τα κράματα Al-Mg που περιέχουν Mg λιγότερο από 7% δεν επιδέχονται θερμική κατεργασία. Το Mg προστίθεται επίσης σε συνδυασμό με άλλα στοιχεία κυρίως χαλκό και ψευδάργυρο, για ακόμη καλύτερη ενίσχυση της αντοχής. Επίσης αυξάνει την σκληρότητα, την κατεργασιμότητα και την αντοχή σε οξείδωση. Το κράμα Al-Mg σκληρύνεται με ενδοτράχυνση. Παρουσιάζει εξαιρετική αντοχή στη διάβρωση, καλή συγκολλησιμότητα, καλή δυσκαμψία και εύρος αντοχής σε εφελκυσμό: 172-380 MPa.

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. Υφίστανται θερμική κατεργασία, παρουσιάζει υψηλή αντοχή σε θερμοκρασία περιβάλλοντος όπως και σε υψηλές θερμοκρασίες και εύρος αντοχής σε εφελκυσμό: 186-427 MPa.

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). Διαμορφώνονται πολύ εύκολα, παρουσιάζουν καλή αντοχή στη διάβρωση και καλή συγκολλησιμότητα, μέτρια αντοχή και εύρος αντοχής σε εφελκυσμό: 110-282 MPa [5].

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 [5].

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 δράσεων είναι η ανοδική αντίδραση. Άλλοι τομείς που βοήθησαν στη θεμελίωση των θεωριών 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 πάνω στα μέταλλα [6].

2.2. Θερμοδυναμική της ανοδικής οξείδωσης

2.2.1. Ταξινόμηση ανοδικών διεργασιών

Οι ανοδικές δράσεις που έχουν σαν αποτέλεσμα την ανάδυσση κατιόντων από το μεταλλικό πλέγμα που 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.

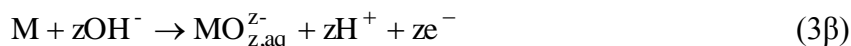
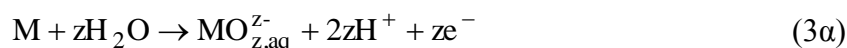
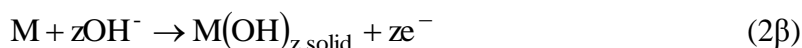
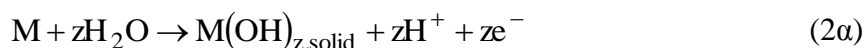
Το γεγονός ότι τα τελικά προϊόντα της αντίδρασης είναι διαλυτά δε σημαίνει απαραίτητα ότι η αντίδραση είναι κινητικά εύκολη και στην αντίθετη περίπτωση ότι είναι αργή. Υπάρχουν αρκετά συστήματα στα οποία κατά την ανοδική λείανση ή λάμπρυνση (brightening) παράγονται τελικά προϊόντα διαλυτά, αλλά απαιτείται 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 στην προσαρτημένη στοιβάδα του 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 κρυσταλλικό πλέγμα μιας στερεής ένωσης σε ατομική επαφή με το μεταλλικό πλέγμα [6].

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 [7].

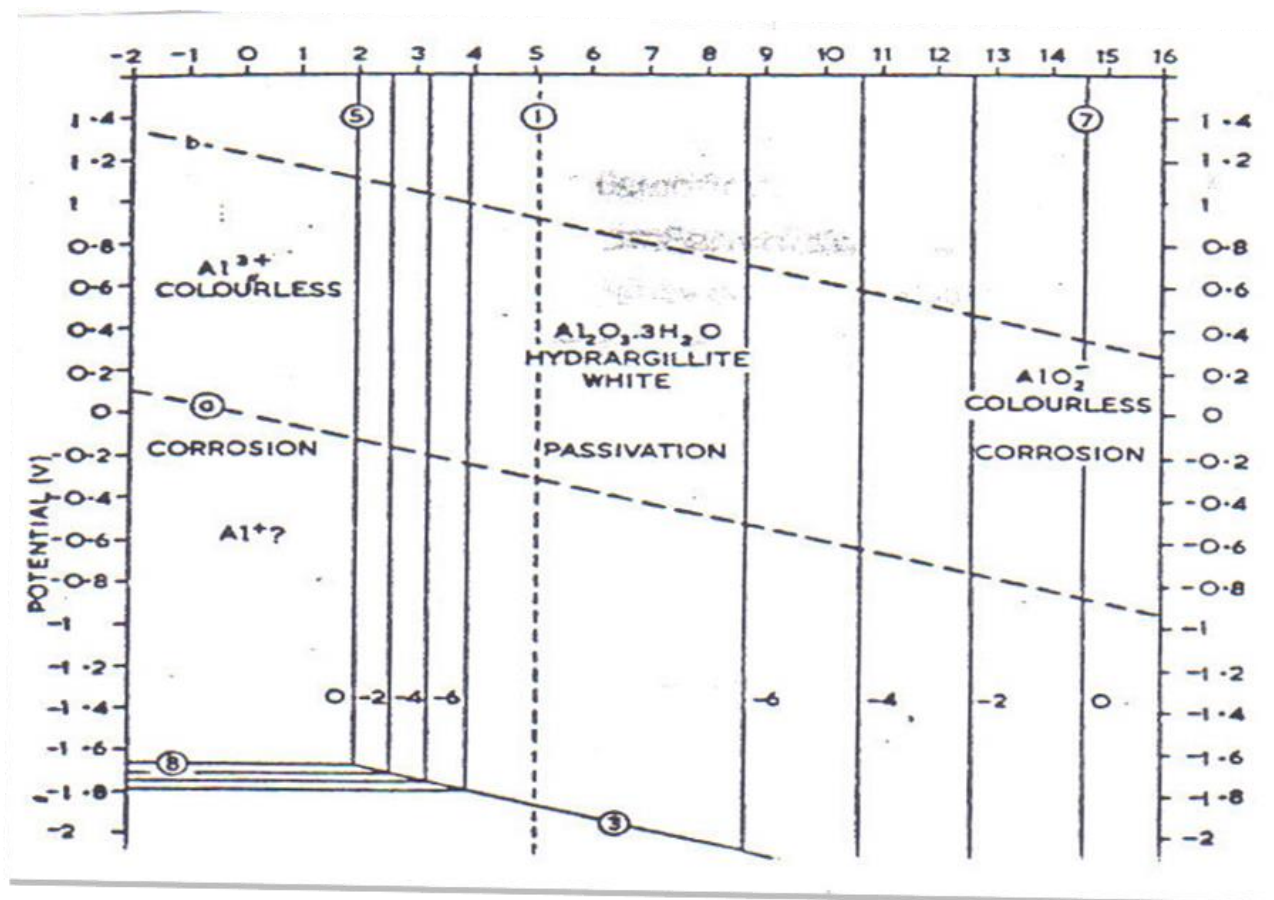
Αξίζει να σημειωθεί ότι οι παραπάνω αντιδράσεις (εκτός της δράσης (1)) οδηγούν στην παραγωγή υδρογονοκατιόντων ή στην κατανάλωση υδροξυλιόντων και επομένως εάν το

διάλυμα δεν είναι ρυθμισμένο, αυτές οδηγούν σε μείωση της τιμής του pH. Αυτό αποτελεί ένα ιδιαίτερο είδος πόλωσης συγκέντρωσης [7,8].

Τα ηλεκτροδιακά 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) [8].

Παρακάτω δίνεται το διάγραμμα δυναμικού ως προς pH για το σύστημα Al - H₂O (Σχ. 2). 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) [9].

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 όμως τα υψηλότερου σθένους οξείδια διαλύονται



Σχήμα 2. Διάγραμμα Pourbaix για το σύστημα Al - H₂O.

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 οξειδωση 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 [6].

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 οξείδια ή τα οξυανιόντα 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 ιζήμα. Μπορούν να συναχθούν από θερμοδυναμικά δεδομένα και η μεταβολή τους κατά τη διέλευση φορτίου μπορεί παρόμοια να προσδιοριστεί από θεωρήσεις μεταφοράς μάζας και φορτίου μολονότι η ποσοτική τους επεξεργασία είναι περίπλοκη και δύσκολη [7].

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 πλεγματοειδή 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 πηγιάδια 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 [6].

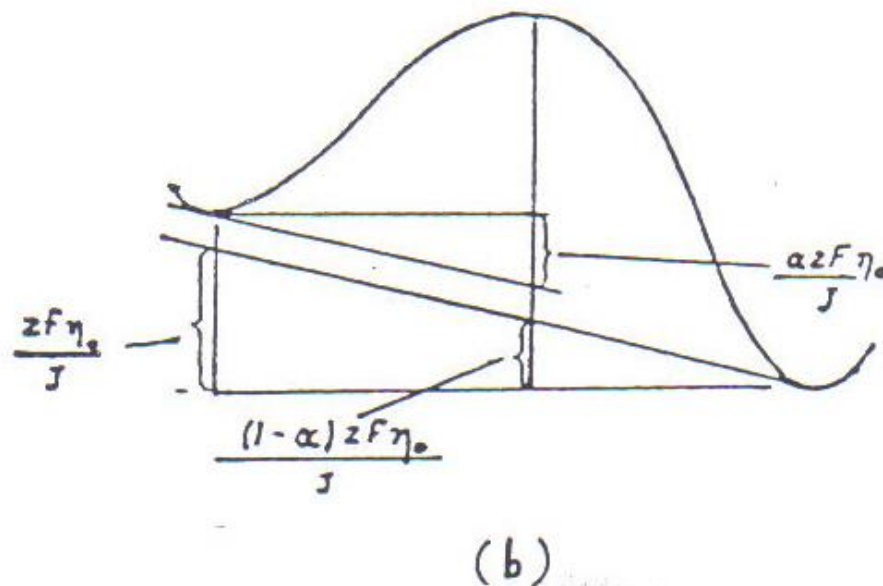
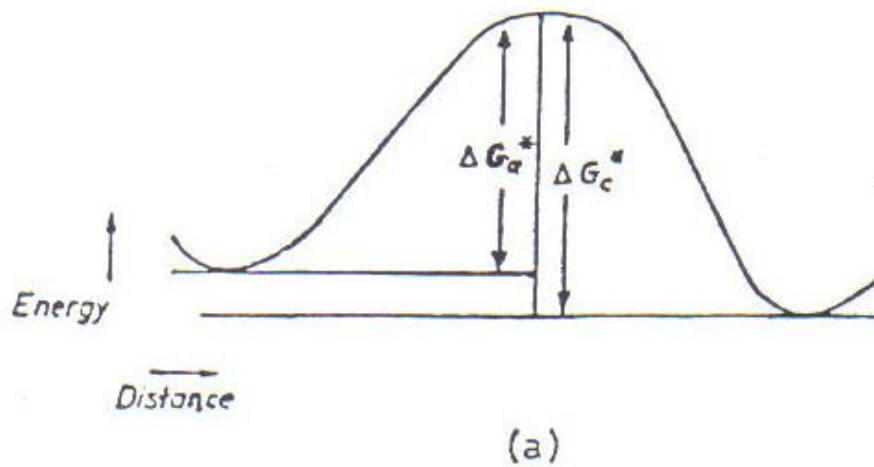
Στο Σχ. 3 περιγράφεται η σχέση ενέργειας/απόστασης για την απλή αντιστρεπτή δράση κατιόντος πλέγματος προς διαλυμένο κατιόν σε μια διεπιφάνεια μετάλλου/διαλύματος.

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_o (A/cm^2) είναι η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής τότε κατά την κλασική θεωρία του ρυθμού όπως δίνεται από τον Kimball [10]:

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

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



Σχήμα 3. Διάγραμμα ενέργειας - απόστασης για την αντίδραση κατιόντος πλέγματος προς διαλυόμενο κατιόν.

δυναμικού, ή αλλιώς η ανοδική υπέρταση n_a (V), συμβαίνει ανάμεσα σε σημεία που αναπαριστούν τον πυθμένα του ενεργειακού "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 [8]. Έτσι μεταβάλλεται η σχέση ενέργειας / απόστασης από αυτή της εικόνας 3a σε αυτή της εικόνας 3b.

Η καθαρή ανοδική πυκνότητα ρεύματος i_a (A/cm²) δίδεται από την σχέση:

$$i_a = L_a \exp \left\{ \frac{[\Delta G_a - (azFn_a / J)]}{RT} \right\} - L_c \exp \left\{ \frac{[\Delta G_c + ((1-a)zFn_a / J)]}{RT} \right\} \quad (5)$$

$$= i_o \exp \left(\frac{azFn_a}{JRT} \right) - \exp \left[\frac{-(1-a)zFn_a}{JRT} \right]$$

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, z είναι το φορτίο του κατιόντος, F η σταθερά του Faraday = 96500 C/mol), J το μηχανικό ισοδύναμο της θερμότητας (= 4,18 Joule/cal) και R η σταθερά των αερίων (= 1,987 cal/mol).

Αν ο δεύτερος όρος είναι μικρός συγκρινόμενος με τον πρώτο (για $a \approx 0,5$, $z = 2$, αυτό απαιτεί $n_a > \approx 0,025$ 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 προσμίξεις στη στερεή φάση ή ακαθαρσίες στα διαλύματα [6].

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 οξειδωση του μολύβδου σε διαλύματα χρωμικά – χλωρικά, η παραγωγή θεικού ή βασικού ανθρακικού μολύβδου με ανάλογο τρόπο και η παραγωγή χλωριούχου αργύρου με ανοδική οξειδωση 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 mA / dm²) και ελάχιστη ανάδευση. Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι ο σχηματισμός στερεών θεικών αλάτων Fe, Ni, Cu κλπ πάνω σε ανόδους των μετάλλων αυτών σε διάλυμα H₂SO₄ [6].

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 [6].

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 [11] 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 κλασική 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. Μεταγενέστεροι ερευνητές θεώρησαν ότι η παθητικότητα που δημιουργείται είτε χημικά είτε ανοδικά οφείλεται σε στρώμα πάχους 3 – 200 Å (1Å = 0,1nm). 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 μετρείται 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 τελειώς 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 [6].

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 ζirkόνιο, το νιόβιο, το ταντάλιο και το ουράνιο όταν ανοδιώνονται σε ηλεκτρολύτες που δεν προσβάλλουν το οξειδίο 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 Å/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) [6].

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 [6].

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 [6].

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 θεικού μολύβδου κατά την παθητικοποίηση του Pb σε διάλυμα θεικού οξέος προς διοξείδιο 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 θεικού άλατος κατά τη διάρκεια της μετατροπής. Αυτό δείχνει ότι ο μολύβδος μετατρέπεται διαδοχικά από μέταλλο σε Pb^{2+} στο θεικό μολύβδο 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 [6]. Εντούτοις σύγχρονα ερευνητικά ευρήματα υποδεικνύουν ότι η θεωρούμενη διάλυση του οξειδίου πιθανότατα δεν είναι στην πραγματικότητα χημική ή ηλεκτροχημική διάλυση. Στην πραγματικότητα η φαινομενική αυτή διάλυση προκύπτει ως συνδυασμός άλλων φυσικοχημικών δράσεων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΑΝΟΔΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ

3.1. Γενικά

Η ανοδίωση είναι μια ηλεκτροχημική διεργασία που οδηγεί στην ανάπτυξη ενός φιλμ οξειδίου πάνω σε ορισμένα μέταλλα όπως το αλουμίνιο, νιόβιο, ταντάλιο, τιτάνιο, βολφράμιο, ζirkόνιο κλπ [12]. Το αλουμίνιο είναι μοναδικό μεταξύ αυτών των μετάλλων καθώς η ανοδίωση αυτού όπως και κραμάτων του σε ορισμένους όξινους ηλεκτρολύτες παράγει επικάλυψη οξειδίου που περιέχει νανοπόρους ή μεσοπόρους σε μεγάλη επιφανειακή πυκνότητα. 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 αποβάλλονται από το μέταλλο και τα σχηματιζόμενα ιόντα του στη μεταλλική επιφάνεια αντιδρούν άμεσα ή έμμεσα με τα ιόντα οξυγόνου που παράγονται από τη διάσπαση νερού οπότε και σχηματίζεται 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 [12].

Τα φιλμ πορώδους ανοδικής αλουμίνας (ΦΠΑΑ) (porous anodic alumina films-PAAF) αναπτύσσονται πιο συχνά σε θειικό, οξαλικό, φωσφορικό, χρωμικό και λιγότερο συχνά σε μηλονικό, τρυγικό, κιτρικό οξύ και άλλα όξινα διαλύματα. Η χαρακτηριστική πορώδους δομή νανομετρικής κλίμακας, οι ιδιαίτερες φυσικοχημικές ιδιότητες και ισχυρή πρόσφυση των ΦΠΑΑ στο Al τα καθιστούν κατάλληλα για πολλές εφαρμογές. Κατά τη διάρκεια της ανοδικής οξείδωσης του Al η πορώδης δομή εμφανίζεται στο πρώτο μεταβατικό στάδιο, επεκτείνεται σε όλη την επιφάνεια και ολοκληρώνεται στο δεύτερο μεταβατικό στάδιο και αναπαράγεται με κάποιες πιθανές αλλαγές στο στάδιο της σταθερής κατάστασης.

Η δομή των ΦΠΑΑ στή σταθερή κατάσταση αποτελείται από μία πυκνή διάταξη εξαγωνικών, κολωνοειδών κυττάρων, καθένα από τα οποία περιέχει ένα διαμήκη, περίπου κυλινδρικό πόρο, κάθετο στην επιφάνεια, που επεκτείνεται από την εξωτερική επιφάνεια του φιλμ στην διεπιφάνεια μετάλλου/οξειδίου, όπου αυτός σφραγίζεται από ένα λεπτό συμπαγές στρώμα οξειδίου σχήματος ημισφαιρικού κελύφους τύπου φράγματος (barrier layer) με πάχος ≈ 1 nm ανά V εφαρμοζόμενης τάσης. Αυτή η πορώδης δομή καθορίζεται από την επιφανειακή πυκνότητα των πόρων $\approx 10^9$ - 10^{11} cm⁻², από την διάμετρο της βάσης των πόρων, μερικές έως αρκετές δεκάδες nm, το σχήμα και το βαθμό οργάνωσης των πόρων, κλπ, που εξαρτώνται από το είδος του ηλεκτρολύτη, από τις συνθήκες ανοδίωσης, από την σύσταση του Al και από την προεπεξεργασία του.

Το οξείδιο, εξεταζόμενο μετά από την ανοδίωση, είναι σχεδόν άνυδρο, άμορφο (ή νανοκρυσταλλικό) υλικό γ ή γ' Al₂O₃ το οποίο μετασχηματίζεται σε κρυσταλλικό γ -Al₂O₃ με θέρμανση στους ≈ 700 °C. Άτομα υδρογόνου και ανιόντα του ηλεκτρολύτη ενσωματώνονται σε μικρές ποσότητες και σε συγκεντρώσεις που μεταβάλλονται κατά μήκος της τομής του στρώματος φράγματος και των τοιχωμάτων των πόρων και εξαρτώνται από το είδος του ηλεκτρολύτη και τις συνθήκες ανοδίωσης. Ανιόντα ενσωματώνονται σε ένα στρώμα της επιφάνειας των πόρων ενώ το υπόλοιπο στρώμα μέχρι το μέταλλο και μέχρι τα όρια των κολωνοειδών κυττάρων είναι σχεδόν απαλλαγμένο από την παρουσία αυτών των ανιόντων.

Η επίτευξη πορώδους δομής κανονικής (τέλειας) π.χ. εξαγωνικής διάταξης σε μεγάλη έκταση της επιφάνειας του Al είναι ζωτικής σημασίας για τη σύγχρονη αναπτυσσόμενη νανοεπιστήμη και νανοτεχνολογία. Σχεδόν τέλεια εξαγωνική δομή, που προκύπτει ως αποτέλεσμα αυτοοργάνωσής της, σε περιοχές της επιφάνειας με έκταση συγκρίσιμη με 1 μm² ή με την επιφάνεια των κόκκων του μετάλλου επιτυγχάνεται σε δύο ή περισσότερα στάδια ανοδίωσης σε συγκεκριμένες συνθήκες μετά την εκλεκτική απομάκρυνση του φιλμ όταν η

ανοδίωση πραγματοποιείται σε συγκεκριμένο παράθυρο τάσης για κάθε ηλεκτρολύτη. Το παράθυρο αυτό είναι π.χ. ≈ 25 V για το θειικό οξύ για ήπια ανοδίωση (και υψηλότερο για σκληρή ανοδίωση) και η προκύπτουσα απόσταση μεταξύ των πόρων ≈ 63 nm, ≈ 40 V για το οξαλικό οξύ με απόσταση μεταξύ των πόρων ≈ 100 nm και ≈ 195 V για το φωσφορικό οξύ με απόσταση μεταξύ των πόρων ≈ 500 nm [2]. Τέλεια εξαγωνική ή άλλες τέλει γεωμετρικές διατάξεις της πορώδους δομής σε ολόκληρη την επιφάνεια του Al μπορεί να επιτευχθούν σε ένα μόνο στάδιο ανοδίωσης μετά από την προεκτύπωση στην επιφάνεια του Al της συγκεκριμένης δομής με διάφορες τεχνικές.

Κατά την διάρκεια της ανοδίωσης του Al π.χ. στους κύριους ηλεκτρολύτες όπου σχηματίζονται ΦΠΑΑ όπως θειικό, οξαλικό και φωσφορικό οξύ, εμφανίζεται ένα ανεπιθύμητο φαινόμενο που λέγεται κάψιμο (burning) και σχετίζεται με την μη ομοιόμορφη (ανώμαλη) ανάπτυξη του φιλμ του οποίου η ποιότητα έτσι υποβαθμίζεται. Αυτό αποτελεί ένα σημαντικό πρόβλημα. Ως κάψιμο πλέον θεωρείται η τοπικά, υπερβολικά γρήγορη ανάπτυξη του φιλμ και επομένως κατανάλωση αλουμινίου, έτσι ώστε το μέταλλο γίνεται τοπικά αρκετά λεπτότερο, ενώ το τοπικά πολύ παχύτερο φιλμ αποκτά πιο σκούρα όψη ή γενικά χρωματίζεται. Αυτό είναι το ισχυρό κάψιμο, αλλά κατά τη μετάβαση από την κανονική ανάπτυξη στο ισχυρό κάψιμο, συναντώνται διάφορα άλλα είδη ανώμαλης ανάπτυξης σε μικρές ή μεγάλες περιοχές στην επιφάνεια του Al, με διαφορετική συνήθως πιο σκούρα εμφάνιση από ότι στην υπόλοιπη επιφάνεια. Έτσι αυτές οι περιπτώσεις μπορεί εύλογα να χαρακτηρισθούν ως κάψιμο διαφορετικών ειδών ή/και εντάσεων όπως θα φανεί επίσης αργότερα στην εργασία αυτή. Η συνέχεια του φιλμ μεταξύ καμένων και γειτονικών περιοχών μπορεί να διαρραγεί.

Η ανοδίωση του Al σε θειικό οξύ απαιτεί λιγότερη τάση και δαπάνη ενέργειας και μικρότερο χρόνο, σχετικά λιγότερο ακριβό εξοπλισμό και μικρότερο κόστος λειτουργίας και είναι φιλικό στο περιβάλλον, αλλά υφίσταται συχνά κάψιμο που αποτελεί μειονέκτημα. Η ανοδίωση σε οξαλικό οξύ είναι επίσης φιλική στο περιβάλλον, εμφανίζει τέτοια ελαττώματα λιγότερο συχνά, αλλά απαιτεί πολύ μεγαλύτερη τάση για δεδομένη πυκνότητα ρεύματος, μεγαλύτερη κατανάλωση ενέργειας και μεγαλύτερο χρόνο και κόστος εξοπλισμού και λειτουργίας. Η ανοδίωση του Al σε φωσφορικό οξύ, που επίσης είναι φιλικό στο περιβάλλον, απαιτεί πολύ μεγαλύτερη τάση για δεδομένη πυκνότητα ρεύματος, έτσι πολύ μεγαλύτερη ενέργεια, καθώς και μεγαλύτερο χρόνο και κόστος εξοπλισμού και λειτουργίας και είναι επιρρεπής σε κάψιμο σε υψηλές τάσεις γύρω από αυτήν της άριστης αυτοργάνωσης της πορώδους δομής. Το κάψιμο αποτελεί ένα σοβαρό πρόβλημα π.χ. για την τεχνολογία σκληρής ανοδίωσης. Ένδειξη ισχυρού καψίματος είναι η διαρκής αύξηση του ρεύματος, χωρίς προδιάθεση να μειωθεί, προκαλώντας έτσι ανεξέλεκτη βλάβη και διάλυση του φιλμ. Ορισμένα κράματα και λεπτά εξαρτήματα είναι επιρρεπή σε αυτό. Αυτό επίσης συνδέεται με υψηλή τάση έναρξης της ανοδίωσης, ανεπαρκή ανάδευση του λουτρού και προβλήματα ηλεκτρικής επαφής. Θεωρείται ότι εμφανίζεται εάν η θερμότητα δεν απάγεται επαρκώς γρήγορα από το μέταλλο στο λουτρό ή το πιθανότερο δια μέσου του μετάλλου. Έτσι λαμβάνει χώρα τοπική θέρμανση του ηλεκτρολύτη και αύξηση της πυκνότητας ρεύματος, και η επιπλέον θέρμανση προκαλεί πλημμυρίδα ρεύματος σαν χιονοστιβάδα. Το φιλμ στις καμένες περιοχές, εκτός από διαφορετικό χρώμα, αποκτά επίσης υποβαθμισμένες γενικά ιδιότητες εξαιτίας της προσβολής του από το θερμό ηλεκτρολύτη όπως π.χ. γίνεται μαλακό, κλπ.

Γενικά θεωρείται ότι το κάψιμο συμβαίνει σε περιοχές όπου είναι δυνατή η τοπική θέρμανση και ξεκινά όταν η τάση φτάσει σε μια κρίσιμη τιμή εξαρτώμενη από τον ηλεκτρολύτη και τη θερμοκρασία λουτρού, ενώ τα κατώτατα όρια του χρόνου ανοδίωσης και του πάχους του φιλμ της εμφάνισης του καψίματος μειώνονται με την πυκνότητα ρεύματος. Η αύξηση της τοπικής θερμοκρασίας στην θέση του καψίματος αποδόθηκε σε γεωμετρικούς λόγους, στο σχήμα του δοκιμίου και στις σχετικές θέσεις της ανόδου και καθόδου, όπου

εμπλέκονται ανομοιομόρφοι συντελεστές μεταφοράς θερμότητας και μάζας. Αν και η τοπική αύξηση της θερμοκρασίας θεωρείται απαραίτητη για την εμφάνιση ισχυρού καψίματος δεν υπάρχει αξιόπιστη πρόβλεψη των θέσεων του στην επιφάνεια του Al. Οι πραγματικοί παράγοντες που προκαλούν το κάψιμο είναι στην πραγματικότητα άγνωστοι. Πολλές φορές δευτερεύοντες παράγοντες λαμβάνονται ως κύριοι. Η φύση της ανώμαλης ανάπτυξης του φιλμ και του καψίματος παραμένει ακόμη αινιγματική.

Έχουν προταθεί διάφορες μέθοδοι αποφυγής του καψίματος, οι οποίες ωστόσο μπορεί να μην είναι εφαρμόσιμες στις πραγματικές ηλεκτροχημικές διεργασίες ανοδίωσης για διάφορους λόγους, ενώ οι κανόνες και οι μέθοδοι που εφαρμόζονται στην βιομηχανία για να αποφευχθεί το κάψιμο όσο είναι δυνατό είναι σε μεγάλο βαθμό ημιεμπειρικοί και στην πράξη μπορεί να αποτύχουν [1]. Η ερμηνεία της κανονικής και ανώμαλης ανάπτυξης θα πρέπει να αναζητηθεί σε όλα φαινόμενα που προσδιορίζουν την ανάπτυξη του ΦΠΑΑ και επιδρούν κατά κύριον λόγο στην ιοντική αγωγιμότητα στο στρώμα φράγματος που αποτελεί και το βραδύτερο στάδιο όλης της διεργασίας.

Σε συνηθισμένες συνθήκες ανοδικής οξειδωσης και όχι υπερβολικά μεγάλες τάσεις ηλεκτρόλυσης ή πυκνότητες ρεύματος η κατανάλωση Al υπακούει στο νόμο του Faraday και η έκλυση οξυγόνου, που ανιχνεύεται οπτικά, είναι αμελητέα. Κατά την ανάπτυξη του ΦΠΑΑ, στο στρώμα φράγματος Al^{3+} κινούνται προς τα έξω και O^{2-} προς τα μέσα με αντίστοιχους αριθμούς μεταφοράς m_{ca} και m_{an} ($m_{ca} + m_{an} = 1$). Η αποτελεσματικότητα σχηματισμού οξειδίου στη διεπιφάνεια μετάλλου/οξειδίου και ο σχετιζόμενος με αυτήν αριθμός μεταφοράς O^{2-} μέσα στο στρώμα φράγματος μειώνονται με την θερμοκρασία, αυξάνονται με την πυκνότητα του ρεύματος και είναι σχεδόν ανεξάρτητοι από την συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη. Η δομή του ναοκρυσταλλικού οξειδίου στο στρώμα φράγματος μετασχηματίζεται σταδιακά κατά μήκος της τομής του. Στη διεπιφάνεια μετάλλου/οξειδίου αυτή προσεγγίζει το πλέγμα του περοβσκίτη και στη διεπιφάνεια οξειδίου/ηλεκτρολύτη αυτή προσεγγίζει το πλέγμα σπινελίου με ατέλειες.

Ο μηχανισμός ιοντικής μεταφοράς στο στρώμα φράγματος περιλαμβάνει δύο στάδια: Στο πρώτο στάδιο αποκαθίσταται μια ισορροπία μεταξύ του αρχικού πλέγματος οξειδίου (του ενός ή του άλλου τύπου) διά μέσου του οποίου η ιοντική μεταφορά είναι πολύ δύσκολη και μιας τοπικά μετασχηματισμένης δομής που απαρτίζεται από ζεύγη συστάδων (clusters) ιόντων Al^{3+} και O^{2-} διεσπαρμένων σε όλη τη μάζα του στρώματος φράγματος που επιτρέπει τη μεταφορά των ιόντων στο εσωτερικό της. Το στάδιο αυτό είναι το βραδύτερο και ελέγχει την μεταφορά του ιοντικού φορτίου στο στρώμα φράγματος. Μετά τη μεταφορά ιόντων σε αποστάσεις ατομικών/πλεγματικών διαστάσεων η μετασχηματισμένη δομή επιστρέφει σε μια από τις προηγούμενες ενώ αυτή αναδύεται σε άλλα σημεία. Η πραγματική ενέργεια ενεργοποίησης της μεταφοράς Al^{3+} είναι υψηλότερη από κείνη των O^{2-} κατά $\approx 19 \text{ kJ mol}^{-1}$ σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος ενώ το κλάσμα των πραγματικά κινούμενων Al^{3+} είναι 10^3 - 10^4 φορές μεγαλύτερο από εκείνο των O^{2-} και έτσι δικαιολογούνται οι όχι υπερβολικά διαφορετικές τιμές των αριθμών μεταφοράς των O^{2-} και Al^{3+} στο στρώμα φράγματος.

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

3.2.1. Γενικά

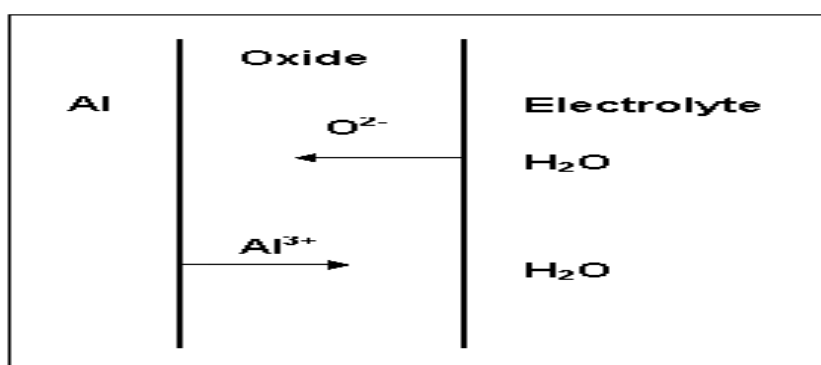
Η διαδικασία της ιοντικής αγωγής κατά το σχηματισμό οξειδίου του αλουμινίου όταν το μέταλλο ανοδιώνεται περιγράφεται ως εξής (Σχ. 4): Ανιόντα οξυγόνου κινούνται προς τα μέσα για να αντιδράσουν με το αλουμίνιο στη διεπιφάνεια μετάλλου/οξειδίου προς σχηματισμό οξειδίου σύμφωνα με τη δράση:



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 συμβαίνει κατά το σχηματισμό πορώδους φιλμ, η ολική ανοδική αντίδραση που αφορά το αλουμίνιο που οξειδώνεται και αυτό που αποβάλλεται στον ηλεκτρολύτη μετά από ιοντική μετανάστευση είναι



Σχήμα 4. 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 [12].

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

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

1. 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) [13].

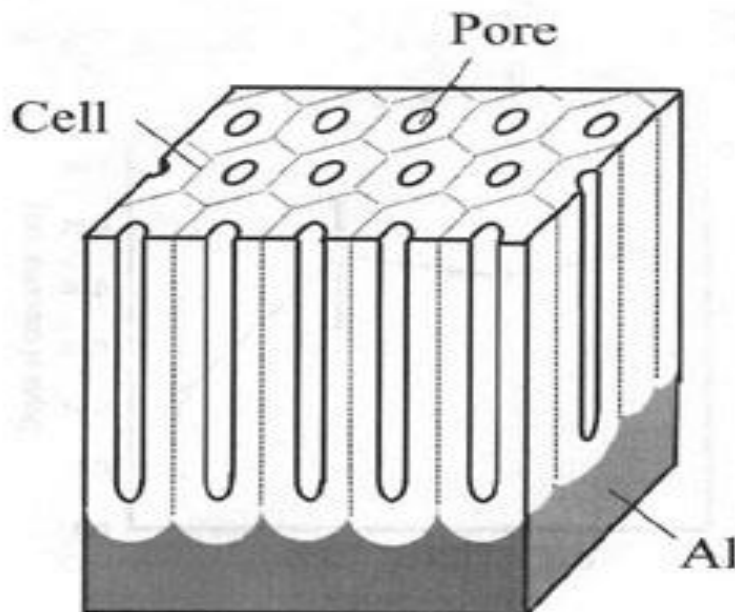
2. Όταν το οξείδιο που σχηματίζεται στην άνοδο είναι λίγο διαλυτό στον ηλεκτρολύτη (π.χ. σε λουτρό θειικού, χρωμικού, φωσφορικού και οξαλικού οξέος) παράγεται ένα πορώδες στρώμα στην επιφάνεια του μετάλλου. Αυτό συμβαίνει επειδή το οξείδιο που σχηματίζεται συγχρόνως διαλύεται. Τα ανοδικά αυτά επιστρώματα 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 [13]. Κατά τη διάρκεια της ανοδικής οξείδωσης 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 που εξαρτάται από τις συγκεκριμένες συνθήκες, συγκέντρωση ηλεκτρολύτη στο λουτρό, πυκνότητα ρεύματος και θερμοκρασία [14]. Η δομή και το πάχος του οξειδίου προσδιορίζονται από τις συνθήκες της ανοδικής οξείδωσης. 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 [13].

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 τη διεπιφάνεια στρώματος φράγματος/ηλεκτρολύτη.

Σε κάθε περίπτωση η τελική δομή του σχηματιζόμενου οξειδίου εξαρτάται και από τη διαδικασία που έπεται της ανοδικής οξείδωσης. Για παράδειγμα, ένα πορώδες στρώμα οξειδίου που λαμβάνεται από ανοδική οξείδωση Al σε λουτρό θειικού οξέος με τη διαδικασία του σφραγίσματος των πόρων (sealing) γίνεται μη πορώδες [13].

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 [15]. Επίσης έχει προταθεί ότι αυτά τα οξείδια είναι νανοκρυσταλλικής φύσης. Μία ποσότητα από ιόντα ηλεκτρολύτη είναι πάντα ενσωματωμένη μέσα στο συμπαγές μεσοκυτταρικό υλικό των πορώδων φιλμ [16]. Η ποσότητα και το βάθος μέσα στο συμπαγές οξείδιο των φιλμ όπου παρατηρήθηκε η μέγιστη συγκέντρωση ανιόντων εξαρτάται από τον τύπο του ανιόντος [17].

Η δομή αυτών των οξειδίων γενικά χαρακτηρίζεται από μια πυκνή διάταξη κολωνοειδών 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 πάντα $< 14 \text{ \AA}$ ανά V επιβαλλόμενης τάσης, που αποτυπώνεται πάνω στην μεταλλική επιφάνεια σαν μια πυκνή διάταξη ημισφαιρικών κοιλοτήτων [18]. Η χαρακτηριστική αυτή δομή παριστάνεται σχεδιαγραμματικά στο Σχ. 5.



Σχήμα 5. Ιδανική δομή πορώδους ανοδικού οξειδίου του αλουμινίου [4].

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} [15,18]. 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 [7,19]. Το πραγματικό σχήμα του πόρου εξαρτάται από τις συνθήκες προετοιμασίας των προς ανοδίωση δοκιμίων Al και τις συνθήκες ανοδίωσης και είναι συνήθως κυλινδρικό, κόλουρου κώνου ή σάλπιγγας [20,42].

Η δομή των φιλμ πορώδους ανοδικού οξειδίου του αλουμινίου είναι αποτέλεσμα της συνεχούς δημιουργίας του οξειδίου ως στρώμα φράγματος πάνω στο υπόστρωμα του Al και της συνεχούς διάλυσης του στρώματος φράγματος στη βάση των πόρων έτσι ώστε 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 σχηματίζεται ένα πορώδες οξείδιο κυτταρικής δομής πυκνής διάταξης όπου ο κάθε πόρος περιβάλλεται από κολωνοειδές κυλινδρικό τοίχωμα οξειδίου κάθετο στην επιφάνεια του Al. Κατ' αυτόν τον τρόπο δημιουργείται η χαρακτηριστική δομή του πορώδους φιλμ.

Είναι γενικά αποδεκτό [14-17] 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 [17] και ποιοτικά παρόμοια παραβολική κατανομή επαληθεύτηκαν για πλυμένα και στεγνωμένα δοκίμια μετά την ανοδίωση [21]. 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 [22].

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 [42]. Η επαφή του οξειδίου με το νερό κατά την έκπλυση συμβαίνει μόνο από την επιφάνεια προς τα εσώτερα 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 [22].

3.2.3. Χρήση λουτρών στην βιομηχανία

3.2.3.1. Η ανοδική οξείδωση σε λουτρά θειικού οξέος [13]

Η ανοδική οξείδωση σε λουτρά θειικού 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 θειικού οξέος είναι εύκολη και φθηνή.

Το λουτρό της ανοδικής οξείδωσης είναι διάλυμα θειικού 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 οξείδωσης είναι συνήθως 20 - 40 min ανάλογα με το επιθυμητό πάχος οξειδίου. Το πάχος του φιλμ κατά την ανοδική οξείδωση σε λουτρά θειικού 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 θειικού 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 θειικού 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 θειικό 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 οξείδωσης σε περιεκτικότητες θειικού οξέος 15 - 20%. κ.β.
- Η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει τη διαλυτότητα του οξειδίου στο λουτρό. Επιπλέον για σταθερή περιεκτικότητα σε θειικό οξύ με αύξηση της θερμοκρασίας 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 οξείδωση 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 θειικό 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 χλωριόντα είναι μια συνηθισμένη ξένη ουσία στα λουτρά ανοδικής οξειδωσης 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 οξειδωσης 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 φιλμ των ανοδικών οξειδίων του αλουμινίου που παράγονται σε λουτρά θειικού 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.

Κατά τη σκληρή ανοδίωση εφαρμόζονται συνθήκες τέτοιες ώστε σχηματίζονται φιλμ ανοδικού οξειδίου με λιγότερο πορώδες και μεγαλύτερη σκληρότητα και πάχος. Οι συνθήκες αυτές είναι σχετικά αραιά διαλύματα (5 – 10% θειικό οξύ), χαμηλές θερμοκρασίες (0 – 15 °C), και υψηλές πυκνότητες ρεύματος (2.2 – 2.5 A/dm²). Τα πάχη των φιλμ που παράγονται κατά την σκληρή ανοδίωση μπορούν να φθάσουν και τα 150 μm.

Υπάρχουν διάφορες παραλλαγές των λουτρών θειικού 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 οξειδωση σε λουτρά χρωμικού οξέος [13]

Η ανοδική οξειδωση 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 θεικού 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 θεικά 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 διαλυμένο στο λουτρό αλουμίνιο θα πρέπει να βρίσκεται σε περιεκτικότητες 10 – 20% κ.β. Η ανοδική οξειδωση 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 θεικά – ταρταρικά διαλύματα.

3.2.3.3. Η ανοδική οξειδωση σε λουτρά οξαλικού οξέος [13]

Η ανοδική οξειδωση σε λουτρά οξαλικού οξέος ήταν από τις παλαιότερες μεθόδους ανοδικής οξειδωσης αλλά εκτοπίστηκε από την ανοδίωση με θεικό 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 οξείδια έχουν τη δυνατότητα να βαφούν και μάλιστα σε σύγκριση με αυτά που λαμβάνονται από λουτρό θεικού 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 ≈ 5μm ενώ σε 60 min το πάχος είναι 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 οξείδια μεγάλου πάχους και μεγαλύτερου πορώδους. Λόγω της τελευταίας ιδιότητας βιάφονται καλύτερα κι επιδέχονται σφράγιση.

3.2.3.4. Η ανοδική οξείδωση σε λουτρά φωσφορικού οξέος

Η ανοδική οξείδωση 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 [13].

3.2.4. Το σφράγισμα των πόρων

Το σφράγισμα είναι η διαδικασία με την οποία κλείνουν οι πόροι του ανοδικού οξειδίου. Το σφράγισμα πραγματοποιείται με την μετατροπή του οξειδίου στον αντίστοιχο υδρίτη ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ή, με βάση νεότερα ερευνητικά αποτελέσματα, με ενυδάτωση των επιφανειών του ναοκρυσταλλικού 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 ναοκρυστάλλων 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 μm 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 [13].

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 [13,23].

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

4.1. Εισαγωγή

Σε προηγούμενες ερευνητικές εργασίες [20,42] 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, $d_c = 3.42 \text{ g cm}^{-3}$ [42] 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 [24,25] αλλά για τα οξαλικά προέκυψε η ανάγκη για μια βελτίωση του κινητικού αυτού προτύπου.

Από τη σύγκριση της χρονοποτενσιομετρικής και ολικής κινητικής απόκρισης της ανάπτυξης των φιλμ ανοδικού οξειδίου του αλουμινίου σε θειικά και οξαλικά λουτρά [26] διαπιστώθηκε ότι οι κινητικές παράμετροι καθώς και η νανοδομή του φιλμ οξειδίου είναι γενικά κοντινές στα λουτρά αυτά. 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 διεύθυνσης 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 [27]

Το κινητικό πρότυπο που αναπτύσσεται παρακάτω, δεν απαιτεί πειραματικό προσδιορισμό διαφόρων δομικών και άλλων παραμέτρων όπως είναι 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.

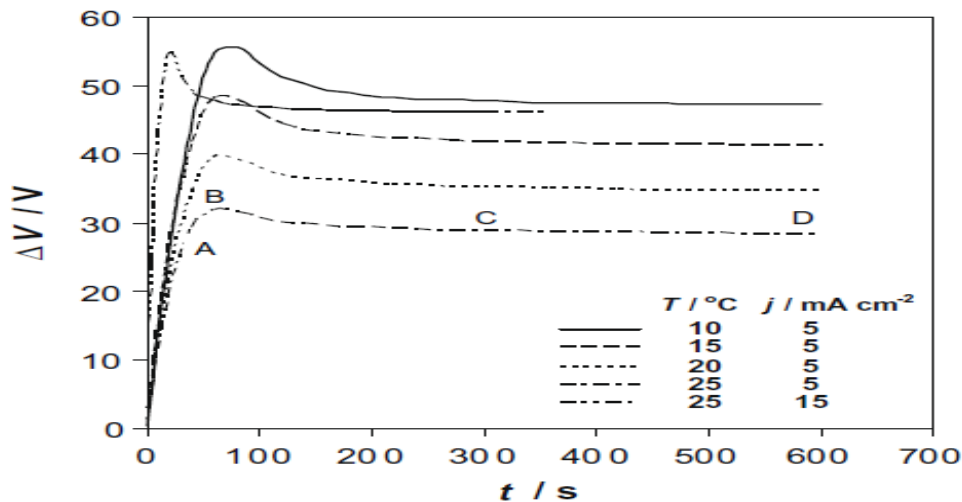
Μέσα στο στρώμα φράγματος ξεχωρίζουν δύο επιμέρους στρώματα. Το πρώτο συνορεύει με το μέταλλο και στο οποίο κάτω από την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου υψηλής έντασης ($\approx 1 \text{ V nm}^{-1}$) μεταναστεύουν σχεδόν αποκλειστικά O^{2-} και Al^{3+} . Το δεύτερο είναι το εξωτερικό στρώμα στο οποίο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

Πίνακας 1. Ηλεκτροχημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στις διεπιφάνειες μετάλλου/οξειδίου (m/o) και οξειδίου/ηλεκτρολύτη (o/e) και στο καθαρό και μη καθαρό επιμέρους υπόστρωμα οξειδίου του στρώματος φράγματος (επίπεδου ή σχήματος ημισφαιρικού κελύφους) κατά τη διάρκεια ανάπτυξης του φιλμ σε ηλεκτρολύτη που σχηματίζονται πόροι t_{ca} και t_{an} είναι οι αριθμοί μεταφοράς των Al^{3+} διαμέσου όλου του στρώματος φράγματος και των O^{2-} στο καθαρό μερικό στρώμα οξειδίου, t_{an}' , $t_{electrolyte \text{ anions}}$, t_{OH^-} και t_{H^+} είναι οι αριθμοί μεταφοράς στο μη καθαρό επιμέρους υπόστρωμα των O^{2-} και των ειδών που σημειώνονται σε δείκτες [2].

Διεργασίες στην διεπιφάνεια μετάλλου/οξειδίου	Διεργασίες στο καθαρό επιμέρους στρώμα οξειδίου	Διεργασίες στο μη καθαρό επιμέρους στρώμα οξειδίου	Διεργασίες στην διεπιφάνεια οξειδίου/ηλεκτρολύτη
1. Οξείδωση του Al που υπακούει στο νόμο του Faraday $Al - 3e^- \rightarrow Al^{3+}$	Ιοντικό ρεύμα που οφείλεται στη μετανάστευση Al^{3+} (t_{ca}) και O^{2-} (t_{an}), $Al^{3+} \rightarrow (t_{ca} < 1), \leftarrow O^{2-}$ ($t_{an} < 1$), $t_{ca} + t_{an} = 1$ (το ηλεκτρονικό ρεύμα είναι κοντά στο μηδέν, ή το διερχόμενο ρεύμα είναι σχεδόν πλήρως ιοντικό)	Ιοντικό ρεύμα που οφείλεται στη μετανάστευση Al^{3+} (t_{ca}), O^{2-} (t_{an}'), ανιόντων ηλεκτρολύτη ($t_{electrolyte \text{ anions}}$), OH^- (t_{OH^-}) και H^+ (που παράγονται από την διάσπαση OH^- , $OH^- \rightarrow O^{2-} + H^+$) (t_{H^+}), $t_{an} = t_{an}' +$	1. Αποβολή Al^{3+} στον ηλεκτρολύτη

		$m_{\text{electrolyte anions}} + m_{\text{OH}^-} + m_{\text{H}^+}$ ($m_{\text{electrolyte anions}} + m_{\text{OH}^-} + m_{\text{H}^+} < m_{\text{an}}'$)	
2. Είσοδος των παραγόμενων Al^{3+} στο χώρο του οξειδίου δίπλα στη διεπιφάνεια		Η συμβολή των ανιόνων του ηλεκτρολύτη, OH^- και H^+ είναι δευτερεύουσας σημασίας και συμβαίνει κυρίως κοντά στη διεπιφάνεια οξειδίου/ηλεκτρολύτη. Μειώνεται γρήγορα προς τη διεπιφάνεια μετάλλου/οξειδίου. Κοντά στο όριο με το καθαρό επιμέρους στρώμα οξειδίου γίνεται μηδέν ($m_{\text{an}}' = m_{\text{an}}$)	2. Διάσπαση του H_2O σε H^+ που αποβάλλονται στο διάλυμα και O^{2-} που μεταναστεύουν προς τη διεπιφάνεια μετάλλου/οξειδίου ή/και ρόφηση με διάσπαση του H_2O σε επιφανειακές θέσεις Al^{3+} και O^{2-} και σχηματισμός OH^- ένα μέρος από τα οποία εισέρχεται στην κύρια μάζα του οξειδίου
3. Ένωση του m_{an} μέρους των παραγόμενων Al^{3+} με τα O^{2-} που μεταναστεύουν και φθάνουν στην διεπιφάνεια μετάλλου/οξειδίου προς σχηματισμό οξειδίου, $2\text{Al}^{3+} + 3\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$			3. Ενσωμάτωση ανιόντων ηλεκτρολύτη
4. Μετανάστευση του υπόλοιπου μέρους m_{ca} των Al^{3+} προς την διεπιφάνεια οξειδίου/ηλεκτρολύτη			

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 [32].



Σχήμα 6. Διαγράμματα τάσης ανοδικής οξειδωσης, ΔV , ως προς το χρόνο, t , σε λουτρό οξαλικού οξέος για $C_{\text{ηλεκτρολύτη}} = 0,5 \text{ M}$ και διάφορες θερμοκρασίες, T , και πυκνότητες ρεύματος, j , [40].

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 .

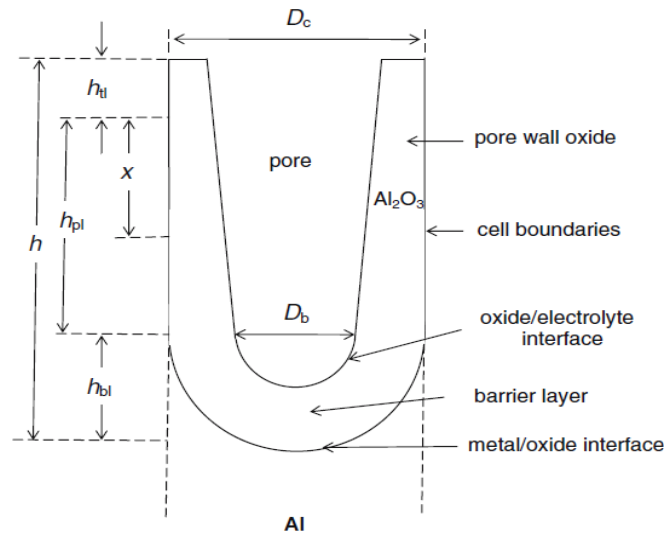
Το στάδιο BC χαρακτηρίζεται από μείωση της ΔV μέσα σ' ένα χρονικό διάστημα τάξης μεγέθους $\approx 1 \text{ min}$. Κατά τη διάρκεια του σταδίου BC αναπτύσσονται θύλακες που μετασχηματίζονται σε διαμήκεις πόρους (όμοιους με κανάλια) που καλύπτουν σταδιακά όλη την επιφάνεια του Al, τα κύτταρα/πόροι αυτοοργανώνονται 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.

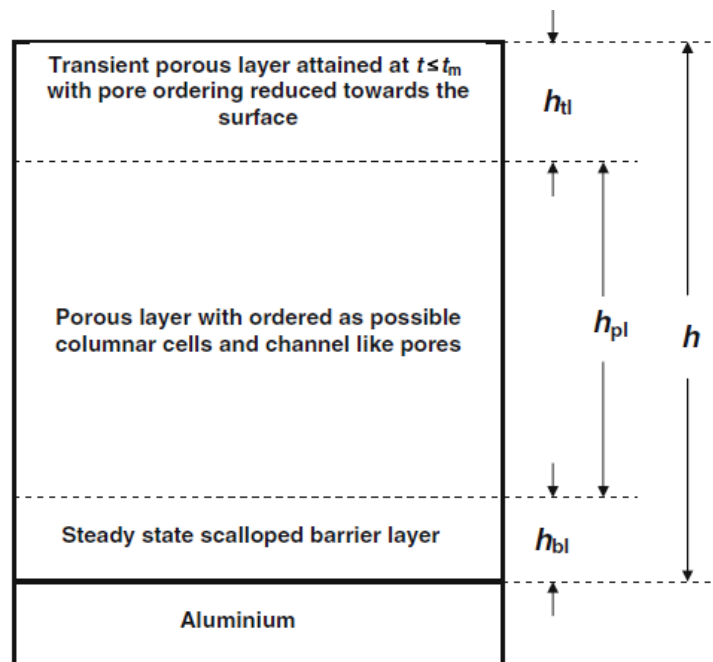
4.2.1. Υπολογισμός των αριθμών μεταφοράς στη μόνιμη κατάσταση [40]

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 ανοδίου, τουλάχιστον τοπικά και μέσα σε ξεχωριστές περιοχές που είναι μεγάλες σε σύγκριση με το μέσο μέγεθος των κυττάρων, και με μάζα m_{b1} και πάχος h_{b1} (ύψος των ημισφαιρικών κελυφών).
- (ii) Το λεπτό πορώδες εξωτερικό στρώμα που αναπτύσσεται μέχρι χρόνου $t = t_m$, με μη οργανωμένους πόρους προς την κατεύθυνση της επιφάνειας και καλύτερα οργανωμένους προς το μέρος του μετάλλου, και το οποίο γίνεται το εξωτερικό στρώμα για χρόνους $t > t_m$ και έχει μάζα m_{u1} και πάχος h_{u1} .
- (iii) 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_{p1} και πάχος h_{p1} .



Σχήμα 7. Τομή παράλληλη στον άξονα του πόρου για ένα επίμηκες, κολωνοειδές κύτταρο πορώδους ανοδικού οξειδίου του αλουμινίου [22].



Σχήμα 8. Τα τρία διαδοχικά στρώματα του φιλμ στο στάδιο της σταθερής ανάπτυξης [40].

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 $m_{bl} + m_{ul} = m - m_{pl}$ και $h_{bl} + h_{ul} = h - h_{pl}$ 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 [30] διατυπώθηκε η σχέση η οποία δίδει απευθείας τους αριθμούς μεταφοράς των O^{2-} στο στρώμα φράγματος

$$\begin{aligned} P &= (\Delta m / \Delta t)(kjS_g)^{-1} = t_{n_{an}} + t_{n_{an}}(1 - 4^{-1}\pi nD_b^2)^{-1}[ar_d(\Delta t) + br_d^2(\Delta t)^2] \\ &= t_{n_{an}} - z_1(\Delta t) - z_2(\Delta t)^2 \end{aligned} \quad (13)$$

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 , $z_1 = t_{n_{an}}(1 - 4^{-1}\pi nD_b^2)^{-1}ar_d$ και $z_2 = t_{n_{an}}(1 - 4^{-1}\pi nD_b^2)^{-1}br_d^2$.

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 κοντά στον t_m .

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 . Οι 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. 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.

4.2.2. Η νεότερη διατυπωμένη θεωρία [1,28]

Σε τελευταίες ερευνητικές εργασίες πάνω στην ανοδίωση του αλουμινίου διατυπώθηκαν νέες πλήρεις εξισώσεις που αφορούν την ολική πυκνότητα ρεύματος, τα επιμέρους ιοντικά ρεύματα στο στρώμα φράγματος, τους αριθμούς μεταφοράς και το ισοζύγιο ενέργειας στην άνοδο Al.

Τα κατιόντα Al^{3+} και ανιόντα O^{2-} κινούνται στο στρώμα φράγματος υπό την επίδραση υψηλού πεδίου της τάξης $\approx 1 \text{ V nm}^{-1}$ δια μέσου οποιασδήποτε ισοδυναμικής επιφάνειας με έκταση S σε όλη την έκταση του στρώματος φράγματος, δηλαδή επιφάνειας που χαρακτηρίζεται από το ίδιο ηλεκτρικό δυναμικό σε κάθε σημείο της αλλά που αυτό μεταβάλλεται κατά μήκος της τομής του στρώματος φράγματος. Η μετακίνησή τους αυτή περιγράφεται από τις εξισώσεις υψηλού πεδίου που αφορούν τα επιμέρους ιοντικά ρεύματα

$$\begin{aligned} jtn_{an} &= SS_g^{-1} N_{2,m} \nu_2 n_2 F N_A^{-1} \exp[(-W_2 - \Delta H + n_2 a_2 FE)/(RT)] \\ &= SS_g^{-1} A_2 \exp[(-W_2 - \Delta H + B_2 FE)/(RT)] \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} jtn_{ca} &= SS_g^{-1} N_{3,m} \nu_3 n_3 F N_A^{-1} \exp[(-W_3 - \Delta H + n_3 a_3 FE)/(RT)] \\ &= SS_g^{-1} A_3 \exp[(-W_3 - \Delta H + B_3 FE)/(RT)] \end{aligned} \quad (15)$$

όπου S_g = γεωμετρική επιφάνεια του Al, $N_{2,m}$ και $N_{3,m}$ = επιφανειακές συγκεντρώσεις των ευκινήτων O^{2-} και Al^{3+} σε κάθε ισοδυναμική επιφάνεια κατά μήκος του στρώματος φράγματος (cm^{-2}), ν_2 και ν_3 = συχνότητες δόνησης των O^{2-} και Al^{3+} ή ο αριθμός των ευκαιριών ανά δευτερόλεπτο που έχουν τα ιόντα να ξεπεράσουν το φράγμα ενέργειας (ενέργεια ενεργοποίησης) εφόσον διαθέτουν επαρκή ενέργεια (s^{-1}), n_2 και n_3 = σθένη των O^{2-} και Al^{3+} , N_A = σταθερά Avogadro ($6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) W_2 και W_3 (> 0) = αληθής ενέργεια ενεργοποίησης της μετακίνησης των O^{2-} , Al^{3+} (J mol^{-1}), ΔH = μεταβολή της ενθαλπίας κατά τον προαναφερθέντα μετασχηματισμό ισορροπίας του αρχικού πλέγματος του οξειδίου τύπου περιβσκήτη ή σπινελίου και της δομής ζευγών clusters των ιόντων Al^{3+} και O^{2-} ($< 0 \text{ J mol}^{-1}$), a_2 και a_3 = αποστάσεις ενεργοποίησης (μισού άλματος) των O^{2-} και Al^{3+} (nm) που είναι κοντά στην ακτίνα τους, E = τοπική ένταση του πεδίου στην ισοδυναμική επιφάνεια (V nm^{-1}), R = παγκόσμια σταθερά των αερίων ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) και T = απόλυτη θερμοκρασία (K).

Η μέση E κατά μήκος του στρώματος φράγματος, E_{bl} , δίδεται από τη σχέση

$$E_{bl} = \Delta P_{bl} / [2^{-1}(D_c - D_b)] \quad (16)$$

όπου ΔP_{bl} = πτώση του δυναμικού σ' αυτό το στρώμα, D_c = εύρος των κυττάρων και D_b = διάμετρος της βάσης των πόρων. Σε σταθερή κατάσταση σε όλη την έκταση του στρώματος φράγματος ισχύει

$$S / S_g = 2^{-1} \pi n D^2 \quad (17)$$

όπου n = επιφανειακή πυκνότητα κυττάρων/πόρων κοντά στην επιφάνεια του Al στη σταθερή κατάσταση και D = ημισφαιρική διάμετρος κατά μήκος της τομής του στρώματος φράγματος.

Αν στις εξισώσεις (14) και (15) αντικαταστήσουμε την T με την αληθή θερμοκρασία ανοδικής οξείδωσης γύρω από το στρώμα φράγματος T_{an} , η οποία διαφέρει από την θερμοκρασία λουτρού T , και λάβουμε υπόψη τις τιμές των διαφόρων παραμέτρων κατά μήκος της τομής του στρώματος φράγματος που υποδηλώνονται από την δείκτη a τότε [28]

$$\begin{aligned} jtn_{an} &= S_a S_g^{-1} N_{2,m,a} v_{2,a} n_2 F N_A^{-1} \exp[(-W_{2,a} - \Delta H_a + n_2 a_2 F E_{bl}) / (RT_{an})] \\ &= A_2 \exp[(-W_2' + B_2 F E_{bl}) / (RT_{an})] \end{aligned} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} jtn_{ca} &= S_a S_g^{-1} N_{3,m,a} v_{3,a} n_3 F N_A^{-1} \exp[(-W_{3,a} - \Delta H_a + n_3 a_3 F E_{bl}) / (RT_{an})] \\ &= A_3 \exp[(-W_3' + B_3 F E_{bl}) / (RT_{an})] \end{aligned} \quad (19)$$

$$j = jtn_{an} + jtn_{ca} \quad (20)$$

όπου S_a = μέση επιφάνεια όλων των ημισφαιρικών κελυφών του στρώματος φράγματος που εκτείνεται σε όλη την επιφάνεια S_g , $N_{2,m,a}$ και $N_{3,m,a}$ = μέσες επιφανειακές συγκεντρώσεις των ευκινήτων O^{2-} και Al^{3+} σε κάθε ισοδυναμική επιφάνεια κατά μήκος του στρώματος φράγματος (cm^{-2}), $v_{2,a}$ και $v_{3,a}$ = μέσες συχνότητες δόνησης των O^{2-} και Al^{3+} ή ο αριθμός των ευκαιριών ανά δευτερόλεπτο που έχουν τα ιόντα να ξεπεράσουν το φράγμα ενέργειας (ενέργεια ενεργοποίησης) εφόσον διαθέτουν επαρκή ενέργεια (s^{-1}), $W_{2,a}$ και $W_{3,a}$ (> 0) = μέση αληθής ενέργεια ενεργοποίησης της μετακίνησης των O^{2-} , Al^{3+} ($J mol^{-1}$), ΔH_a = μέση μεταβολή της ενθαλπίας κατά τον προαναφερθέντα μετασχηματισμό ισορροπίας του αρχικού πλέγματος του οξειδίου τύπου περιβσκήτη ή σπινελίου και της δομής ζευγών clusters των ιόντων Al^{3+} και O^{2-} ($< 0 J mol^{-1}$). Επίσης $W_2', W_3' = W_{2,a} + \Delta H_a$ ($J mol^{-1}$), $W_{3,a} + \Delta H_a$ ($J mol^{-1}$), $B_2, B_3 = n_2 a_2$ (nm), $n_3 a_3$ (nm). Η E_{bl} και οι επιμέρους αντιστάσεις από τη βάση των πόρων μέχρι το ηλεκτρόδιο αναφοράς υπακούουν επίσης στις σχέσεις

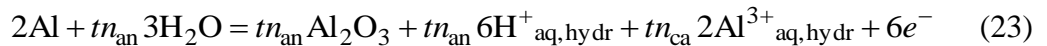
$$\begin{aligned} E_{bl} &= \{P_{an} - [jS_g(R_{pfs} + R_{attl} + R_{bs}) + \hat{E}_{diff,pfs}h + \hat{E}_{diff,attl}h_{attl}]\} [2^{-1}(D_c - D_b)]^{-1}, \\ R_{pfs} &= h(S_g p_a \sum \hat{u}_{i,pfs})^{-1}, R_{attl} = h_{attl}(S_g \sum \hat{u}_{i,attl})^{-1}, R_{bs} = h_{bs}(S_g \sum \hat{u}_{i,bs})^{-1} \end{aligned} \quad (21)$$

όπου P_{an} = ανοδικό δυναμικό ως προς το κανονικό ηλεκτρόδιο του υδρογόνου, R_{pfs} , R_{attl} και R_{bs} = αντίσταση του διαλύματος που συμπληρώνει τους πόρους, αυτή της προσαρτημένης στοιβάδας στην άνοδο Al και αυτή του διαλύματος από το εξωτερικό όριο αυτής της στοιβάδας μέχρι το ηλεκτρόδιο αναφοράς, $\hat{E}_{diff,pfs}$ και $\hat{E}_{diff,attl}$ = μέση χαμηλή ένταση πεδίου που οφείλεται στη διάχυση των ιόντων μέσα στους πόρους και στην προσαρτημένη στοιβάδα, h, h_{attl}, h_{bs} = μήκος πόρων που πρακτικά ισούται με το πάχος του φιλμ και τα πάχη της προσαρτημένης στοιβάδας και του πάχους της γειτονικής στοιβάδας μέχρι το ηλεκτρόδιο αναφοράς, p_a = μέσο πορώδες του φιλμ, και $\hat{u}_{i,pfs}$, $\hat{u}_{i,attl}$ και $\hat{u}_{i,bs}$ = μέσες ιοντικές αγωγιμότητες του κάθε ιόντος i στους παραπάνω χώρους. Το διερχόμενο ρεύμα από το στρώμα φράγματος και τον ηλεκτρολύτη κοντά στο ηλεκτρόδιο Al διέπεται από τις σχέσεις [1]:

$$j = pj_{pfs} = pE_{pfs} \sum u_{i,pfs} = j_{attl} = E_{attl} \sum u_{i,attl} = j_{bs} = E_{bs} \sum u_{i,bs} \quad (22)$$

όπου p = τοπικό πορώδες, j_{pfs} , j_{attl} και j_{bs} = πυκνότητες ρεύματος και E_{pfs} , E_{attl} και E_{bs} = χαμηλές εντάσεις πεδίου που οφείλονται στην εφαρμογή εξωτερικού πεδίου και σχετίζονται με τη μετανάστευση των ιόντων στους αντίστοιχους χώρους.

Η συνολική αντίδραση παραγωγής Al_2O_3 στην άνοδο Al είναι



όπου $H^+_{aq,hydr}$ και $Al^{3+}_{aq,hydr}$ είναι ενυδατωμένα ιόντα σε υδατικό διάλυμα.

Το ισοζύγιο ενέργειας διατυπώνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\begin{aligned}
 & j\Delta P + j(17,537 - 4,968t_{an}) \\
 & = \{h_f [k_{ht,ox} (1 - p_a) + k_{ht,pfs} p_a]^{-1} + h_{attl} k_{ht,attl}^{-1}\}^{-1} (T_{an} - T) \\
 & + S_g^{-1} C_{p,Al} S_{Al} l_{Al} d_{Al} (AM_{Al})^{-1} dT_{an} / dt \\
 & = k_{ht,tot} (T_{an} - T) + S_g^{-1} C_{p,Al} S_{Al} l_{Al} d_{Al} (AM_{Al})^{-1} dT_{an} / dt
 \end{aligned} \tag{24}$$

όπου $\Delta P = P_{an} - [jS(R_{pfs} + R_{attl} + R_{bs}) + \hat{E}_{diff,pfs} h + \hat{E}_{diff,attl} h_{attl}]$, $k_{ht,ox}$, $k_{ht,pfs}$ και $k_{ht,attl} =$ θερμικές αγωγιμότητες του οξειδίου, του διαλύματος που συμπληρώνει τους πόρους και της προσαρτημένης στοιβάδας του ηλεκτρολύτη στην άνοδο, $k_{ht,tot} =$ συνολικός συντελεστής μεταφοράς θερμότητας, $p_a =$ μέσο πορώδες του φιλμ, $C_{p,Al} =$ μοριακή θερμοχωρητικότητα του Al, $S_{Al} =$ συνολική επιφάνεια μιας όψης του δοκιμίου Al, $AM_{Al} =$ ατομική μάζα του Al, $l_{Al} =$ μέσο πάχος του δοκιμίου Al και $d_{Al} =$ πυκνότητα Al. Κάθε ανοδική οξείδωση οφείλει να υπακούει στις παραπάνω εξισώσεις (14) – (24).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5.1. Σκοπός

Σκοπός του πειραματικού μέρους είναι η εκτέλεση κατάλληλων πειραμάτων ανοδικής οξείδωσης Al εμπορικής καθαρότητας 99.5% σε ποτενσιοστατικές συνθήκες ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς υδραργύρου Hg/HgSO₄ τοποθετημένο πολύ κοντά και στο πλάι και στην μέση της επιφάνειας που ανοδιώνεται, δηλαδή σε σταθερές τάσεις ηλεκτρόλυσης ($P_{an} - P_{cath}$) ή σταθερά ανοδικά δυναμικά ($P_{an} - P_{ref}$), σε λουτρά θεικού οξέος διαφόρων συγκεντρώσεων (C_a) και θερμοκρασιών (T), σε διάφορες ταχύτητες ανάδευσης του λουτρού (sr) και αποστάσεις των δοκιμίων Al από τον μαγνητικό αναδευτήρα ή τον πυθμένα του ηλεκτρολυτικού κελιού (l) και διάφορους χρόνους προκειμένου να οριστούν οι συνθήκες όπου η ανάπτυξη των ΦΠΑΑ είναι ομαλή ή ανώμαλη, να παρακολουθηθεί κινητικά η ανάπτυξη των φιλμ και να προσδιοριστούν ορισμένες κινητικές παράμετροι της ανάπτυξης των φιλμ αυτών καθώς και ορισμένες φυσικές και δομικές ιδιότητές τους. Με βάση τις σχετικές πειραματικές παρατηρήσεις και τα αποτελέσματα είναι δυνατός ο προσδιορισμός των συνθηκών ομαλής και ταχείας ανάπτυξης και άριστης οργάνωσης φιλμ ανοδικών οξειδίων του αλουμινίου πορώδους νανοδομής που αποτελεί και το αντικείμενο της πτυχιακής εργασίας.

Προς το σκοπό αυτό εκτελέστηκαν πειράματα κυρίως σε σταθερό ανοδικό δυναμικό και παρακολουθήθηκε η μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος και της τάσης ηλεκτρόλυσης με το χρόνο και τις συνθήκες ανοδικής οξείδωσης.

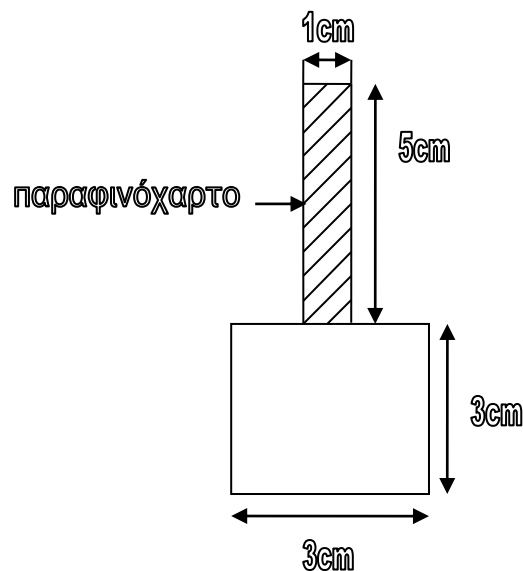
Μετά το τέλος των πειραμάτων αυτών η επιφάνεια των δοκιμίων παρατηρήθηκε μακροσκοπικά και με μεγεθυντικό φακό προκειμένου να διαπιστωθεί η κανονική – ομοιόμορφη ανάπτυξη του φιλμ οξειδίου ή η μη κανονική – ανομοιόμορφη ανάπτυξή του που συνοδεύεται από την εμφάνιση καψίματος – burning. Σε συνδυασμό με τα κινητικά αποτελέσματα προσδιορίστηκαν έτσι οι συνθήκες ανοδικής οξείδωσης όπου η ανάπτυξη του οξειδίου είναι κανονική και ταχεία και το ανοδικό δυναμικό ή η τάση ηλεκτρόλυσης στο στάδιο ειωνεί-σταθερής ανάπτυξης του οξειδίου έχει τιμή 25 V ή άλλη τιμή γύρω από αυτήν.

Με την εφαρμογή κατάλληλων κινητικών μοντέλων επίσης προσδιορίστηκαν παράμετροι ειδικής σημασίας για το μηχανισμό ανάπτυξης των οξειδίων αυτών όπως είναι οι αριθμοί μεταφοράς των Al³⁺ και O²⁻ στο στρώμα φράγματος.

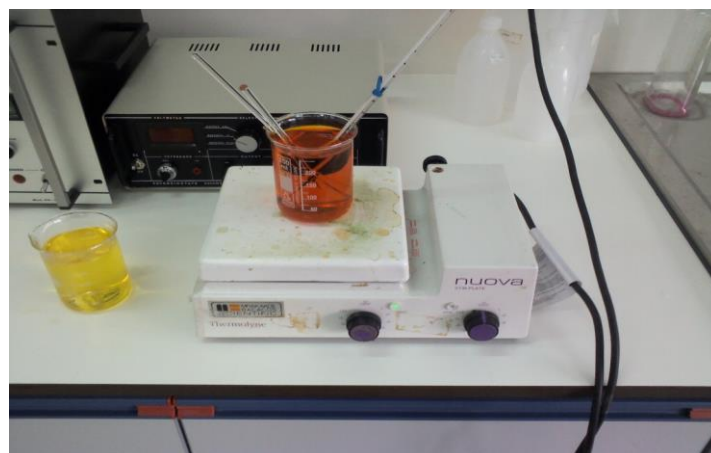
5.2. Πειραματική διαδικασία [29]

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). Τα δοκίμια είχαν σχήμα τετραγώνου με διαστάσεις 3×3 cm, Σχ. 9. Τα δοκίμια στο πάνω μέρος έφεραν στέλεχος μήκους 3 ή 5 ή 7 cm και πλάτους 1 cm από το οποίο συγκρατούνταν κατά τη διάρκεια της ανοδικής οξείδωσης και κρατιούνταν για οποιοδήποτε χειρισμό κατά την πειραματική διαδικασία.

Μετά την κοπή των δοκιμίων Al με ψαλίδι, αυτά ισιώνονταν ανάμεσα σε δυο πλάκες από plexyglass. Ανάμεσα σε κάθε πλάκα plexyglass και το δοκίμιο Al παρεμβαλλόταν παχύ στρώμα διηθητικού χαρτιού για να αποφευχθούν πιθανές κακώσεις στην επιφάνεια του δοκιμίου κατά την εφαρμοζόμενη πίεση. Στην συνέχεια τα δοκίμια καθαρίζονταν με βαμβάκι που εμποτισμένο με αιθανόλη για την απομάκρυνση ακαθαρσιών και σκόνης, και στην συνέχεια καθαρίζονταν με ακετόνη. Κατόπιν τα δοκίμια τοποθετούνταν υπό κλίση πάνω σε γυάλινη πλάκα για να ξηραθούν. Τέλος τα δοκίμια εμβαπτίζονταν για 40 min σε ποτήρι ζέσεως που περιείχε χρωμοφωσφορικό οξύ θερμοκρασίας $\approx 65^\circ C$, Σχ. 10, για την εκλεκτική απομάκρυνση του λεπτού στρώματος οξειδίου που σχηματίζεται αυθόρμητα και επομένως για τον περαιτέρω καθαρισμό της επιφάνειάς τους. Ακολουθούσε διαδοχικά έκπλυση με απιονισμένο νερό, απομάκρυνση νερού με διηθητικό απορροφητικό χαρτί, καθαρισμός με αιθανόλη, ξήρανση σε ρεύμα αέρα και τέλος τοποθέτηση σε ξηραντήρα, Σχ. 11 .



Σχήμα 9. Γεωμετρία δοκιμίου



Σχήμα 10. Διάλυμα χρωμοφωσφορικού οξέος για την απομάκρυνση του οξειδίου.



Σχήμα 11. Ξηραντήρας

Πριν υποβληθεί σε ανοδική οξείδωση το δοκίμιο του Al, το στέλεχός του καλύφθηκε με παραφινόχαρτο αφήνοντας ένα μέρος ακάλυπτο για την ηλεκτρική επαφή. Το παραφινόχαρτο τοποθετήθηκε όπως φαίνεται στο Σχ. 9. Αφού προηγουμένως είχαν μαζί ζεσταθεί σε ρεύμα ζεστού αέρα (σεσουάρ) συμπίεστηκαν ισχυρά, έτσι ώστε να συγκολληθούν καλά και μην υπάρξει πιθανότητα αποκόλλησης κατά τη διάρκεια της ανοδικής οξείδωσης. Έτσι επιτεύχθηκε καλή συνεκτικότητα μετάλλου και παραφινόχαρτου αναγκαία για την παρεμπόδιση της διείσδυσης του ηλεκτρολύτη κάτω από το προστατευτικό στρώμα και επομένως της οξείδωσης του μετάλλου σ' αυτές τις θέσεις και της οξείδωσης του μέρους της επιφάνειας του στελέχους που εμβαπτίζεται στο λουτρό. Με αυτό τον τρόπο αποφεύγονται επίσης σφάλματα στον καθορισμό της ακριβούς επιφάνειας οξείδωσης, τον υπολογισμό επομένως της ακριβούς πυκνότητας ρεύματος, κλπ.

Κάθε δοκίμιο Al ζυγίζονταν πριν την εφαρμογή του παραφινόχαρτου στο στέλεχος. Στην συνέχεια 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. Το λουτρό αναδευόταν με μαγνητικό αναδευτήρα μεγάλων διαστάσεων 4,14×1 cm έτσι ώστε να γίνεται αποτελεσματικότερη η μεταφορά θερμότητας μεταξύ λουτρού και σπειροειδούς σωλήνα (σερπαντίνας) ψύξης / θέρμανσης.

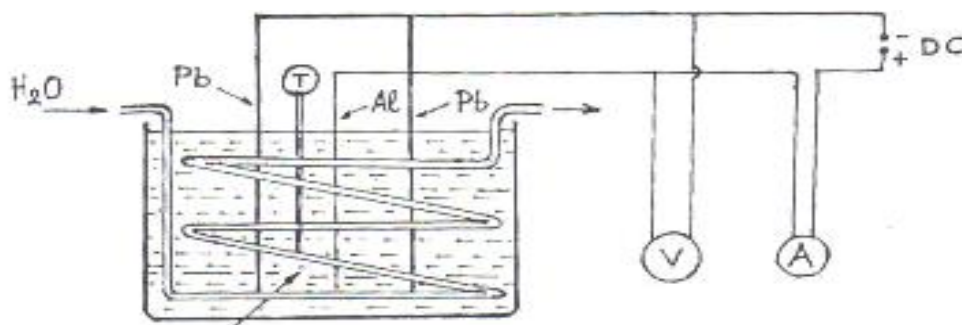
Η διάταξη στην οποία πραγματοποιήθηκε η ανοδική οξείδωση του Al φαίνεται στα Σχ. 12 και 13. Το ηλεκτρολυτικό κελί ήταν ένα γυάλινο παραλληλεπίπεδο δοχείο μέσα στο οποίο ήταν τοποθετημένος γυάλινος σπειροειδής σωλήνας που συνδεόταν με κυκλοφοριακό θερμοστάτη / κρυστάτη. Κατά την διάρκεια της ανοδικής οξείδωσης στην σπείρα κυκλοφορούσε νερό με αντιψυκτικό επιθυμητής θερμοκρασίας η οποία ελεγχόταν με τη

βοήθεια ψηφιακού θερμομέτρου τοποθετημένου στον θερμοστάτη / κρυοστάτη ενώ η θερμοκρασία του λουτρού στο ηλεκτρολυτικό κελί ελεγχόταν με άλλο θερμοόμετρο.

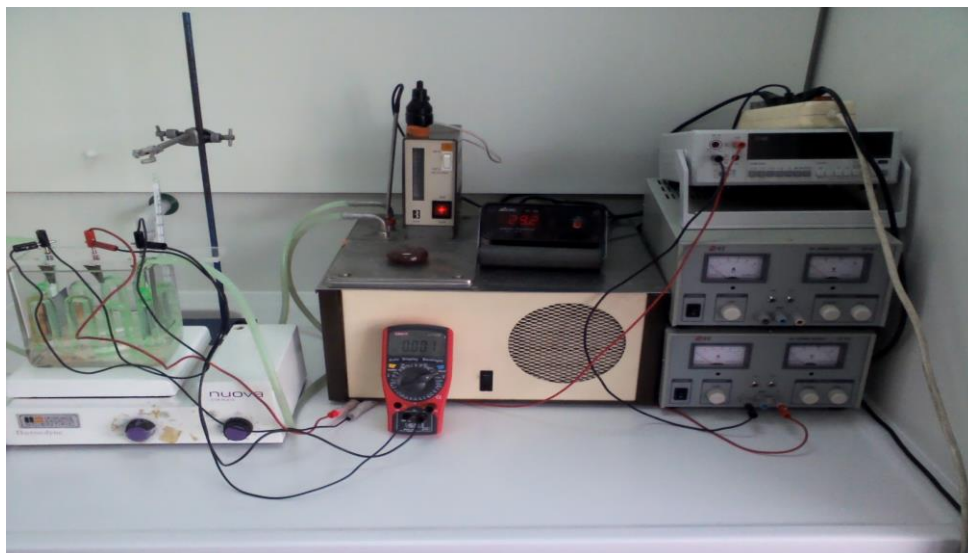
Για την παροχή του ηλεκτρικού ρεύματος απαραίτητου για τις ηλεκτρολύσεις χρησιμοποιήθηκε τροφοδοτικό DC που μπορούσε να λειτουργεί υπό σταθερή ένταση ρεύματος (αμπεροστατικά) ή υπό σταθερή τάση εξόδου (ποτενσιοστατικά). Το κύκλωμα περιλάμβανε, αμπερόμετρο και βολτόμετρο ακριβείας.

Μετά την ολοκλήρωση της ανοδικής οξείδωσης το δοκίμιο Al εμβαπτίζονταν διαδοχικά σε 4 ποτήρια ζέσεως, Σχ. 14, από αριστερά προς τα δεξιά (1) – (4) που περιείχαν όλα απιονισμένο νερό εκτός από το (2) που περιείχε και δείκτη φαινολοφθαλεΐνης και είχε καταστεί αλκαλικό (εμφάνιση ερυθρού χρώματος) με την προσθήκη μικρής ποσότητας διαλύματος NaOH 0.1 M. Ακολουθούσε χειροκίνητη ανάδευση του δοκιμίου. Στο (1) γινόταν ένα αρχικό ξέπλυμα για χρόνο περίπου 1 min, στο (2) γινόταν εξουδετέρωση του όξινου διαλύματος που πιθανόν είχε παραμείνει στους πόρους του οξειδίου για χρόνο περίπου 1 min και στο (3) και (4) γινόταν διαδοχική έκπλυση προς πλήρη απομάκρυνση πιθανών ιχνών του δείκτη και του NaOH. Τελικά απομακρυνόταν το υπόλοιπο νερό από την επιφάνεια του δοκιμίου με απορροφητικό διηθητικό χαρτί, αφαιρούνταν η παραφίνη και με βαμβάκι εμποτισμένο με αιθανόλη και κατόπιν με ακετόνη αφαιρούνταν πιθανά υπολείμματα της παραφίνης. Στην συνέχεια το δοκίμιο ξηραινόταν σε ρεύμα ζεστού αέρα (σεσουάρ), ακολουθούσε ενδεικτική ζύγιση και τοποθετούνταν στον ξηραντήρα, Σχ. 11.

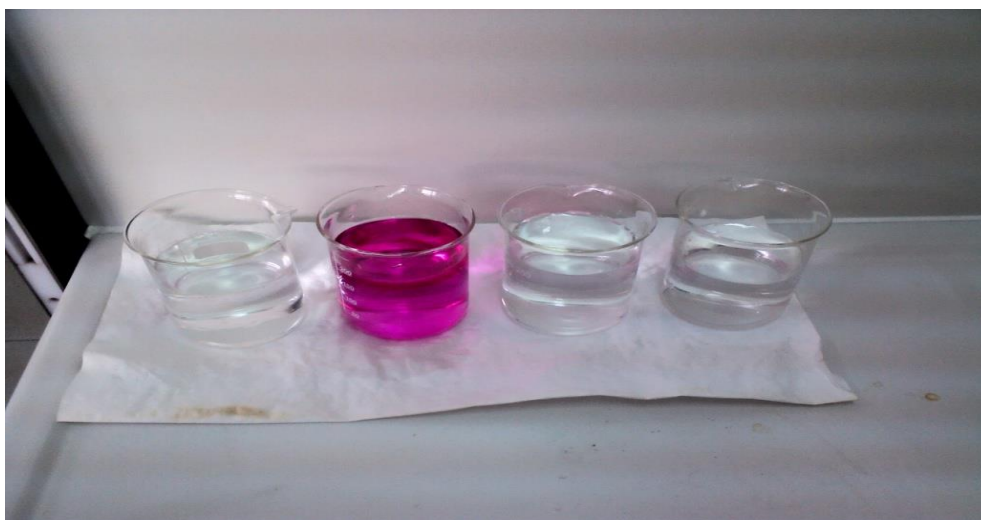
Τονίζεται ότι μετά την ολοκλήρωση της ανοδικής οξείδωσης η έκπλυση του δοκιμίου έπρεπε να γίνει το συντομότερο δυνατό στο πρώτο ποτήρι με απιονισμένο νερό γιατί οποιαδήποτε καθυστέρηση θα προκαλούσε διάλυση της μάζας του οξειδίου από τον όξινο ηλεκτρολύτη και επομένως όχι ασήμαντο πειραματικό σφάλμα. Επίσης το δοκίμιο Al παρέμενε στον ξηραντήρα για χρόνο ≥ 15 ωρών έτσι ώστε το οξείδιο να αποβάλλει πλήρως την υγρασία που πιθανώς απορρόφησε και συγκράτησε κατά την ανοδική οξείδωση και την έκπλυση. Μετά από αυτό μετρήθηκε η τελική μάζα του.



Σχήμα 12. Σχηματική πειραματική διάταξη της ανοδικής οξείδωσης του Al.

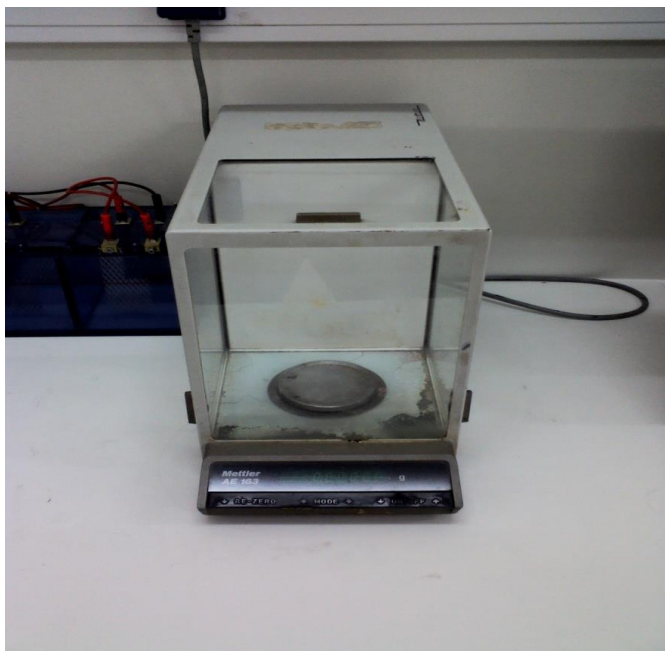


Σχήμα 13. Πειραματική διάταξη ανοδίωσης του Al.



Σχήμα 14. Ποτήρια ζέσεως για την διαδοχική έκπλυση, εξουδετέρωση και έκπλυση ξανά των δοκιμίων Al μετά την ανοδική οξείδωση.

Οι μετρήσεις της αρχικής μάζα του δοκιμίου και της μάζας του μετά την ανοδική οξείδωση, έγιναν σε αναλυτικό ζυγό 5 δεκαδικών ψηφίων (δηλαδή με ευαισθησία 10^{-5} g), Mettler AE 163, Σχ. 15, για την επίτευξη όσο το δυνατόν μεγαλύτερης ακρίβειας στον προσδιορισμό της μάζας του οξειδίου.



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

Κατά την διάρκεια των πειραμάτων ποτενσιοστατικής ανοδικής οξειδωσης, που διήρκεσαν μέχρι και 180 min, εφόσον το ανοδικό δυναμικό $P_{an} - P_{ref}$ κρατούνταν σταθερό παρακολουθούνταν η μεταβολή της έντασης ρεύματος και της τάση ηλεκτρόλυσης $P_{an} - P_{cath}$ με το χρόνο (t) ενώ αν η $P_{an} - P_{cath}$ παρέμενε σταθερή παρακολουθούνταν η μεταβολή της έντασης ρεύματος και του ανοδικού δυναμικού με τον χρόνο.

Με διαίρεση της έντασης του ρεύματος με την γεωμετρική επιφάνεια που οξειδώνεται (S_g) προέκυψε η πυκνότητα ρεύματος (j). Με αριθμητική ολοκλήρωση των χρονοαμπερομετρικών καμπυλών προέκυψε το ηλεκτρικό φορτίο που διέρχεται κατά την ανοδική οξειδωση (Q). Κατόπιν με διαίρεση του φορτίου με τον t και την S_g προέκυψε η μέση πυκνότητα ρεύματος (j_a). Από το φορτίο υπολογίστηκε επίσης η μάζα του Al που καταναλώθηκε με βάση το νόμο του Faraday $m_{Al,F} = (QAM_{Al})/(3F)$. Το πάχος του φιλμ (h) μετρήθηκε με μη καταστρεπτική μέθοδο, με τη βοήθεια οργάνου που μετράει το πάχος (Coating Thickness Gage DeFelsko–Model:6000–2 S/N:71849) με ευαισθησία 1 μm και σφάλμα $< 3\%$, σε διάφορα σημεία της επιφάνειας του δοκιμίου και από τις δύο πλευρές. Από αυτές τις μετρήσεις προέκυψε το μέσο πάχος (h_{mean}). Από την τελική και αρχική μάζα του δοκιμίου (m_T και m_A) υπολογίστηκε η ακριβής μάζα του οξειδίου που προκύπτει από το ισοζύγιο μάζας $m_{ox,mb} = m_T - m_A + m_{Al,F}$. Από τις χρονοαμπερομετρικές καμπύλες προσδιορίστηκαν επίσης το peak της j (j_{max}), ο αντίστοιχος χρόνος $t(j_{max})$ και με αριθμητική ολοκλήρωση μέχρι τον $t(j_{max})$ το αντίστοιχο φορτίο ($Q_{j_{max}}$). Ο χαρακτηρισμός της ανάπτυξης των φιλμ τα κατέταξε σε μια από τις περιπτώσεις: κανονική ανάπτυξη (n), κανονική ανάπτυξη με εμφάνιση δύο περιοχών (n-2reg), κανονική ανάπτυξη αλλά με απολέπιση-διάλυση του εξωτερικού στρώματος του φιλμ κατά τη μακροχρόνια ανοδική οξειδωση (n (ole)), ελαφρύ κάψιμο τύπου νησίδας (ilb), ισχυρό κάψιμο (sb), ισχυρό καταστρεπτικό κάψιμο (sdb). Η περιγραφείσα πειραματική διαδικασία εφαρμόστηκε σε δοκίμια με επιφάνεια που επρόκειτο να οξειδωθεί διαστάσεων ύψος \times πλάτος ($h \times w$) = 3×5 και 3×3 cm.

5.3. Συνθήκες ανοδικής οξείδωσης

5.3.1. Προκαταρκτικές μετρήσεις

(i₁) $C_a = 0.51 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $T = 25, 27.5, 30, 32.5, 35 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{an}} - P_{\text{cath}} = 25 \text{ V}$, $l = 4.3 \text{ cm}$, $sr = 800 \text{ rpm}$, $h \times w = 3 \times 5 \text{ cm}$.

(i₂) $C_a = 0.51 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $T = 17.5, 20, 21, 22, 22.5, 23, 24, 25, 26.5, 27.5, 28.5, 30, 32.5 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{an}} - P_{\text{ref}} = 23 \text{ V}$, $l = 4.3 \text{ cm}$, $sr = 800 \text{ rpm}$, $h \times w = 3 \times 3 \text{ cm}$.

(ii₁) $C_a = 0.51 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{an}} - P_{\text{cath}} = 25 \text{ V}$, $l = 2.3, 4.3, 6.3 \text{ cm}$, $sr = 800 \text{ rpm}$, $h \times w = 3 \times 3 \text{ cm}$.

(ii₂) $C_a = 0.51 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{an}} - P_{\text{ref}} = 23 \text{ V}$, $l = 2.3, 4.3, 6.3 \text{ cm}$, $sr = 800 \text{ rpm}$, $h \times w = 3 \times 3 \text{ cm}$.

(iii₁) $C_a = 0.51 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{an}} - P_{\text{cath}} = 25 \text{ V}$, $l = 4.3 \text{ cm}$, $sr = 200, 400, 600, 800 \text{ rpm}$, $h \times w = 3 \times 3 \text{ cm}$.

(iii₂) $C_a = 0.51 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{an}} - P_{\text{ref}} = 23 \text{ V}$, $l = 4.3 \text{ cm}$, $sr = 200, 400, 500, 600, 800 \text{ rpm}$, $h \times w = 3 \times 3 \text{ cm}$.

Στα πειράματα στις παραπάνω συνθήκες χρησιμοποιήθηκε το ίδιο λουτρού για ορισμένο αριθμό δοκιμών. Επειδή όμως δεν μπορούσαν να προκύψουν ασφαλή συμπεράσματα στην συνέχεια χρησιμοποιήθηκε νέο λουτρό για κάθε πείραμα γεγονός που πράγματι επέτρεψε την εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων. Γι' αυτό το λόγο στα επόμενα και για κάθε πείραμα αναφέρεται και η 1^η, 2^η κλπ χρήση του λουτρού ως χρήση λουτρού (bath use number- b.u.n.) ή 1, 2 κλπ. Οι πειραματικές μετρήσεις με καινούριο κάθε φορά λουτρό αποτελούν τις κύριες μετρήσεις οι συνθήκες των οποίων δίδονται παρακάτω:

5.3.2. Κύριες μετρήσεις

(i) $C_a = 0.612, 0.561, 0.51, 0.408, 0.306, 0.204, 0.102 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{an}} - P_{\text{ref}} = 23 \text{ V}$, $l = 4.3 \text{ cm}$, $sr = 800 \text{ rpm}$, $h \times w = 3 \times 3 \text{ cm}$.

(ii) $C_a = 0.51 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{an}} - P_{\text{ref}} = 20, 21, 22, 22.5, 22.6, 22.7, 22.8, 23, 23.2, 23.5, 24 \text{ V}$, $l = 4.3 \text{ cm}$, $sr = 800 \text{ rpm}$, $h \times w = 3 \times 3 \text{ cm}$.

(iii) $C_a = 0.51 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{an}} - P_{\text{ref}} = 23 \text{ V}$, $l = 4.3 \text{ cm}$, $sr = 200, 400, 500, 600, 800 \text{ rpm}$, $h \times w = 3 \times 3 \text{ cm}$.

(iv) $C_a = 0.51 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $T = 17.5, 20, 21, 22.5, 25, 27.5, 30, 32.5, 35 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{an}} - P_{\text{ref}} = 23 \text{ V}$, $l = 4.3 \text{ cm}$, $sr = 800 \text{ rpm}$, $h \times w = 3 \times 3 \text{ cm}$.

(v) $C_a = 0.51 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{an}} - P_{\text{ref}} = 23 \text{ V}$, $l = 2.3, 4.3, 6.3 \text{ cm}$, $sr = 800 \text{ rpm}$, $h \times w = 3 \times 3 \text{ cm}$.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν, τα πρωτογενή αποτελέσματα και τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την επεξεργασία των μετρήσεων παρατίθενται σε επιμέρους

υποενότητες για την καλύτερη κατανόησή τους και την εξαγωγή λεπτομερέστερων παρατηρήσεων και επιμέρους συμπερασμάτων.

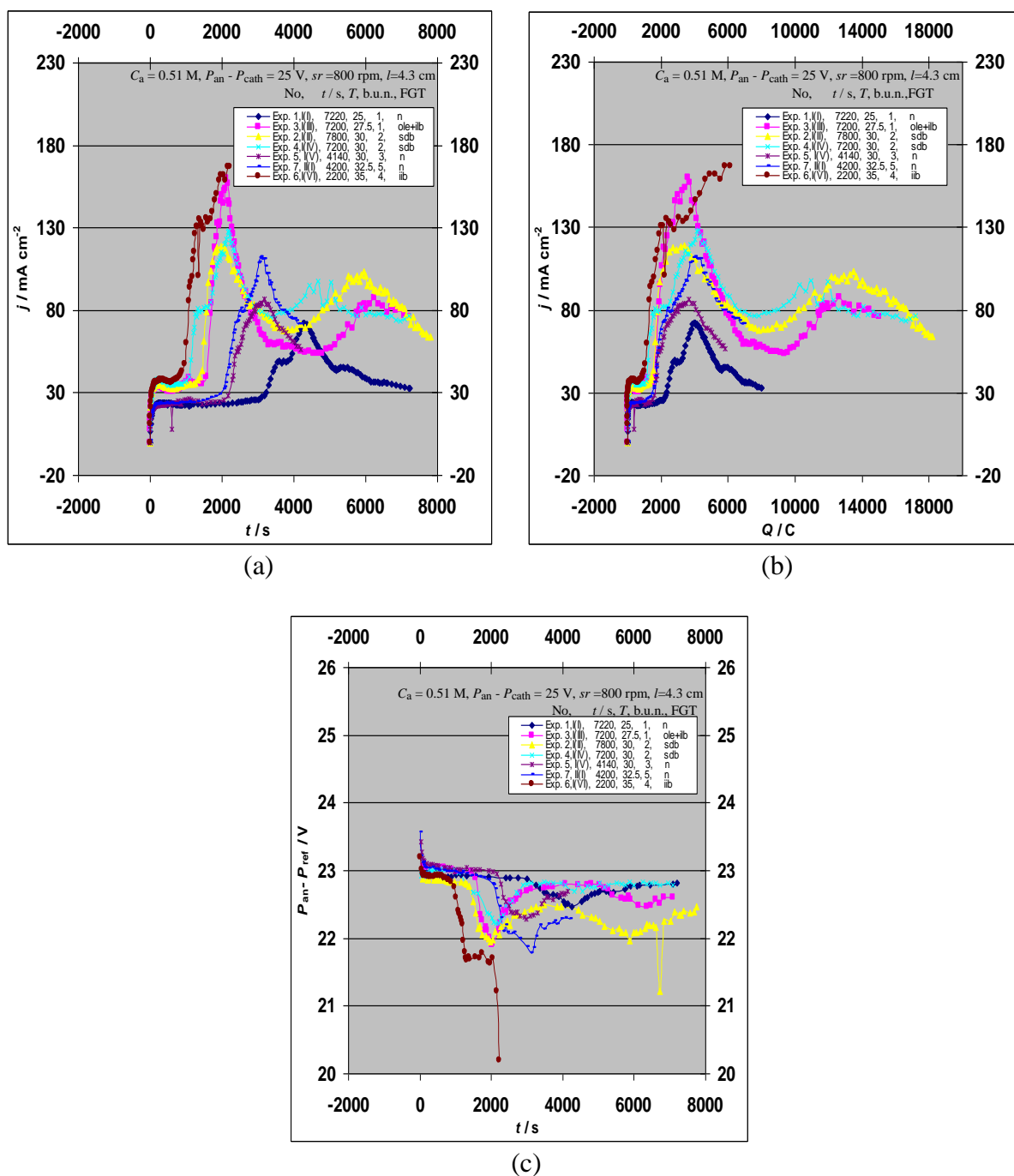
6.1. Προκαταρκτικές Μετρήσεις

(i₁) $C_a = 0.51 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $T = 25, 27.5, 30, 32.5, 35 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{an}} - P_{\text{cath}} = 25 \text{ V}$, $l = 4.3 \text{ cm}$, $sr = 800 \text{ rpm}$, $h \times w = 3 \times 5 \text{ cm}$.

Πίνακας 2. Τιμές των παραμέτρων Q , $m_{\text{Al,F}}$, $m_{\text{ox,mb}}$, j_a , h_{mean} , t_{jmax} , j_{max} , Q_{jmax} για την ανοδική οξείδωση του Al σε H_2SO_4 σε διάφορες θερμοκρασίες $T = 25\text{-}35 \text{ }^\circ\text{C}$ και διάφορους χρόνους t . Αναφέρονται επίσης άλλες λεπτομέρειες όπως ο αριθμός πειράματος, ο κωδικός του δοκιμίου, ο αριθμός χρήσης λουτρού κλπ.

Αριθμ. πειράμ.	Κωδικός δοκιμίου	$h \times w /$ (cm cm)	S_g / cm^2	$l /$ cm	$sr /$ rpm	χρήση λουτρού	C_a / M	$T / \text{ }^\circ\text{C}$	$t / \text{ s}$	$Q / \text{ C}$
1	I(I)	3x5	30,75	4,3	800	1	0,51	25	7220	8002,84
3	I(III)	3x5	30,75	4,3	800	1	0,51	27,5	7200	15031,87
2	I(II)	3x5	30,75	4,3	800	2	0,51	30	7800	18193,69
4	I(IV)	3x5	30,75	4,3	800	2	0,51	30	7200	17181,90
5	I(V)	3x5	30,75	4,3	800	3	0,51	30	4200	5822,46
7	II(I)	3x5	30,75	4,3	800	5	0,51	32,5	4200	6945,71
6	I(VI)	3x5	30,75	4,3	800	4	0,51	35	2220	6153,28
Αριθμ. πειράμ.	$m_T / \text{ g}$	$m_A / \text{ g}$	$m_{\text{Al,F}} / \text{ g}$	$m_{\text{ox,mb}} / \text{ g}$	$j_a / \text{ mA cm}^{-2}$	$t_{\text{jmax}} / \text{ s}$				
1	2,94400	2,70295	0,74597	0,98702	36,05	4290				
3	2,02715	2,65279	1,40117	0,77553	67,90	2130				
2	1,59163	2,68070	1,69589	0,60682	75,85	2040				
4	1,68165	2,68542	1,60158	0,59781	77,61	2190				
5	2,84584	2,67279	0,54273	0,71578	45,08	3180				
7	2,67409	2,57686	0,64743	0,74466	53,78	3090				
6	2,61174	2,69097	0,57357	0,49434	90,14	-				
Αριθμ. πειράμ.	$j_{\text{max}} /$ mA cm^{-2}	$Q_{\text{jmax}} /$ C	$h_A,$ κέντρο $/ \mu\text{m}$	$h_B,$ κέντρο/ μm	$h_{\text{mean}},$ κέντρο / μm	$h_A,$ πάνω / μm	$h_{A,\text{μέση}} / \mu\text{m}$		$h_A,$ κάτω / μm	$h_{A,\text{mean}} /$ μm
1	72,06	4022,58	148	148	148	138	148		160	148,7
3	160,06	3585,06	132	132	132	130	132		126	129,3
2	118,86	3379,69	124	142	133	126	124		-	125
4	128,52	4245,06	120	120	120	112	120		-	116
5	86,63	3639,12	112	110	111	100	112		116	109,3
7	112,20	4018,88	124	124	124	108	124		136	122,7
6	-	-	98	92	95	56	98		76	76,7
Αριθμ. πειράμ.	$h_{B,\text{πάνω}} /$ μm	$h_{B,\text{μέση}} / \mu\text{m}$	$h_{B,\text{κάτω}} /$ μm	$h_{B,\text{mean}} /$ μm	$2^{-1}(h_{A,\text{mean}} +$ $h_{B,\text{mean}}) / \mu\text{m}$	FGT	Γραμμές έλασης κάθετες (-), οριζόντιες (+)			
1	140	148	166	151,3	150	n	-			
3	134	132	114	126,7	128	ole+ilb	-			
2	130	142	-	136	130,5	sdb	-			
4	126	120	-	123	119,5	sdb	-			
5	86	110	108	101,3	105,3	n	-			
7	104	124	138	122	122,3	n	-			
6	64	92	100	85,3	81	ilb	-			

Παρατίθενται τα διαγράμματα j ως προς t , j ως προς Q και $P_{an} - P_{ref}$ ως προς t :



Σχήμα 16. Διαγράμματα μεταβολής της πυκνότητας ρεύματος (j) ως προς τον χρόνο (t) (a), της πυκνότητας ρεύματος (j) ως προς το φορτίο (Q) (b) και του ανοδικού δυναμικού ($P_{an} - P_{ref}$) ως προς τον χρόνο (t) (c).

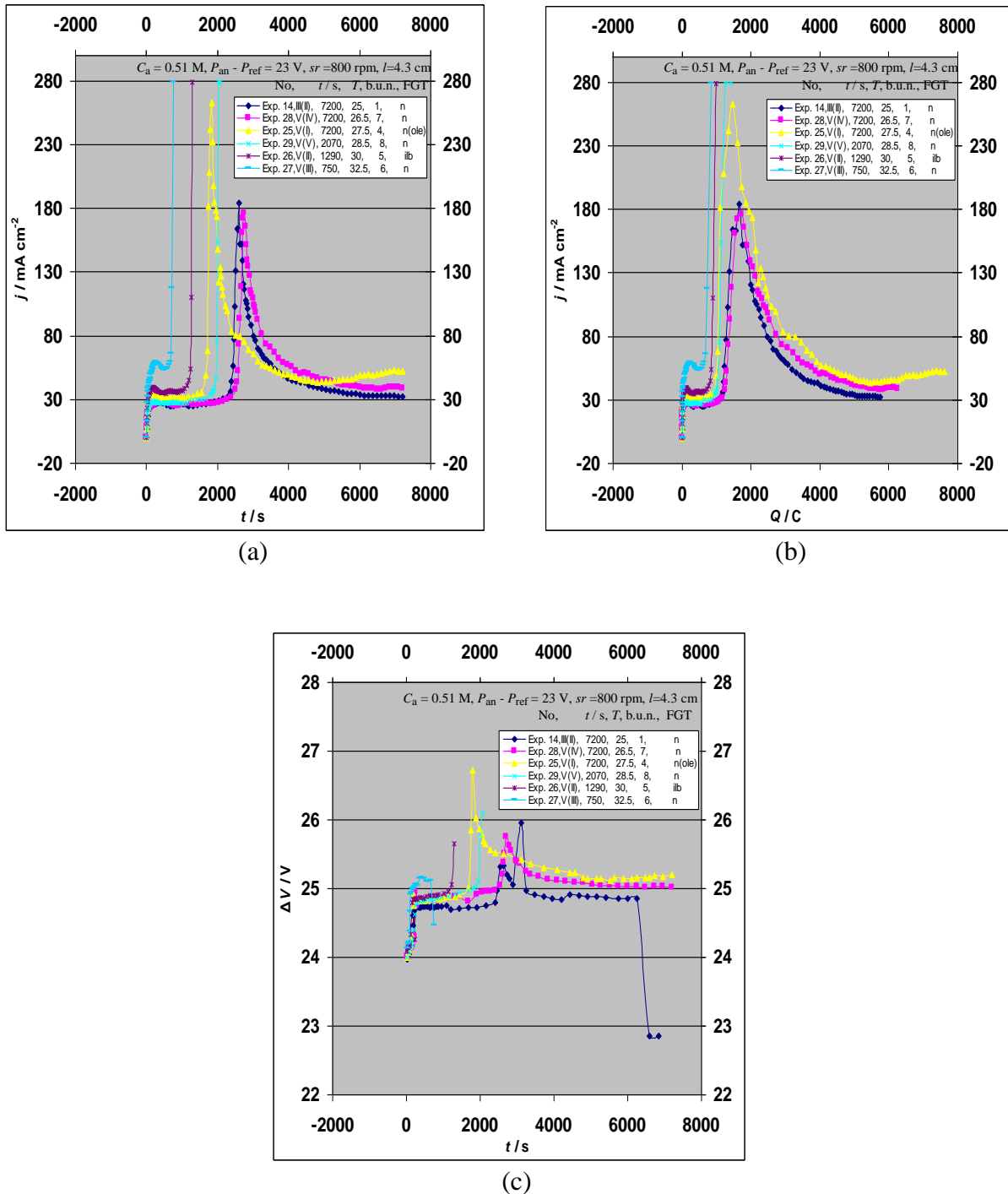
Παρατηρείται ότι στα διαγράμματα j ως προς t και j ως προς Q εμφανίζεται έντονο peak (μέγιστο). Εξαιρέσεις παρατηρούνται στα πειράματα 2 και 3 που εμφανίζουν δύο τέτοια peak. Η αναπαραγωγισιμότητα που παρατηρείται δεν είναι ικανοποιητική. Το διάγραμμα $P_{an} - P_{ref}$ ως προς t εμφανίζει επίσης έντονο peak (ελάχιστο). Στα πειράματα 2 και 3 εμφανίζονται αντίστοιχα δύο ελάχιστα.

(i₂) $C_a = 0.51 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $T = 17.5, 20, 21, 22, 22.5, 23, 24, 25, 26.5, 27.5, 28.5, 30, 32.5 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{an}} - P_{\text{ref}} = 23 \text{ V}$, $l = 4.3 \text{ cm}$, $sr = 800 \text{ rpm}$, $h \times w = 3 \times 3 \text{ cm}$.

Πίνακας 3. Τιμές των παραμέτρων Q , $m_{\text{Al,F}}$, $m_{\text{ox,mb}}$, j_a , h_{mean} , t_{jmax} , j_{max} , Q_{jmax} για την ανοδική οξείδωση του Al σε H_2SO_4 σε διάφορες θερμοκρασίες $T = 25\text{-}32.5 \text{ }^\circ\text{C}$ και διάφορους χρόνους t . Αναφέρονται επίσης άλλες λεπτομέρειες όπως ο αριθμός πειράματος, ο κωδικός του δοκιμίου, ο αριθμός χρήσης λουτρού κλπ.

Αριθμ. πειράμ.	Κωδικός δοκιμίου	$h \times w / (\text{cm cm})$	S_g / cm^2	l / cm	sr / rpm	χρήση λουτρού	C_a / M	$T / ^\circ\text{C}$	$P_{\text{an}} - P_{\text{ref}} / \text{V}$	t / s	
14	III(II)	3x3	18,55	4,3	800	1	0,51	25	23	7200	
28	V(IV)	3x3	18,55	4,3	800	7	0,51	26,5	23	7200	
25	V(I)	3x3	18,55	4,3	800	4	0,51	27,5	23	7200	
29	V(V)	3x3	18,55	4,3	800	8	0,51	28,5	23	2070	
26	V(II)	3x3	18,55	4,3	800	5	0,51	30	23	1290	
27	V(III)	3x3	18,55	4,3	800	6	0,51	32,5	23	750	
Αριθμ. πειράμ.	Q / C	m_T / g	m_A / g	$m_{\text{Al,F}} / \text{g}$	$m_{\text{ox,mb}} / \text{g}$	$j_a / \text{mA cm}^{-2}$	$t_{\text{jmax}} / \text{s}$				
14	5742,77	1,94125	1,84860	0,53530	0,62795	42,99	2610				
28	6248,40	1,98336	1,90609	0,58243	0,65970	46,78	2760				
25	7614,56	1,68728	1,88041	0,70978	0,51665	57,01	1830				
29	1402,43	1,93340	1,87131	0,13072	0,19281	36,52	-				
26	995,32	1,88894	1,84321	0,09278	0,13851	41,59	-				
27	837,45	1,88804	1,85839	0,07806	0,10771	60,19	-				
Αριθμ. πειράμ.	$j_{\text{max}} / \text{mA cm}^{-2}$	$Q_{\text{jmax}} / \text{C}$	$h_{\text{A,κέντρο}} / \mu\text{m}$	$h_{\text{B,κέντρο}} / \mu\text{m}$	$h_{\text{mean,κέντρο}} / \mu\text{m}$	$h_{\text{A,πάνω}} / \mu\text{m}$	$h_{\text{A,μέση}} / \mu\text{m}$	$h_{\text{A,κάτω}} / \mu\text{m}$	$h_{\text{A,mean}} / \mu\text{m}$		
14	183,99	1653,75	188	178	183	164	188	188	180		
28	175,85	1720,24	186	186	186	180	186	200	188,7		
25	262,64	1478,61	140	146	143	186	140	132	152,7		
29	-	-	54	32	43	31	54	44	43		
26	-	-	32	25	28,5	23	32	41	32		
27	-	-	18	17	17,5	22	18	22	20,7		
Αριθμ. πειράμ.	$h_{\text{B,πάνω}} / \mu\text{m}$	$h_{\text{B,μέση}} / \mu\text{m}$	$h_{\text{B,κάτω}} / \mu\text{m}$	$h_{\text{B,mean}} / \mu\text{m}$	$2^{-1}(h_{\text{A,mean}} + h_{\text{B,mean}}) / \mu\text{m}$	FGT	Γραμμές έλασης κάθετες (-), οριζόντιες (+)				
14	176	178	194	182,7	181,3	n	-				
28	176	186	192	184,7	186,7	n	-				
25	148	146	140	144,7	148,7	n (ole)	-				
29	42	32	50	41,3	42,2	n	-				
26	21	25	31	25,7	28,8	ilb	-				
27	14	17	16	15,7	18,2	n	-				

Παρατίθενται τα διαγράμματα j ως προς t , j ως προς Q και $\Delta V = P_{\text{an}} - P_{\text{cath}}$ ως προς t :



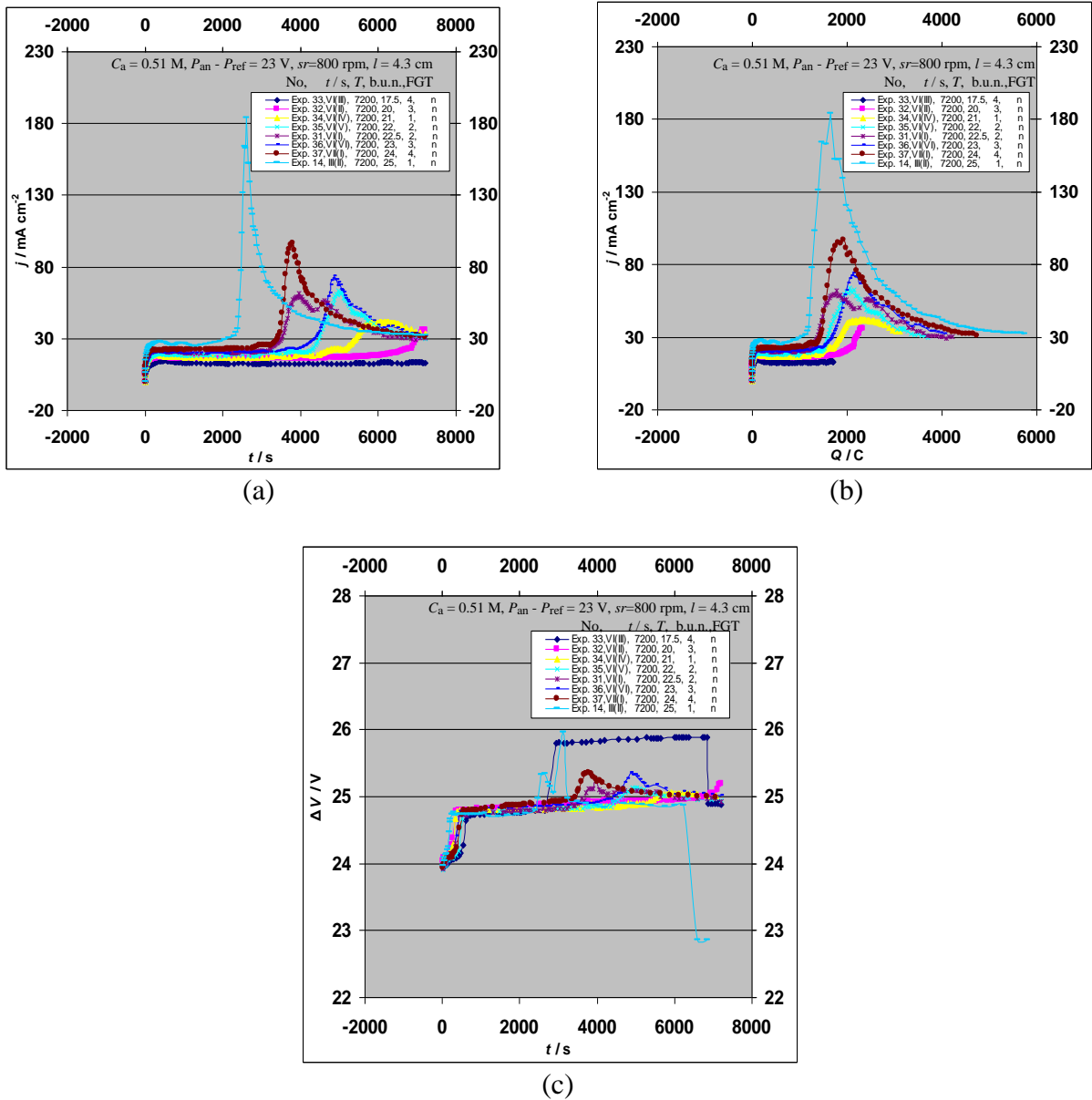
Σχήμα 17. Διαγράμματα μεταβολής της πυκνότητας ρεύματος (j) ως προς τον χρόνο (t) (a), της πυκνότητας ρεύματος (j) ως προς το φορτίο (Q) (b) και της τάσης ανοδίωσης ($\Delta V = P_{an} - P_{cath}$) ως προς τον χρόνο (t) (c).

Παρατηρείται ότι στα διαγράμματα j ως προς t και j ως προς Q εμφανίζεται έντονο peak (μέγιστο). Η αναπαραγωγιμότητα δεν είναι ικανοποιητική παρά την εφαρμογή σταθερού ανοδικού δυναμικού $P_{an} - P_{ref} = 23$ V. Τα διαγράμματα $\Delta V = P_{an} - P_{cath}$ ως προς t εμφανίζουν έντονο peak (μέγιστο).

Πίνακας 4. Τιμές των παραμέτρων Q , $m_{Al,F}$, $m_{ox,mb}$, j_a , h_{mean} , t_{jmax} , j_{max} , Q_{jmax} για την ανοδική οξείδωση του Al σε H_2SO_4 σε διάφορες θερμοκρασίες $T = 17.5-25$ °C και διάφορους χρόνους t . Αναφέρονται επίσης άλλες λεπτομέρειες όπως ο αριθμός πειράματος, ο κωδικός του δοκιμίου, ο αριθμός χρήσης λουτρού κλπ.

Αριθμ. πειράμ.	Κωδικός δοκιμίου	$h \times w$ / (cm cm)	S_g / cm^2	l / cm	sr / rpm	χρήση λουτρού	C_a / M	T / °C	$P_{an}-P_{ref}$ / V	t / s
33	VI(III)	3x3	18,55	4,3	800	4	0,51	17,5	23	7200
32	VI(II)	3x3	18,55	4,3	800	3	0,51	20	23	7200
34	VI(IV)	3x3	18,55	4,3	800	1	0,51	21	23	7200
35	VI(V)	3x3	18,55	4,3	800	2	0,51	22	23	7200
31	VI(I)	3x3	18,55	4,3	800	2	0,51	22,5	23	7200
36	VI(VI)	3x3	18,55	4,3	800	3	0,51	23	23	7200
37	VII(I)	3x3	18,55	4,3	800	4	0,51	24	23	7200
14	III(II)	3x3	18,55	4,3	800	1	0,51	25	23	7200
Αριθμ. πειράμ.	Q / C	m_T / g	m_A / g	$m_{Al,F}$ / g	$m_{ox,mb}$ / g	j_a / mA cm^{-2}	t_{jmax} / s			
33	1710,89	1,93574	1,86478	0,15948	0,23044	12,81	-			
32	2333,99	1,99530	1,90322	0,21756	0,30964	17,48	-			
34	3116,21	1,98884	1,85466	0,29047	0,42465	23,33	6090			
35	3707,26	2,01158	1,85534	0,21756	0,37380	27,76	4980			
31	4223,61	2,03233	1,86469	0,39370	0,56134	31,62	3960			
36	4055,18	2,06311	1,90226	0,39370	0,55455	30,36	4860			
37	4734,14	2,05399	1,89072	0,37800	0,54127	35,45	3810			
14	5742,77	1,94125	1,84860	0,53530	0,62795	42,99	2610			
Αριθμ. πειράμ.	j_{max} / mA cm^{-2}	Q_{jmax} / C	$h_{A,κέντρο}$ / μm	$h_{B,κέντρο}$ / μm	$h_{mean,κέντρο}$ / μm	$h_{A,πάνω}$ / μm	$h_{A,μέση}$ / μm	$h_{A,κάτω}$ / μm	$h_{A,mean}$ / μm	
33	-	-	38	54	46	47	38	54	46,3	
32	-	-	64	66	65	62	64	70	65,3	
34	41,99	2326,42	94	90	92	84	94	110	96	
35	63,77	2048,01	112	112	112	110	112	124	115,3	
31	61,83	1786,40	134	128	131	122	134	138	131,3	
36	73,64	2134,46	126	116	121	114	126	132	124	
37	96,82	1925,51	148	146	147	132	148	148	142,7	
14	183,99	1653,75	188	178	183	164	188	188	180	
Αριθμ. πειράμ.	$h_{B,πάνω}$ / μm	$h_{B,μέση}$ / μm	$h_{B,κάτω}$ / μm	$h_{B,mean}$ / μm	$2^{-1}(h_{A,mean} + h_{B,mean})$ / μm	FGT	Γραμμές έλασης κάθετες (-), οριζόντιες (+)			
33	49	54	52	51,7	49	n	-			
32	60	66	58	61,3	63,3	n	-			
34	90	90	100	93,3	94,7	n	-			
35	108	112	112	110,7	113	n	-			
31	126	128	136	130	130,7	n	-			
36	118	116	128	120,7	122,3	n	-			
37	142	146	162	150	146,3	n	-			
14	176	178	194	182,7	181,3	n	-			

Παρατίθενται τα διαγράμματα j ως προς t , j ως προς Q και $\Delta V = P_{an} - P_{cath}$ ως προς t :



Σχήμα 18. Διαγράμματα μεταβολής της πυκνότητας ρεύματος (j) ως προς τον χρόνο (t) (a), της πυκνότητας ρεύματος (j) ως προς το φορτίο (Q) (b) και της τάσης ηλεκτρόλυσης ($\Delta V = P_{an} - P_{cath}$) ως προς τον χρόνο (t) (c).

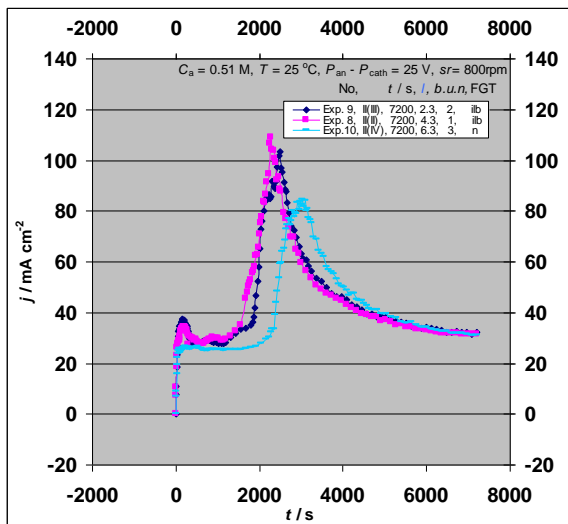
Παρατηρείται ότι τα διαγράμματα j ως προς t και j ως προς Q εμφανίζουν έντονα peak (μέγιστα), εκτός από το πείραμα 33 που λόγω της χαμηλής θερμοκρασίας $T = 17.5$ °C στο στάδιο σταθερής ανάπτυξης του φιλμ η καμπύλη είναι σχεδόν οριζόντια με μικρή κλίση. Στο πείραμα 32 εμφανίζεται το αριστερό πόδι του peak σε $T = 20$ °C. Επίσης στο πείραμα 31, σε $T = 22.5$ °C, εμφανίζονται δύο peak (μέγιστα). Στα διαγράμματα $\Delta V = P_{an} - P_{cath}$ ως προς t εμφανίζονται έντονα peak (μέγιστα).

(ii₁) $C_a = 0.51$ M H₂SO₄, $T = 25$ °C, $P_{an} - P_{cath} = 25$ V, $l = 2.3, 4.3, 6.3$ cm, $sr = 800$ rpm, $h \times w = 3 \times 3$ cm.

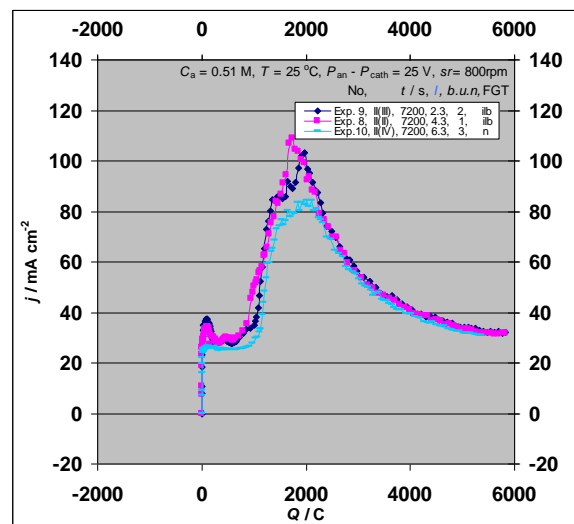
Πίνακας 5. Τιμές των παραμέτρων Q , $m_{Al,F}$, $m_{ox,mb}$, j_a , h_{mean} , t_{jmax} , j_{max} , Q_{jmax} για την ανοδική οξείδωση του Al σε H_2SO_4 σε διάφορες αποστάσεις $l = 2.3-6.3cm$ και διάφορους χρόνους t . Αναφέρονται επίσης άλλες λεπτομέρειες όπως ο αριθμός πειράματος, ο κωδικός του δοκιμίου, ο αριθμός χρήσης λουτρού κλπ.

Αριθμ. πειράμ.	Κωδικός δοκιμίου	$h \times w / (cm \text{ cm})$	S_g / cm^2	l / cm	sr / rpm	χρήση λουτρού	C_a / M	$T / ^\circ C$	t / s	Q / C	
9	II(III)	3x3	18,55	2,3	800	2	0,51	25	7200	5833,00	
8	II(II)	3x3	18,55	4,3	800	1	0,51	25	7200	5829,74	
10	II(IV)	3x3	18,55	6,3	800	3	0,51	25	7200	5368,34	
Αριθμ. πειράμ.	m_T / g	m_A / g	$m_{Al,F} / g$	$m_{ox,mb} / g$	$j_a / mA \text{ cm}^{-2}$	t_{jmax} / s					
9	2,22983	2,12764	0,54371	0,64590	43,67	2490					
8	1,95948	1,84983	0,54341	0,65306	43,65	2280					
10	1,73586	1,59643	0,50040	0,63983	40,19	3030					
Αριθμ. πειράμ.	$j_{max} / mA \text{ cm}^{-2}$	Q_{jmax} / C	h_A , κέντρο / μm	$h_{B,κέντρο} / \mu m$	h_{mean} , κέντρο / μm	$h_{A,πάνω} / \mu m$	$h_{A,μέση} / \mu m$	h_A , κάτω / μm	$h_{A,mean} / \mu m$		
9	103,34	1964,02	182	182	182	164	182	188	178		
8	109,00	1740,59	181	180	180,5	176	181	190	182,3		
10	84,37	2004,22	162	168	165	150	162	172	161,3		
Αριθμ. πειράμ.	$h_{B,πάνω} / \mu m$	$h_{B,μέση} / \mu m$	$h_{B,κάτω} / \mu m$	$h_{B,mean} / \mu m$	$2^{-1} (h_{A,mean} + h_{B,mean})/2$	FGT	Γραμμές έλασης κάθετες (-), οριζόντιες (+)				
9	168	182	212	187,3	182,7	ilb	-				
8	168	180	196	181,3	181,8	ilb	-				
10	166	168	168	167,3	164,3	n	-				

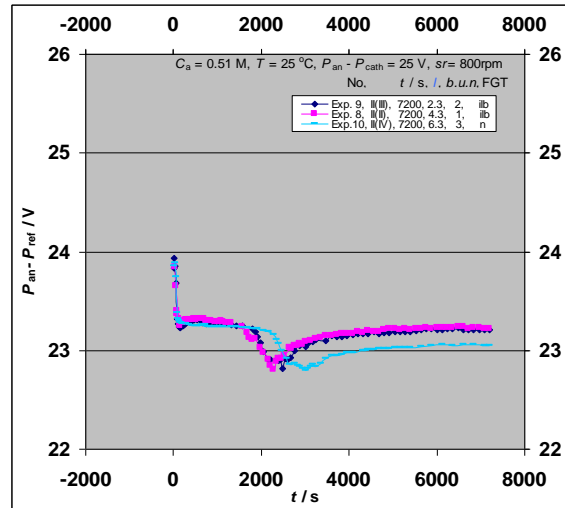
Παρατίθενται τα διαγράμματα j ως προς t , j ως προς Q και $P_{an} - P_{ref}$ ως προς t :



(a)



(b)



(c)

Σχήμα 19. Διαγράμματα μεταβολής της πυκνότητας ρεύματος (j) ως προς τον χρόνο (t) (a), της πυκνότητας ρεύματος (j) ως προς το φορτίο (Q) (b) και του ανοδικού δυναμικού ($P_{an}-P_{ref}$) ως προς τον χρόνο (t) (c).

Παρατηρείται ότι στα διαγράμματα j ως προς t και j ως προς Q εμφανίζονται έντονα peak (μέγιστα). Τα διαγράμματα $P_{an}-P_{ref}$ ως προς t εμφανίζονται έντονα peak (ελάχιστα). Η αναπαραγωγιμότητα δεν προβλέπεται να είναι ικανοποιητική.

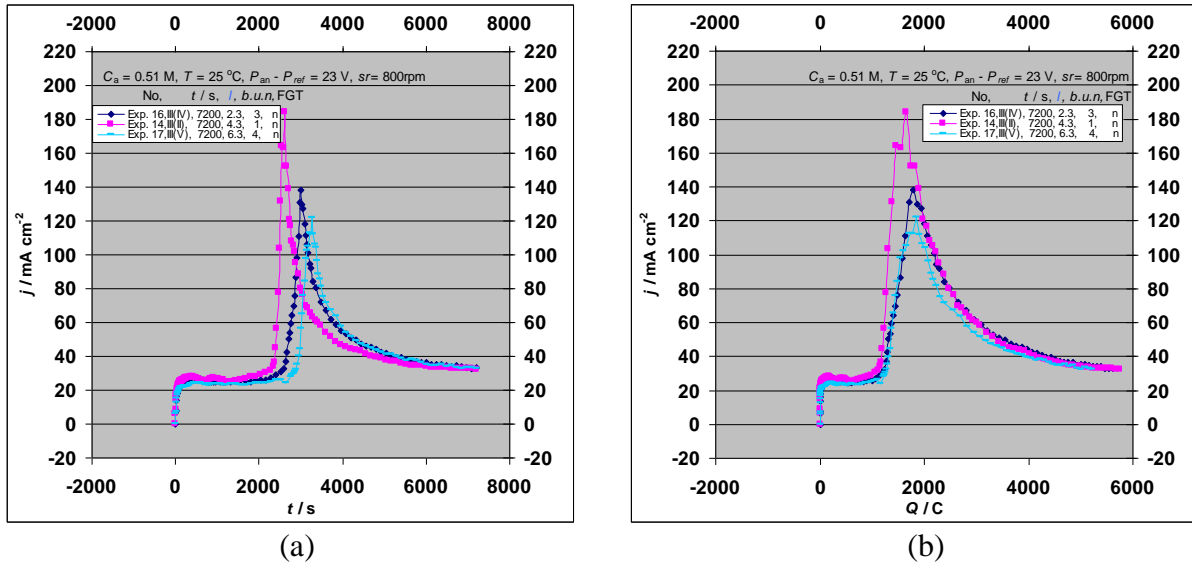
(ii₂) $C_a = 0.51$ M H_2SO_4 , $T = 25$ °C, $P_{an} - P_{ref} = 23$ V, $l = 2.3, 4.3, 6.3$ cm, $sr = 800$ rpm, $h \times w = 3 \times 3$ cm.

Πίνακας 6. Τιμές των παραμέτρων Q , $m_{Al,F}$, $m_{ox,mb}$, j_a , h_{mean} , t_{jmax} , j_{max} , Q_{jmax} για την ανοδική οξείδωση του Al σε H_2SO_4 σε διάφορες αποστάσεις $l = 2.3-6.3$ cm και διάφορους χρόνους t . Αναφέρονται επίσης άλλες λεπτομέρειες όπως ο αριθμός πειράματος, ο κωδικός του δοκιμίου, ο αριθμός χρήσης λουτρού κλπ.

Αριθμ. πειράμ.	Κωδικός δοκιμίου	$h \times w$ / (cm cm)	S_g / cm^2	l / cm	sr / rpm	χρήση λουτρού	C_a / M	T / °C	$P_{an}-P_{ref}$ / V	t / s	
16	III(IV)	3x3	18,55	2,3	800	3	0,51	25	23	7200	
14	III(II)	3x3	18,55	4,3	800	1	0,51	25	23	7200	
17	III(V)	3x3	18,55	6,3	800	4	0,51	25	23	7200	
Αριθμ. πειράμ.	Q / C	m_T / g	m_A / g	$m_{Al,F}$ / g	$m_{ox,mb}$ / g	j_a / mA cm^{-2}	t_{jmax} / s				
16	5610,28	2,29650	2,16567	0,52295	0,65378	42,01	3000				
14	5742,77	1,94125	1,84860	0,53530	0,62795	42,99	2610				
17	5222,52	1,74008	1,59486	0,48681	0,63203	39,10	3270				
Αριθμ. πειράμ.	j_{max} / mA cm^{-2}	Q_{jmax} / C	$h_{A,κέντρο}$ / μm	$h_{B,κέντρο}$ / μm	$h_{mean,κέντρο}$ / μm	$h_{A,πάνω}$ / μm	$h_{A,μέση}$ / μm	$h_{A,κάτω}$ / μm	$h_{A,mean}$ / μm		
16	137,95	1786,96	170	170	170	160	170	196	175,3		
14	183,99	1653,75	188	178	183	164	188	188	180		
17	121,73	1837,56	162	160	161	152	162	172	162		

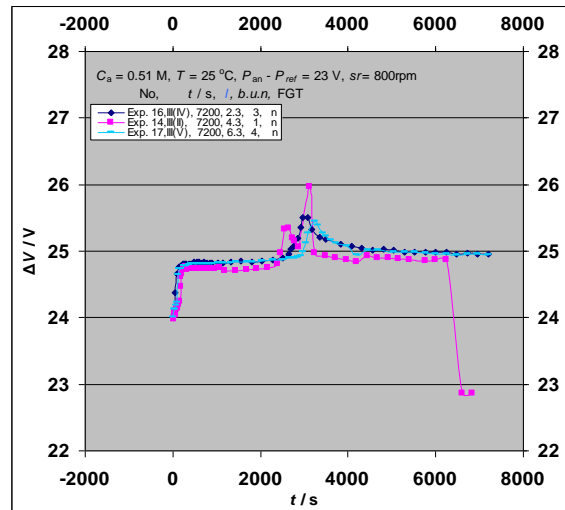
Αριθμ. πειράμ.	$h_{B,πάνω} / \mu\text{m}$	$h_{B,μέση} / \mu\text{m}$	$h_{B,κάτω} / \mu\text{m}$	$h_{B,mean} / \mu\text{m}$	$2^{-1} (h_{A,mean} + h_{B,mean}) / \mu\text{m}$	FGT	Γραμμές έλασης κάθετες (-), οριζόντιες (+)
16	158	170	174	167,3	171,3	n	-
14	176	178	194	182,7	181,3	n	-
17	154	160	166	160	161	n	-

Παρατίθενται τα διαγράμματα j ως προς t , j ως προς Q και $\Delta V = P_{an} - P_{cath}$ ως προς t :



(a)

(b)



(c)

Σχήμα 20. Διαγράμματα μεταβολής της πυκνότητας ρεύματος (j) ως προς τον χρόνο (t) (a), της πυκνότητας ρεύματος (j) ως προς το φορτίο (Q) (b), και της τάσης ανοδίωσης ($\Delta V = P_{an} - P_{cath}$) ως προς τον χρόνο (t) (c).

Παρατηρείται ότι στα διαγράμματα j ως προς t και j ως προς Q εμφανίζονται έντονα peak (μέγιστα). Η αναπαραγωγισιμότητα δεν προβλέπεται ικανοποιητική παρά την εφαρμογή σταθερού ανοδικού δυναμικού $P_{an} - P_{ref} = 23$ V, οφειλόμενη μάλλον στην διαδοχική χρήση

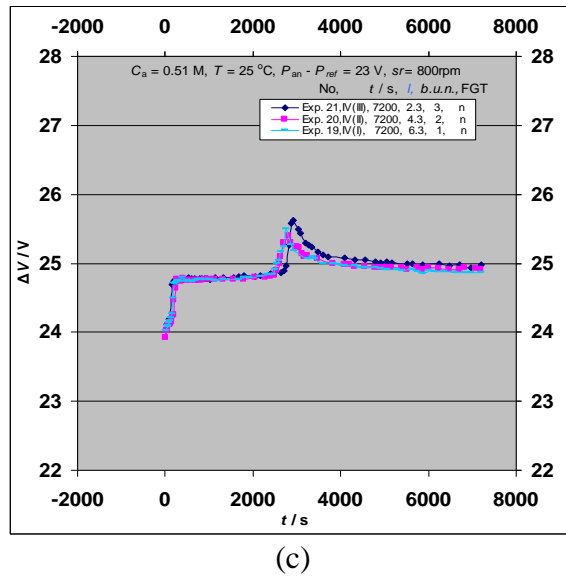
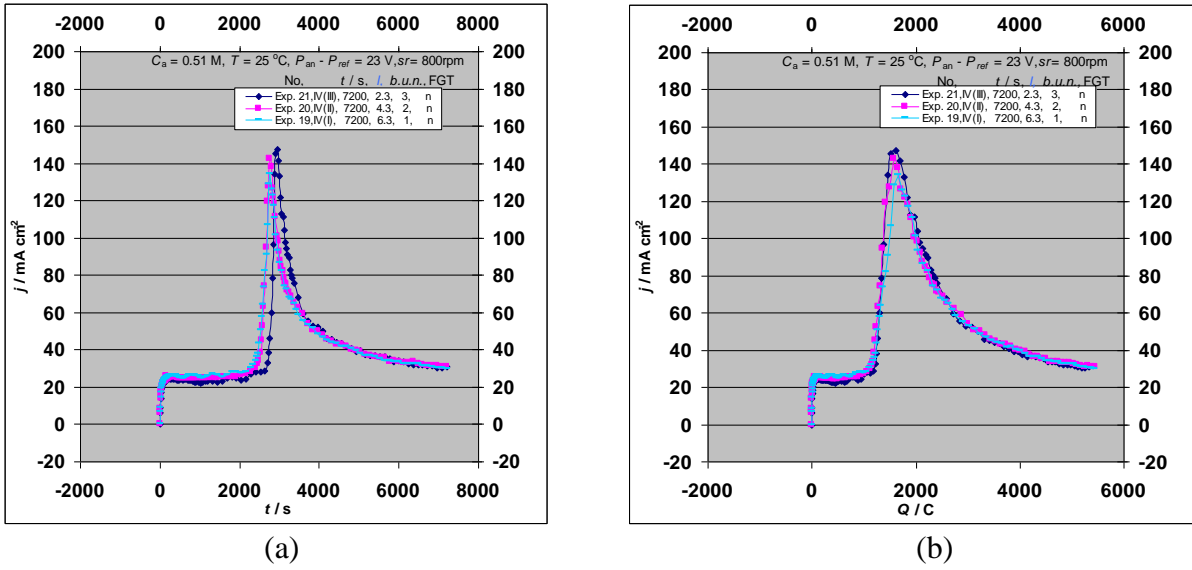
λουτρού και επομένως στη σχετική γήρανσή του. Τα διαγράμματα ΔV ως προς t εμφανίζουν έντονα peak (μέγιστα).

Έγιναν επαναληπτικά πειράματα σε διάφορα l προκειμένου να ελεγχθεί μήπως η καλή αναπαραγωγισιμότητα ή μη οφείλεται στην τιμή του l και ενδεχομένως να αποκαλυφθεί κάποια επίδραση του l στα αποτελέσματα.

Πίνακας 7. Τιμές των παραμέτρων Q , $m_{Al,F}$, $m_{ox,mb}$, j_a , h_{mean} , t_{jmax} , j_{max} , Q_{jmax} για την ανοδική οξείδωση του Al σε H_2SO_4 σε διάφορες αποστάσεις $l = 2.3-6.3cm$ και διάφορους χρόνους t . Αναφέρονται επίσης άλλες λεπτομέρειες όπως ο αριθμός πειράματος, ο κωδικός του δοκιμίου, ο αριθμός χρήσης λουτρού κλπ.

Αριθμ. πειράμ.	Κωδικός δοκιμίου	$h \times w / (cm \text{ cm})$	S_g / cm^2	l / cm	sr / rpm	χρήση λουτρού	C_a / M	$T / ^\circ C$	$\frac{P_{an} - P_{ref}}{V}$	t / s	
21	IV(III)	3x3	18,55	2,3	800	3	0,51	25	23	7200	
20	IV(II)	3x3	18,55	4,3	800	2	0,51	25	23	7200	
19	IV(I)	3x3	18,55	6,3	800	1	0,51	25	23	7200	
Αριθμ. πειράμ.	Q / C	m_T / g	m_A / g	$m_{Al,F} / g$	$m_{ox,mb} / g$	$j_a / mA \text{ cm}^{-2}$	t_{jmax} / s				
21	5319,46	2,22035	2,09638	0,49584	0,61981	39,83	2940				
20	5448,18	1,98946	1,86203	0,50784	0,63527	40,79	2760				
19	5436,49	1,72368	1,59137	0,50675	0,63906	40,70	2760				
Αριθμ. πειράμ.	$j_{max} / mA \text{ cm}^{-2}$	Q_{jmax} / C	$h_{A,κέντρο} / \mu m$	$h_{B,κέντρο} / \mu m$	$h_{mean,κέντρο} / \mu m$	$h_{A,πάνω} / \mu m$	$h_{A,μέση} / \mu m$	$h_{A,κάτω} / \mu m$	$h_{A,mean} / \mu m$		
21	147,49	1606,51	170	168	169	156	170	176	167,3		
20	142,80	1566,59	172	170	171	160	172	174	168,7		
19	134,34	1651,96	168	168	168	162	168	176	168,7		
Αριθμ. πειράμ.	$h_{B,πάνω} / \mu m$	$h_{B,μέση} / \mu m$	$h_{B,κάτω} / \mu m$	$h_{B,mean} / \mu m$	$2^{-1}(h_{A,mean} + h_{B,mean}) / \mu m$	FGT	Γραμμές έλασης κάθετες (-), οριζόντιες (+)				
21	162	168	188	172,7	170	n	-				
20	162	170	180	170,7	169,7	n	-				
19	164	168	170	167,3	168	n	-				

Παρατίθενται τα διαγράμματα j ως προς t , j ως προς Q και $\Delta V = P_{an} - P_{cath}$ ως προς t :



Σχήμα 21. Διαγράμματα μεταβολής της πυκνότητας ρεύματος (j) ως προς τον χρόνο (t) (a), πυκνότητας ρεύματος (j) ως προς το φορτίο (Q) (b) και της τάσης ανοδίωσης ($\Delta V = P_{an} - P_{cath}$) ως προς τον χρόνο (t) (c).

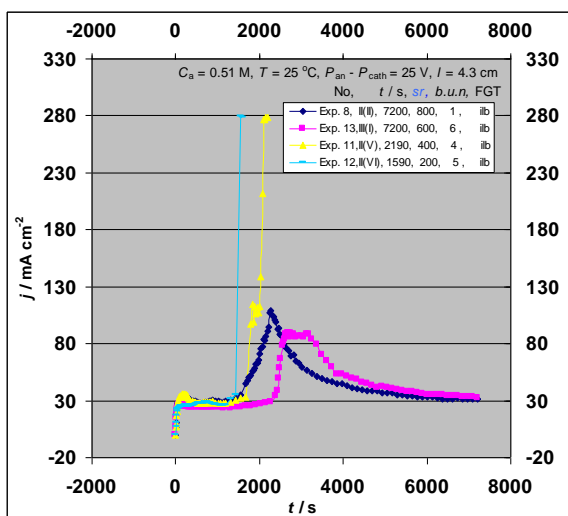
Παρατηρείται ότι στα διαγράμματα j ως προς t και j ως προς Q εμφανίζονται έντονα peak (μέγιστο). Και πάλι η αναπαραγωγισιμότητα δεν προβλέπεται αρκετά ικανοποιητική παρά την εφαρμογή σταθερού ανοδικού δυναμικού $P_{an} - P_{ref} = 23 \text{ V}$, οφειλόμενη μάλλον στην διαδοχική χρήση λουτρού και επομένως στη σχετική γήρανσή του. Τα διαγράμματα ΔV ως προς t εμφανίζουν έντονα peak (μέγιστα).

(iii₁) $C_a = 0.51 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{an} - P_{cath} = 25 \text{ V}$, $l = 4.3 \text{ cm}$, $sr = 200, 400, 600, 800 \text{ rpm}$, $h \times w = 3 \times 3 \text{ cm}$.

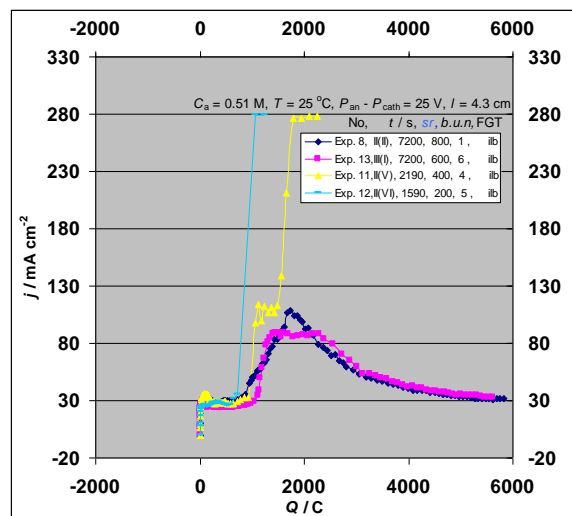
Πίνακας 8. Τιμές των παραμέτρων Q , $m_{Al,F}$, $m_{ox,mb}$, j_a , h_{mean} , t_{jmax} , j_{max} , Q_{jmax} για την ανοδική οξείδωση του Al σε H_2SO_4 σε διάφορες ταχύτητες ανάδευσης του λουτρού $sr = 200-800$ rpm και διάφορους χρόνους t . Αναφέρονται επίσης άλλες λεπτομέρειες όπως ο αριθμός πειράματος, ο κωδικός του δοκιμίου, ο αριθμός χρήσης λουτρού κλπ.

Αριθμ. πειράμ.	Κωδικός δοκιμίου	$h \times w$ / (cm cm)	S_g / cm^2	l / cm	sr / rpm	χρήση λουτρού	C_a / M	T / $^{\circ}C$	t / s	Q / C
8	Π(Π)	3x3	18,55	4,3	800	1	0,51	25	7200	5829,74
13	ΠΙ(I)	3x3	18,55	4,3	600	6	0,51	25	7200	5610,08
11	Π(V)	3x3	18,55	4,3	400	4	0,51	25	2190	2251,55
12	Π(VI)	3x3	18,55	4,3	200	5	0,51	25	1590	1225,24
Αριθμ. πειράμ.	m_T / g	m_A / g	$m_{Al,F}$ / g	$m_{ox,mb}$ / g	j_a / $mA\ cm^{-2}$	t_{jmax} / s				
8	1,95948	1,84983	0,54341	0,65306	43,65	2280				
13	1,96557	1,86072	0,52293	0,62778	42,00	2700				
11	1,88520	1,86804	0,20987	0,22703	55,42	-				
12	1,88552	1,86908	0,11421	0,13065	41,54	-				
Αριθμ. πειράμ.	j_{max} / $mA\ cm^{-2}$	Q_{jmax} / C	h_A , κέντρο / μm	$h_{B,κέντρο}$ / μm	h_{mean} , κέντρο / μm	$h_{A,πάνω}$ / μm	h_A , μέση / μm	$h_{A,κάτω}$ / μm	$h_{A,mean}$ / μm	
8	109,00	1740,59	181	180	180,5	176	181	190	182,3	
13	89,11	1504,02	182	176	179	158	182	186	175,3	
11	-	-	66	64	65	52	66	78	65,3	
12	-	-	24	22	23	18	24	33	25	
Αριθμ. πειράμ.	$h_{B,πάνω}$ / μm	$h_{B,μέση}$ / μm	$h_{B,κάτω}$ / μm	$h_{B,mean}$ / μm	$2^{-1}(h_{A,mean} + h_{B,mean})$ / μm	FGT	Γραμμές έλασης κάθετες (-), οριζόντιες (+)			
8	168	180	196	181,3	181,8	ilb	-			
13	162	176	184	174	174,7	ilb	-			
11	48	64	86	66	65,7	ilb	-			
12	22	22	34	26	25,5	ilb	-			

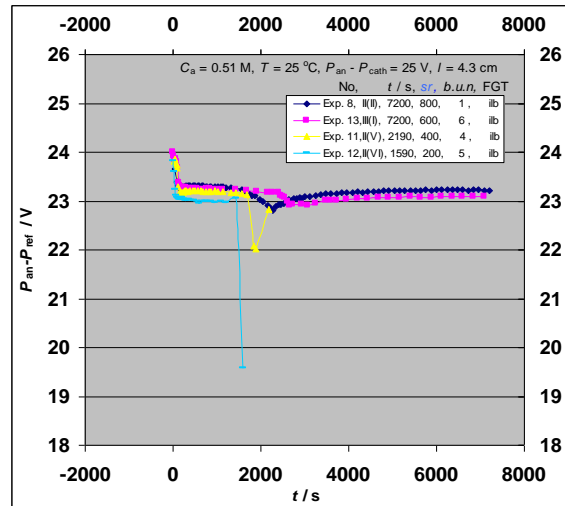
Παρατίθενται τα διαγράμματα j ως προς t , j ως προς Q και $P_{an} - P_{ref}$ ως προς t :



(a)



(b)



(c)

Σχήμα 22. Διαγράμματα μεταβολής της πυκνότητας ρεύματος (j) ως προς τον χρόνο (t) (a), της πυκνότητας ρεύματος (j) ως προς το φορτίο (Q) (b) και του ανοδικού δυναμικού ($P_{an}-P_{ref}$) ως προς τον χρόνο (t) (c).

Παρατηρείται ότι στα διαγράμματα j ως προς t και j ως προς Q εμφανίζονται έντονα peak (μέγιστα). Στα πειράματα 11 και 12 η πυκνότητα ρεύματος j αυξάνεται απότομα και λαμβάνει την μέγιστη τιμή που αντιστοιχεί στο πάνω όριο της επιτρεπόμενης έντασης ρεύματος εξόδου του τροφοδοτικού. Επίσης στο πείραμα 11 εμφανίζεται αζομείωση της πυκνότητας ρεύματος λίγο πριν την απότομη αύξησή της. Τα διαγράμματα $P_{an}-P_{ref}$ ως προς t εμφανίζουν έντονα peak (ελάχιστα). Η αναπαραγωγισιμότητα δεν είναι ικανοποιητική, γεγονός που οφείλεται μάλλον στην διαδοχική χρήση του λουτρού και στην ίδια τη χρήση σταθερής τάσης ανοδίωσης.

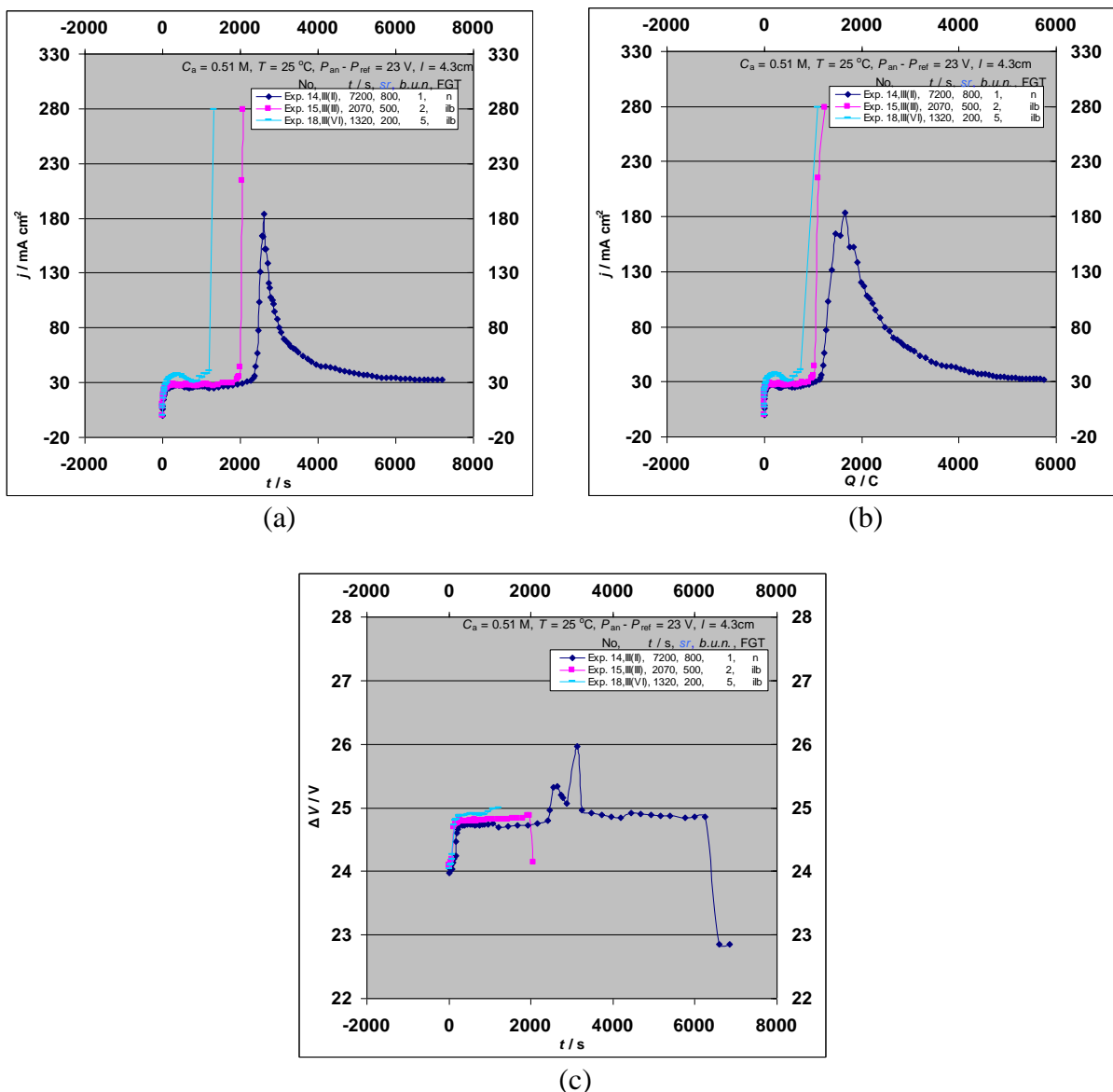
(iii₂) $C_a = 0.51 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{an} - P_{ref} = 23 \text{ V}$, $l = 4.3 \text{ cm}$, $sr = 200, 400, 500, 600, 800 \text{ rpm}$, $h \times w = 3 \times 3 \text{ cm}$.

Πίνακας 9. Τιμές των παραμέτρων Q , $m_{Al,F}$, $m_{ox,mb}$, j_a , h_{mean} , t_{jmax} , j_{max} , Q_{jmax} για την ανοδική οξείδωση του Al σε H_2SO_4 σε διάφορες ταχύτητες ανάδευσης του λουτρού $sr = 200-800 \text{ rpm}$ και διάφορους χρόνους t . Αναφέρονται επίσης άλλες λεπτομέρειες όπως ο αριθμός πειράματος, ο κωδικός του δοκιμίου, ο αριθμός χρήσης λουτρού κλπ.

Αριθμ. πειράμ.	Κωδικός δοκιμίου	$h \times w$ / (cm cm)	S_g / cm^2	l / cm	sr / rpm	χρήση λουτρού	C_a / M	T / $^\circ\text{C}$	$P_{an}-P_{ref}$ / V	t / s	
14	III(II)	3x3	18,55	4,3	800	1	0,51	25	23	7200	
15	III(III)	3x3	18,55	4,3	500	2	0,51	25	23	2070	
18	III(VI)	3x3	18,55	4,3	200	5	0,51	25	23	1320	
Αριθμ. πειράμ.	Q / C	m_T / g	m_A / g	$m_{Al,F}$ / g	$m_{ox,mb}$ / g	j_a / mA cm^{-2}	t_{jmax} / s				
14	5742,77	1,94125	1,84860	0,53530	0,62795	42,99	2610				
15	1249,56	1,89269	1,84555	0,11648	0,16362	32,54	-				
18	1100,27	1,92118	1,89130	0,10256	0,13244	44,94	-				
Αριθμ. πειράμ.	j_{max} / mA cm^{-2}	Q_{jmax} / C	$h_{A,κέντρο}$ / μm	$h_{B,κέντρο}$ / μm	$h_{mean,κέντρο}$ / μm	$h_{A,πάνω}$ / μm	$h_{A,μέση}$ / μm	$h_{A,κάτω}$ / μm	$h_{A,mean}$ / μm		
14	183,99	1653,75	188	178	183	164	188	188	180		

15	-	-	41	35	38	29	41	41	37
18	-	-	32	24	28	23	32	33	29,3
Αριθμ. πειράμ.	$h_{B,πάνω} / \mu\text{m}$	$h_{B,μέση} / \mu\text{m}$	$h_{B,κάτω} / \mu\text{m}$	$h_{B,mean} / \mu\text{m}$	$2^{-1}(h_{A,mean} + h_{B,mean}) / \mu\text{m}$	FGT	Γραμμές έλασης κάθετες (-), οριζόντιες (+)		
14	176	178	194	182,7	181,3	n	-		
15	25	35	41	33,7	35,3	ilb	-		
18	20	24	26	23,3	26,3	ilb	-		

Παρατίθενται τα διαγράμματα j ως προς t , j ως προς Q και $\Delta V = P_{an} - P_{cath}$ ως προς t :



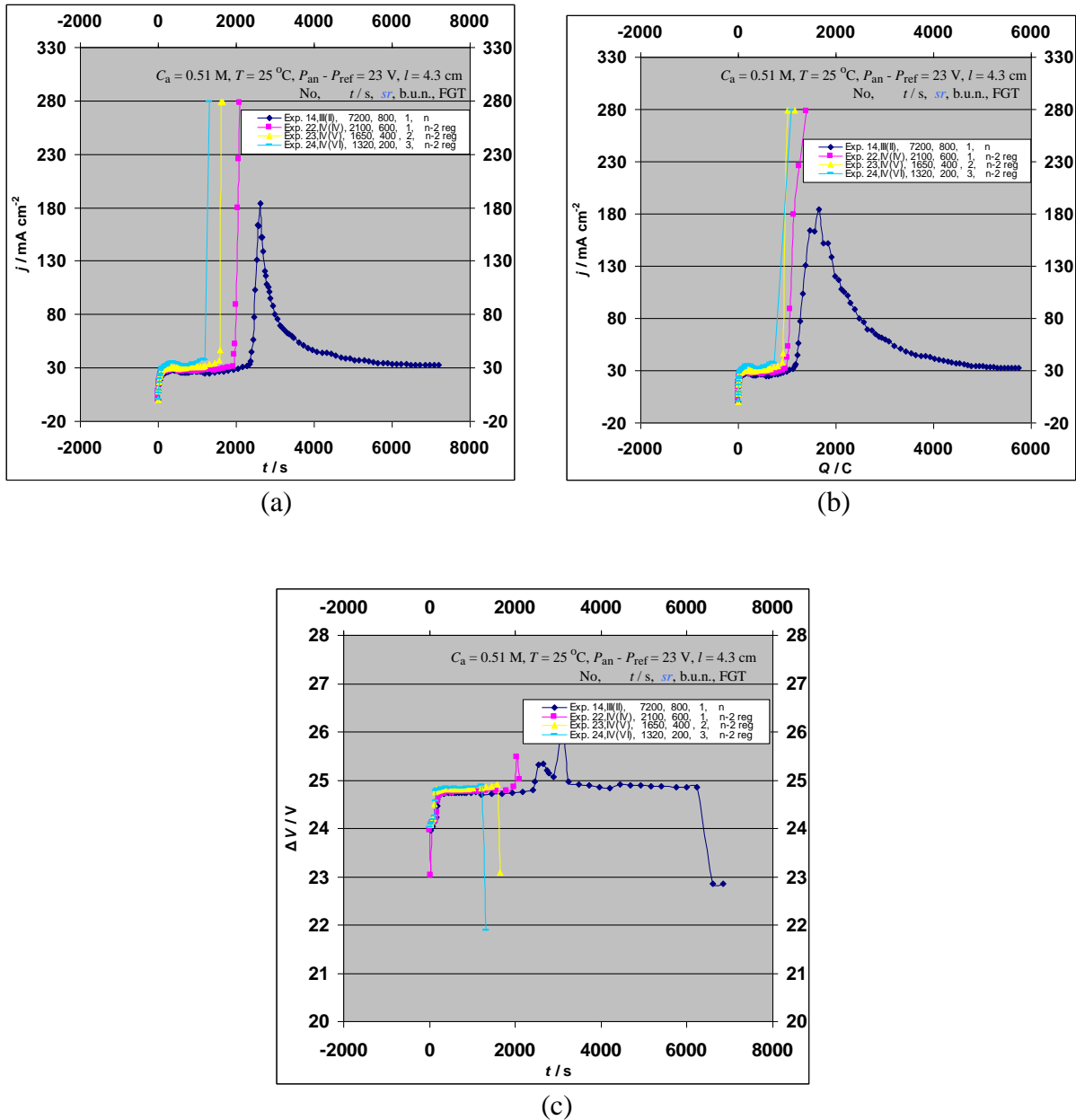
Σχήμα 23. Διαγράμματα μεταβολής της πυκνότητας ρεύματος (j) ως προς τον χρόνο (t) (a), της πυκνότητας ρεύματος (j) ως προς το φορτίο (Q) (b) και της τάσης ανοδίωσης ($\Delta V = P_{an} - P_{cath}$) ως προς τον χρόνο (t) (c).

Παρατηρείται ότι τα διαγράμματα j ως προς t και j ως προς Q που αντιστοιχούν σε ταχύτητα ανάδευσης 800 rpm (πείραμα 14) εμφανίζουν έντονο peak (μέγιστο). Η αναπαραγωγισιμότητα είναι ικανοποιητική με την εφαρμογή σταθερού ανοδικού δυναμικού $P_{an}-P_{ref} = 23$ V και για μια χρήση λουτρού αλλά όχι για περισσότερες. Όμως στα πειράματα 15 και 18 η πυκνότητα του ρεύματος ανυψώνεται απότομα μέχρι μια οριακή τιμή που αντιστοιχεί στη μέγιστη ένταση ρεύματος εξόδου του τροφοδοτικού. Το διάγραμμα $\Delta V = P_{an} - P_{cath}$ ως προς t του πειράματος 14 εμφανίζει έντονο peak (μέγιστο).

Πίνακας 10. Τιμές των παραμέτρων Q , $m_{Al,F}$, $m_{ox,mb}$, j_a , h_{mean} , t_{jmax} , j_{max} , Q_{jmax} για την ανοδική οξείδωση του Al σε H_2SO_4 σε διάφορες $sr = 200-800$ rpm και διάφορους χρόνους t . Αναφέρονται επίσης άλλες λεπτομέρειες όπως ο αριθμός πειράματος, ο κωδικός του δοκιμίου, ο αριθμός χρήσης λουτρού κλπ.

Αριθμ. πειράμ.	Κωδικός δοκιμίου	$h \times w$ / (cm cm)	S_g / cm^2	l / cm	sr / rpm	χρήση λουτρού	C_a / M	T / °C	$P_{an}-P_{ref}$ / V	t / s	
14	III(II)	3x3	18,55	4,3	800	1	0,51	25	23	7200	
22	IV(IV)	3x3	18,55	4,3	600	1	0,51	25	23	2100	
23	IV(V)	3x3	18,55	4,3	400	2	0,51	25	23	1650	
24	IV(VI)	3x3	18,55	4,3	200	3	0,51	25	23	1320	
Αριθμ. πειράμ.	Q / C	m_T / g	m_A / g	$m_{Al,F}$ / g	$m_{ox,mb}$ / g	j_a / mA cm^{-2}	t_{jmax} / s				
14	5742,77	1,94125	1,84860	0,53530	0,62795	42,99	2610				
22	1393,80	1,93962	1,87938	0,12992	0,19016	35,78	-				
23	1160,77	1,89676	1,86174	0,10820	0,14322	37,92	-				
24	1084,11	1,87606	1,85865	0,10105	0,11846	44,28	-				
Αριθμ. πειράμ.	j_{max} / mA cm^{-2}	Q_{jmax} / C	$h_{A,κέντρο}$ / μm	$h_{B,κέντρο}$ / μm	$h_{mean,κέντρο}$ / μm	$h_{A,πάνω}$ / μm	$h_{A,μέση}$ / μm	$h_{A,κάτω}$ / μm	$h_{A,mean}$ / μm		
14	183,99	1653,75	188	178	183	164	188	188	180		
22	-	-	46	40	43	32	46	48	42		
23	-	-	30	28	29	27	30	40	32,3		
24	-	-	29	26	27,5	25	29	33	29		
Αριθμ. πειράμ.	$h_{B,πάνω}$ / μm	$h_{B,μέση}$ / μm	$h_{B,κάτω}$ / μm	$h_{B,mean}$ / μm	$2^{-1}(h_{A,mean} + h_{B,mean})$ / μm	FGT	Γραμμές έλασης κάθετες (-), οριζόντιες (+)				
14	176	178	194	182,7	181,3	n	-				
22	31	40	50	40,3	41,2	n-2reg	-				
23	25	28	43	32	32,2	n-2reg	-				
24	20	26	30	25,3	27,2	n-2reg	-				

Παρατίθενται τα διαγράμματα j ως προς t , j ως προς Q και $\Delta V = P_{an} - P_{cath}$ ως προς t , στα οποία εφαρμόστηκε διαφορετικό βήμα μεταβολής της sr .



Σχήμα 24. Διαγράμματα μεταβολής της πυκνότητας ρεύματος (j) ως προς τον χρόνο (t) (d), της πυκνότητας ρεύματος (j) ως προς το φορτίο (Q) (e) και της τάσης ανοδίωσης ($\Delta V = P_{an} - P_{cath}$) ως προς τον χρόνο (t) (f).

Διαπιστώνεται ότι στα διαγράμματα j ως προς t και j ως προς Q που αντιστοιχούν σε ταχύτητα ανάδευσης 800 rpm (πείραμα 14) εμφανίζεται έντονο peak (μέγιστο). Η αναπαραγωγιμότητα είναι ικανοποιητική με την εφαρμογή σταθερού ανοδικού δυναμικού $P_{an} - P_{ref} = 23 \text{ V}$ και πρώτη χρήση του λουτρού. Στα πειράματα 22, 23 και 24 η πυκνότητα του ρεύματος ανυψώνεται απότομα μέχρι μια οριακή τιμή που αντιστοιχεί στη μέγιστη ένταση ρεύματος εξόδου του τροφοδοτικού. Το διάγραμμα $\Delta V = P_{an} - P_{cath}$ ως προς t του πειράματος 14 εμφανίζει έντονο peak (μέγιστο).

Παρατηρήθηκε ότι με τη χρήση νέου διαλύματος σε κάθε πείραμα (χρήση λουτρού 1 ή b.u.n 1), οπότε αποκλείεται η γήρανση λουτρού, η αναπαραγωγιμότητα των αποτελεσμάτων είναι ικανοποιητική. Η αναπαραγωγιμότητα είναι επίσης καλύτερη με την εφαρμογή

σταθερού ανοδικού δυναμικού $P_{an}-P_{ref}$ παρά με την εφαρμογή σταθερής τάσης ηλεκτρόλυσης $\Delta V = P_{an}-P_{cath}$. Κατόπιν αυτών τα επόμενα πειράματα προς εξαγωγή των κυρίων μετρήσεων εφαρμόστηκε σταθερό $P_{an}-P_{ref}$ και νέο διάλυμα σε κάθε πείραμα.

6.2. Κύριες μετρήσεις

(i) $C_a = 0.102, 0.204, 0.306, 0.408, 0.51, 0.561, 0.612$ M H_2SO_4 , $T = 25$ °C, $P_{an}-P_{ref} = 23$ V, $l = 4.3$ cm, $sr = 800$ rpm, $h \times w = 3 \times 3$ cm.

Πίνακας 11. Τιμές των παραμέτρων Q , $m_{Al,F}$, $m_{ox,mb}$, j_a , h_{mean} , t_{jmax} , j_{max} , Q_{jmax} για την ανοδική οξείδωση του Al σε H_2SO_4 σε διάφορες συγκεντρώσεις $C_a = 0,102-0,612$ M και διάφορους χρόνους t . Αναφέρονται επίσης άλλες λεπτομέρειες όπως ο αριθμός πειράματος, ο κωδικός του δοκιμίου, ο αριθμός χρήσης λουτρού κλπ.

Αριθμ. πειράμ.	Κωδικός δοκιμίου	$h \times w /$ (cm cm)	$S_g /$ cm ²	$l /$ cm	$sr /$ rpm	χρήση λουτρού	$C_a /$ M
67	XII(I)	3x3	18,55	4,3	800	1	0,102
65	XI(V)	3x3	18,55	4,3	800	1	0,204
64	XI(IV)	3x3	18,55	4,3	800	1	0,306
63	XI(III)	3x3	18,55	4,3	800	1	0,408
69	XII(III)	3x3	18,55	4,3	800	1	0,51
71	XII(V)	3x3	18,55	4,3	800	1	0,561
66	XI(VI)	3x3	18,55	4,3	800	1	0,612
Αριθμ. πειράμ.	$T /$ °C	$P_{an}-P_{ref} /$ V	$t /$ s		$Q /$ C		
67	25	23	7200		438,95		
65	25	23	7200		1021,44		
64	25	23	7200		1743,75		
63	25	23	7200		4196,84		
69	25	23	7200		6058,52		
71	25	23	1320		1111,91		
66	25	23	390		383,64		
Αριθμ. πειράμ.	$m_T /$ g	$m_A /$ g	$m_{Al,F} /$ g	$m_{ox,mb} /$ g	$j_a /$ mA cm ⁻²		
67	1,89110	1,87943	0,04092	0,05259	3,29		
65	1,93020	1,89654	0,09521	0,12887	7,65		
64	1,91296	1,85220	0,16254	0,22330	13,06		
63	1,97893	1,82971	0,39120	0,54042	31,42		
69	1,99415	1,90418	0,56473	0,65470	45,36		
71	1,95003	1,90793	0,10364	0,14574	45,41		
66	1,89661	1,87949	0,03576	0,05288	53,03		

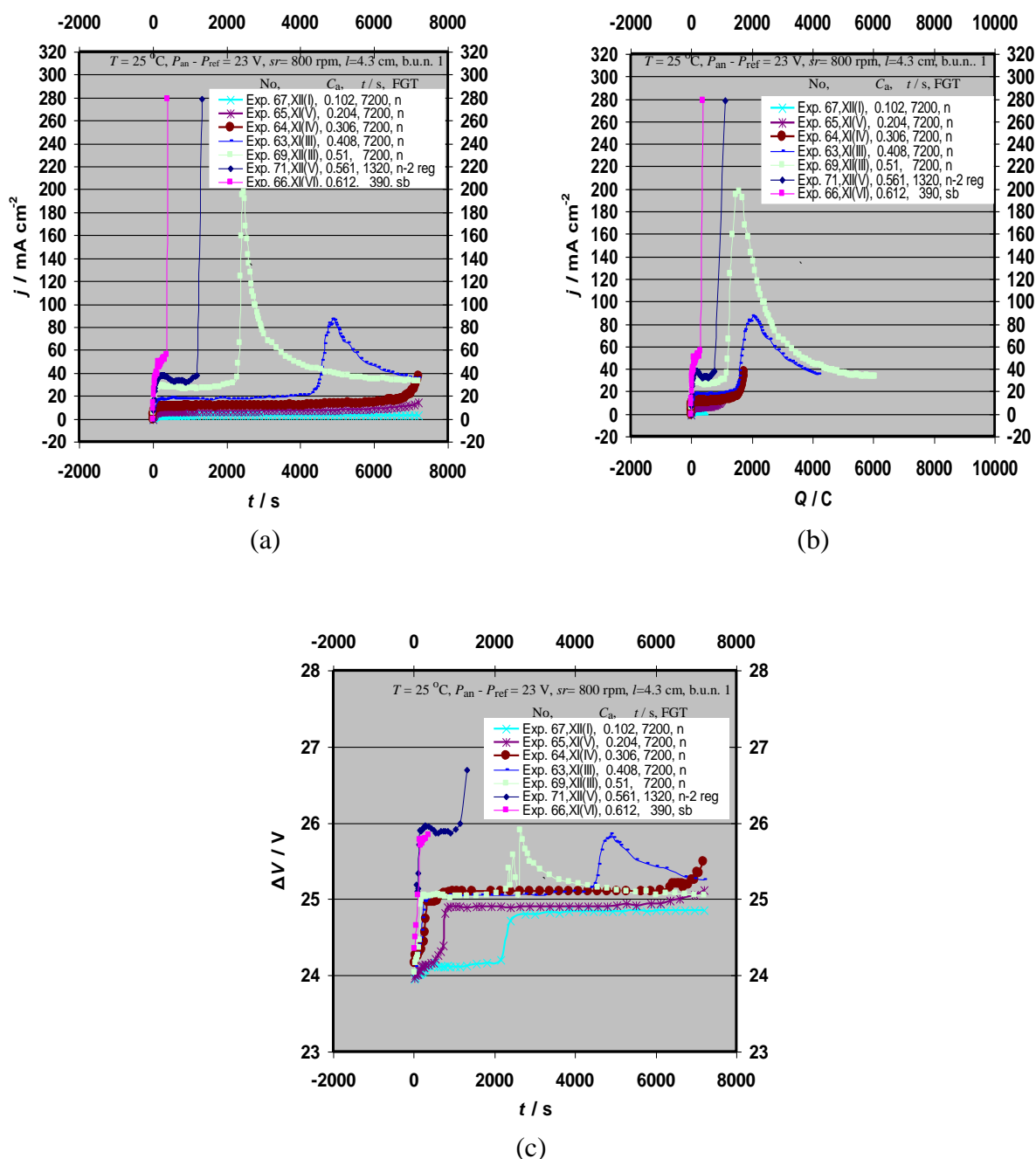
ΣΥΝΕΧΕΙΑ ΤΟΥ ΠΙΝΑΚΑ 11

Αριθμ. πειράμ.	$t_{jmax} /$ s	$j_{max} /$ mA cm ⁻²	$Q_{jmax} /$ C	$h_{A,κέντρο} /$ μm	$h_{B,κέντρο} /$ μm
67	-	-	-	13	14
65	-	-	-	28	26
64	-	-	-	41	66
63	4860	86,95	2002,53	132	130
69	2460	197,84	1567,60	184	186
71	-	-	-	33	20

66	-	-	-	11	11
Αριθμ. πειράμ.	$h_{\text{mean,κέντρο}} / \mu\text{m}$	$h_{\text{A,πάνω}} / \mu\text{m}$	$h_{\text{A,μέση}} / \mu\text{m}$	$h_{\text{A,κάτω}} / \mu\text{m}$	$h_{\text{A,mean}} / \mu\text{m}$
67	13,5	11	13	13	12,3
65	27	24	28	27	26,3
64	53,5	58	41	52	50,3
63	131	124	132	138	131,3
69	185	172	184	190	182
71	26,5	20	33	35	29,3
66	11	8	11	21	13,3
Αριθμ. πειράμ.	$h_{\text{B,πάνω}} / \mu\text{m}$	$h_{\text{B,μέση}} / \mu\text{m}$	$h_{\text{B,κάτω}} / \mu\text{m}$	$h_{\text{B,mean}} / \mu\text{m}$	$2^{-1}(h_{\text{A,mean}} + h_{\text{B,mean}}) / \mu\text{m}$
67	14	14	14	14	13,2
65	28	26	29	27,7	27
64	50	66	36	50,7	50,5
63	116	130	132	126	128,7
69	176	186	192	184,7	183,3
71	29	20	41	30	29,7
66	9	11	9	9,7	11,5
Αριθμ. πειράμ.	FGT	$t_{\text{an,a}}$	p_a	$h_{\text{r,a}(j_{\text{max}})} / \mu\text{m}$	Γραμμές έλασης κάθετες (-), οριζόντιες (+)
67	n	0,797	0.370	-	+
65	n	0,702	0.248	-	-
64	n	0,769	0.303	-	+
63	n	0,814	0.338	61,4	-
69	n	0,804	0.437	47,4	-
71	n-2reg	-	0.226	-	+
66	sb	-	-	-	+

Παρατηρείται ότι το διελθόν φορτίο Q αυξάνεται μέχρι και την συγκέντρωση $C_a = 0.51$ M. Για τις συγκεντρώσεις $C_a = 0.561$ M και $C_a = 0.612$ M όπου η πυκνότητα του ρεύματος λαμβάνει γρήγορα την μέγιστη οριακή τιμή, που αντιστοιχεί στη μέγιστη ένταση ρεύματος εξόδου του τροφοδοτικού, σε χρόνους $t = 1320$ και 390 s το φορτίο Q έχει μικρές τιμές. Η $m_{\text{Al,F}}$ είναι ανάλογη του φορτίου Q , αφού αυτή δίδεται από το νόμο Faraday και επομένως από τη σχέση $m_{\text{Al,F}} = 26.981547Q/(3 \times 96487)$. Επίσης αύξηση της συγκέντρωσης C_a συνεπάγεται αύξηση της μέσης πυκνότητας ρεύματος j_a , $j_a = 1000Q/(tS_g)$. Η μέγιστη πυκνότητα ρεύματος εμφανίζεται σε μεγαλύτερο χρόνο για μικρότερες συγκεντρώσεις H_2SO_4 π.χ. $t_{j_{\text{max}}} = 4860$ s για $C_a = 0.408$ M (πείραμα 63) και $t_{j_{\text{max}}} = 2460$ s για $C_a = 0.51$ M (πείραμα 69). Τέλος καταγράφεται ότι ορισμένα δοκίμια με τη σήμανση (+) κόπηκαν με τις γραμμές έλασης οριζόντιες.

Παρατίθενται τα διαγράμματα j ως προς t , j ως προς Q και $\Delta V = P_{\text{an}} - P_{\text{cath}}$ ως προς t :



Σχήμα 25. Διαγράμματα μεταβολής της πυκνότητας ρεύματος (j) ως προς τον χρόνο (t) (a), της πυκνότητας ρεύματος (j) ως προς το φορτίο (Q) (b) και της τάσης ανοδίσωσης ($\Delta V = P_{\text{an}} - P_{\text{cath}}$) ως προς τον χρόνο (t) (c).

Παρατηρείται ότι στα διαγράμματα j ως προς t και j ως προς Q οι καμπύλες εμφανίζουν έντονα peak (μέγιστα). Η αναπαραγωγισιμότητα είναι ικανοποιητική με την εφαρμογή νέου λουτρού για κάθε πείραμα και σταθερού ανοδικού δυναμικού π.χ. $P_{\text{an}} - P_{\text{ref}} = 23 \text{ V}$. Τα διαγράμματα που αντιστοιχούν στα πειράματα 67 και 65, $C_a = 0.102$ και 0.204 M αντίστοιχα, στο στάδιο σταθερής ανάπτυξης είναι σχεδόν οριζόντια με μικρή κλίση. Στο πείραμα 64, $C_a = 0.306 \text{ M}$, εμφανίζεται μέρος από το αριστερό πόδι του peak και τέλος στα πειράματα 63 και 69, $C_a = 0.408$ και 0.51 M , εμφανίζεται πλήρης ανάπτυξη του peak στο στάδιο σταθερής ανάπτυξης. Σημειώνεται ότι η κανονική ανάπτυξη αποτελείται από 3 διακριτά στάδια. Το πρώτο μεταβατικό στάδιο αντιστοιχεί σε ανάπτυξη οξειδίου τύπου στρώματος φράγματος στο τελευταίο μέρος του οποίου εμφανίζονται οι πυρήνες των κυττάρων/πόρων. Στο στάδιο

αυτό η j μειώνεται απότομα. Αυτό το στάδιο δεν διακρίνεται καλά και τελειώνει κοντά στην αρχή των διαγραμμάτων. Στην συνέχεια ακολουθεί το δεύτερο μεταβατικό στάδιο όπου παρατηρείται πάντα αύξηση της j και οι πυρήνες των πόρων μετασχηματίζονται σε πόρους/κανάλια και οι μονάδες κυττάρων/πόρων παίρνουν την τελική τους μορφή. Μέχρι και το τέλος του σταδίου αυτού έχει επιτευχθεί και ο μέγιστος βαθμός οργάνωσης που προβλέπεται από τις συνθήκες ανοδικής οξειδωσης. Τέλος ακολουθεί το στάδιο σταθερής ανάπτυξης όπου στο στάδιο αυτό τα κύτταρα/πόροι επιμηκύνονται συνεχώς προς το μέρος του υποκείμενου μετάλλου. Στο πείραμα 71 συγκέντρωσης $C_a = 0.561$ M εμφανίζεται κανονική ανάπτυξη δύο περιοχών (n-2reg) και η πυκνότητα ρεύματος αυξάνεται απότομα μέχρι τη μέγιστη οριακή τιμή της. Στο πείραμα 66, $C_a = 0.612$ M, εμφανίζεται ισχυρό κάψιμο (sb) σε περιοχή που αποκτά διαφορετική όψη από την υπόλοιπη επιφάνεια του φιλμ. Τα διαγράμματα $\Delta V = P_{an} - P_{cath}$ ως προς t γενικά ακολουθούν τη μορφή των διαγραμμάτων j ως προς t , χωρίς να αποκλείονται τοπικά στα διαγράμματα εξαιρέσεις.

(ii) $C_a = 0.51$ M H_2SO_4 , $T = 25$ °C, $P_{an} - P_{ref} = 20, 21, 22, 22.5, 22.6, 22.7, 22.8, 23, 23.2, 23.5, 24$ V, $l = 4.3$ cm, $sr = 800$ rpm, $h \times w = 3 \times 3$ cm.

Πίνακας 12. Τιμές των παραμέτρων Q , $m_{Al,F}$, $m_{ox,mb}$, j_a , h_{mean} , t_{jmax} , j_{max} , Q_{jmax} για την ανοδική οξειδωση του Al σε H_2SO_4 σε διάφορα ανοδικά δυναμικά $P_{an} - P_{ref} = 20-24$ V και διάφορους χρόνους t . Αναφέρονται επίσης άλλες λεπτομέρειες όπως ο αριθμός πειράματος, ο κωδικός του δοκιμίου, ο αριθμός χρήσης λουτρού κλπ.

Αριθμ. πειράμ.	Κωδικός δοκιμίου	$h \times w /$ (cm cm)	$S_g /$ cm^2	$l /$ cm	$sr /$ rpm	χρήση λουτρού	C_a / M
50	IX(II)	3x3	18,55	4,3	800	1	0,51
49	IX(I)	3x3	18,55	4,3	800	1	0,51
51	IX(III)	3x3	18,55	4,3	800	1	0,51
38	VII(II)	3x3	18,55	4,3	800	1	0,51
74	XIII(II)	3x3	18,55	4,3	800	1	0,51
42	VII(VI)	3x3	18,55	4,3	800	1	0,51
44	VIII(II)	3x3	18,55	4,3	800	1	0,51
69	XII(III)	3x3	18,55	4,3	800	1	0,51
46	VIII(IV)	3x3	18,55	4,3	800	1	0,51
47	VIII(V)	3x3	18,55	4,3	800	1	0,51
48	VIII(VI)	3x3	18,55	4,3	800	1	0,51
Αριθμ. πειράμ.	$T /$ °C	$P_{an} - P_{ref} /$ V	t / s		Q / C		
50	25	20	7200		1646,27		
49	25	21	7200		2021,35		
51	25	22	7200		3446,54		
38	25	22,5	7200		4537,47		
74	25	22,6	7200		4960,06		
42	25	22,7	7200		5013,03		
44	25	22,8	7200		5282,95		
69	25	23	7200		6058,52		
46	25	23,2	1890		1247,45		
47	25	23,5	260		290,42		
48	25	24	100		119,10		

ΣΥΝΕΧΕΙΑ ΤΟΥ ΠΙΝΑΚΑ 12

Αριθμ. πειράμ.	m_T / g	m_A / g	$m_{Al,F} / \text{g}$	$m_{ox,mb} / \text{g}$	$j_a / \text{mA cm}^{-2}$
50	1,90921	1,86918	0,15345	0,19348	12,33
49	1,93458	1,88546	0,18842	0,23754	15,13
51	2,05593	1,94430	0,32126	0,43289	25,80
38	2,00265	1,85914	0,32126	0,46477	33,97
74	1,99042	1,85291	0,46234	0,59985	37,14
42	2,04371	1,90324	0,46728	0,60775	37,53
44	2,05371	1,91058	0,49244	0,63557	39,55
69	1,99415	1,90418	0,56473	0,65470	45,36
46	1,90829	1,85195	0,11628	0,17262	35,58
47	1,91896	1,91348	0,02707	0,03255	60,21
48	1,89476	1,89454	0,01110	0,01132	64,20
Αριθμ. πειράμ.	t_{jmax} / s	$j_{max} / \text{mA cm}^{-2}$	Q_{jmax} / C	$h_{A,κέντρο} / \mu\text{m}$	$h_{B,κέντρο} / \mu\text{m}$
50	-	-	-	49	42
49	-	-	-	56	56
51	6690	59,57	2946,03	98	98
38	4200	88,62	1938,79	136	142
74	3600	120,70	1810,20	152	156
42	3570	106,47	1876,36	148	152
44	3300	125,39	1752,31	168	166
69	2460	197,84	1567,60	184	186
46	-	-	-	39	37
47	-	-	-	6	9
48	-	-	-	4	2

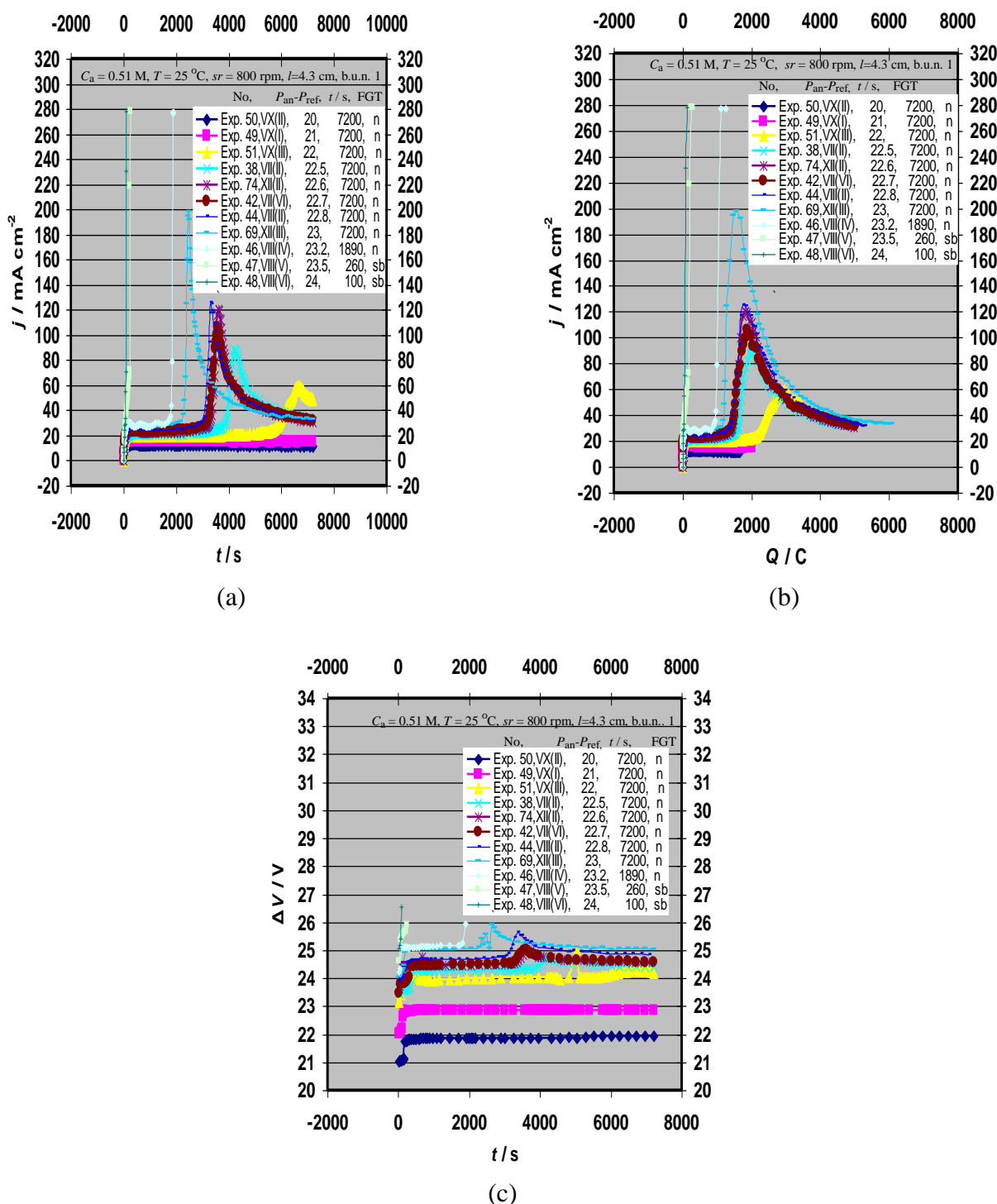
ΣΥΝΕΧΕΙΑ ΤΟΥ ΠΙΝΑΚΑ 12

Αριθμ. πειράμ.	$h_{mean,κέντρο} / \mu\text{m}$	$h_{A,πάνω} / \mu\text{m}$	$h_{A,μέση} / \mu\text{m}$	$h_{A,κάτω} / \mu\text{m}$	$h_{A,mean} / \mu\text{m}$
50	45,5	43	49	46	46
49	56	58	56	58	57,3
51	98	88	98	106	97,3
38	139	138	136	146	140
74	154	146	152	178	158,7
42	150	144	148	164	152
44	167	150	168	172	163,3
69	185	172	184	190	182
46	38	34	39	43	38,7
47	7,5	4	6	8	6
48	3	4	4	3	3,7
Αριθμ. πειράμ.	$h_{B,πάνω} / \mu\text{m}$	$h_{B,μέση} / \mu\text{m}$	$h_{B,κάτω} / \mu\text{m}$	$h_{B,mean} / \mu\text{m}$	$2^{-1}(h_{A,mean} + h_{B,mean}) / \mu\text{m}$
50	47	42	48	45,7	45,8
49	58	56	58	57,3	57,3
51	94	98	104	98,7	98

38	132	142	146	140	140
74	146	156	162	154,7	156,7
42	148	152	148	149,3	150,7
44	160	166	176	167,3	165,3
69	176	186	192	184,7	183,3
46	29	37	43	36,3	37,5
47	9	9	9	9	7,5
48	2	2	5	3	3,3
Αριθμ. πειράμ.	FGT	$m_{an,a}$	p_a	$h_{f,a}(j_{max}) / \mu m$	Γραμμές έλασης κάθετες (-), οριζόντιες (+)
50	n	0,74	0.335	-	-
49	n	0,753	0.347	-	-
51	n	0,755	0.304	83,8	-
38	n	0,82	0.362	59,8	-
74	n	-	-	-	-
42	n	0,798	0.364	56,4	-
44	n	0,831	0.394	54,8	-
69	n	0,804	0.437	47,4	-
46	n	-	0.274	-	-
47	sb	-	-	-	-
48	sb	-	-	-	-

Παρατηρείται ότι το διελθόν φορτίο Q αυξάνεται μέχρι $P_{an}-P_{ref} = 23$ V. Για ανοδικό δυναμικό $P_{an}-P_{ref} = 23.2, 23.5$ και 24 V, όπου η πυκνότητα ρεύματος λαμβάνει την μέγιστη οριακή τιμή σε χρόνους $t = 1890, 260$ και 100 s, το φορτίο Q έχει μικρές τιμές αφού η πειραματική διαδικασία διακόπτεται αναγκαστικά γρήγορα. Η m_{ALF} είναι ανάλογη του φορτίου Q . Επίσης αύξηση του ανοδικού δυναμικού $P_{an}-P_{ref}$ συνεπάγεται αύξηση της πυκνότητας ρεύματος j_a που εξαρτάται επίσης από το φορτίο Q , $j_a=1000Q/(tS_g)$. Η μέγιστη πυκνότητα ρεύματος εμφανίζεται σε μεγαλύτερο χρόνο για μικρότερη τιμή ανοδικού δυναμικού, έτσι π.χ. $t_{j_{max}} = 6690$ και 2460 s για $P_{an}-P_{ref} = 22$ και 23 V (πειράματα 51 και 69).

Παρατίθενται τα διαγράμματα j ως προς t , j ως προς Q και $\Delta V = P_{an} - P_{cath}$ ως προς t :



Σχήμα 26. Διαγράμματα μεταβολής της πυκνότητας ρεύματος (j) ως προς τον χρόνο (t) (a), της πυκνότητας ρεύματος (j) ως προς το φορτίο (Q) (b) και της τάσης ανοδίσωσης ($\Delta V = P_{an} - P_{cath}$) ως προς τον χρόνο (t) (c).

Παρατηρείται ότι τα διαγράμματα j ως προς t και j ως προς Q εμφανίζουν έντονα peak (μέγιστα). Η αναπαραγωγιμότητα είναι ικανοποιητική με την εφαρμογή νέου λουτρού σε κάθε πείραμα και σταθερού ανοδικού δυναμικού. Τα διαγράμματα των πειραμάτων 50 και 49, $P_{an}-P_{ref} = 20$ και 21 V αντίστοιχα, είναι σχεδόν οριζόντια στο στάδιο σταθερής ανάπτυξης με μικρή κλίση. Για τα πειράματα 51, 38, 74, 42, 44, 69, $P_{an}-P_{ref} = 22, 22.5, 22.6, 22.7, 22.8, 23$ V, αντίστοιχα παρατηρείται κανονική ανάπτυξη του peak. Στο πείραμα 46,

$P_{an}-P_{ref} = 23.2$ V, εμφανίζεται μόνο το αριστερό σκέλος του peak και η j αποκτά σύντομα την μέγιστη οριακή τιμή της. Με παραπέρα αύξηση του ανοδικού δυναμικού, πειράματα 47 και 48 με $P_{an}-P_{ref} = 23.5$ και 24 V αντίστοιχα, η j αυξάνεται απότομα και αποκτά σύντομα την μέγιστη οριακή τιμή της ενώ εμφανίζεται ισχυρό κάψιμο (sb). Ιδιαίτερα στο πείραμα 48 η j αυξάνεται με πολύ μεγάλη κλίση. Τα διάγραμμα $\Delta V = P_{an} - P_{cath}$ ως προς t μοιάζουν ποιοτικά με τα j ως προς t και γενικά μεταφέρονται πάνω και αριστερά με αύξηση του $P_{an}-P_{ref}$.

(iii) $C_a = 0.51$ M H_2SO_4 , $T = 25$ °C, $P_{an} - P_{ref} = 23$ V, $l = 4.3$ cm, $sr = 200, 400, 500, 600, 800$ rpm, $h \times w = 3 \times 3$ cm

Πίνακας 13. Τιμές των παραμέτρων Q , $m_{Al,F}$, $m_{ox,mb}$, j_a , h_{mean} , t_{jmax} , j_{max} , Q_{jmax} για την ανοδική οξειδωση του Al σε H_2SO_4 σε διάφορες ταχύτητες ανάδευσης του λουτρού $sr = 200-800$ rpm και διάφορους χρόνους t . Αναφέρονται επίσης άλλες λεπτομέρειες όπως ο αριθμός πειράματος, ο κωδικός του δοκιμίου, ο αριθμός χρήσης λουτρού κλπ.

Αριθμ. πειράμ.	Κωδικός δοκιμίου	$h \times w /$ (cm cm)	$S_g /$ cm^2	$l /$ cm	$sr /$ rpm	χρήση λουτρού	C_a / M
61	XI(I)	3x3	18,55	4,3	200	1	0,51
60	X(VI)	3x3	18,55	4,3	400	1	0,51
59	X(V)	3x3	18,55	4,3	500	1	0,51
22	IV(IV)	3x3	18,55	4,3	600	1	0,51
69	XII(III)	3x3	18,55	4,3	800	1	0,51
Αριθμ. πειράμ.	$T / ^\circ C$	$P_{an}-P_{ref} /$ V	t / s		Q / C		
61	25	23	780		558,36		
60	25	23	900		620,22		
59	25	23	1860		1095,26		
22	25	23	2100		1393,80		
69	25	23	7200		6058,52		
Αριθμ. πειράμ.	m_T / g	m_A / g	$m_{Al,F} / g$	$m_{ox,mb} /$ g	$j_a / mA \text{ cm}^{-2}$		
61	1,83942	1,81763	0,05205	0,07384	38,59		
60	1,87477	1,84946	0,05781	0,08312	37,15		
59	1,96901	1,92270	0,10209	0,14840	31,74		
22	1,93962	1,87938	0,12992	0,19016	35,78		
69	1,99415	1,90418	0,56473	0,65470	45,36		

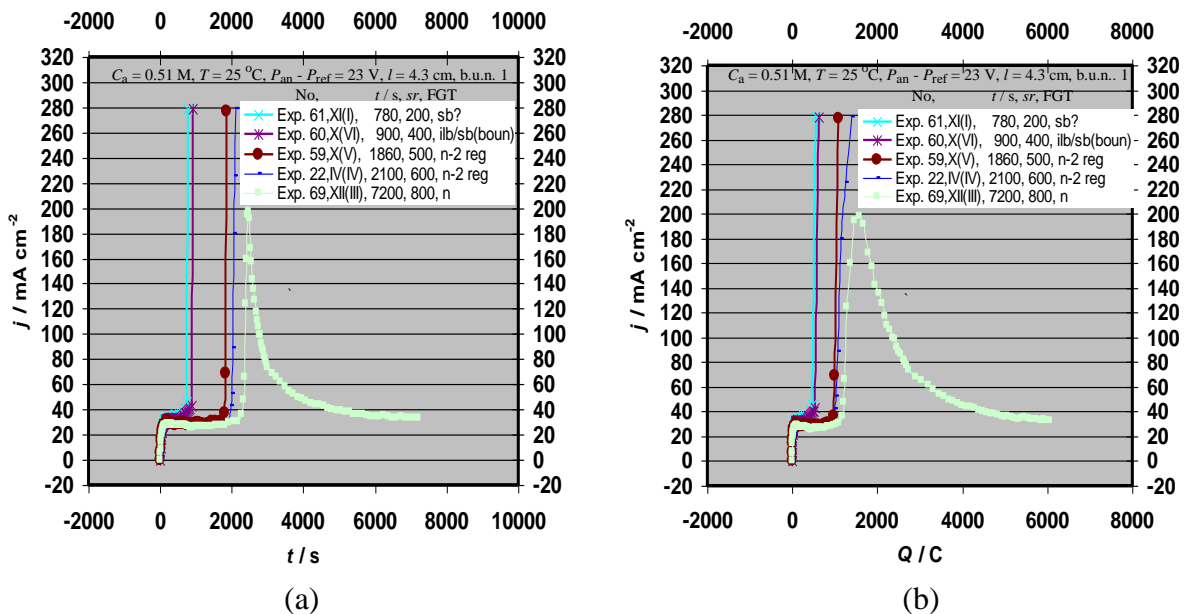
ΣΥΝΕΧΕΙΑ ΤΟΥ ΠΙΝΑΚΑ 13

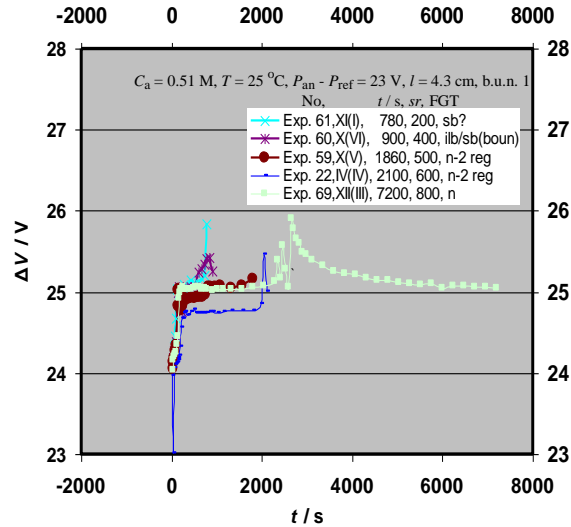
Αριθμ. πειράμ.	t_{jmax} / s	$j_{max} /$ $mA \text{ cm}^{-2}$	Q_{jmax} / C	$h_{A,κέντρο} /$ μm	$h_{B,κέντρο} / \mu m$
61	-	-	-	15	16
60	-	-	-	12	21
59	-	-	-	26	38
22	-	-	-	46	40
69	2460	197,84	1567,60	184	186
Αριθμ. πειράμ.	$h_{mean,κέντρο} / \mu m$	$h_{A,πάνω} / \mu m$	$h_{A,μέση} / \mu m$	$h_{A,κάτω} / \mu m$	$h_{A,mean} / \mu m$
61	15,5	12	15	15	14
60	16,5	16	12	19	15,7

59	32	37	26	35	32,7
22	43	32	46	48	42
69	185	172	184	190	182
Αριθμ. πειράμ.	$h_{B,πάνω} / \mu\text{m}$	$h_{B,μέση} / \mu\text{m}$	$h_{B,κάτω} / \mu\text{m}$	$h_{B,mean} / \mu\text{m}$	$2^{-1}(h_{A,mean} + h_{B,mean}) / \mu\text{m}$
61	16	16	17	16,3	15,2
60	6	21	30	19	17,3
59	14	38	33	28,3	30,5
22	31	40	50	40,3	41,2
69	176	186	192	184,7	183,3
Αριθμ. πειράμ.	FGT	$m_{an,a}$	p_a	$h_{f,a}(j_{max}) / \mu\text{m}$	Γραμμές έλασης κάθετες (-), οριζόντιες (+)
61	sb ?	-	0.233	-	+
60	ilb or sb(boun)	-	0.244	-	-
59	n-2 reg	-	0.233	-	-
22	n-2 reg	-	0.272	-	-
69	n	0,804	0.437	47,4	-

Παρατηρείται ότι το διελθόν φορτίο Q αυξάνεται καθώς αυξάνει η sr . Για $sr = 200, 400, 500$ και 600 rpm όπου η j λαμβάνει την μέγιστη οριακή τιμή σε $t = 780, 900, 1860$ και 2100 s το φορτίο Q έχει μικρές τιμές αφού η πειραματική διαδικασία διακόπτεται αναγκαστικά γρήγορα. Η m_{ALF} είναι ανάλογη του φορτίου Q . Το δοκίμιο του πειράματος 61 με τη σήμανση (+) κόπηκε με τις γραμμές έλασης οριζόντιες.

Παρατίθενται τα διαγράμματα j ως προς t , j ως προς Q και $\Delta V = P_{an} - P_{cath}$ ως προς t :





(c)

Σχήμα 27. Διαγράμματα μεταβολής της πυκνότητας ρεύματος (j) ως προς τον χρόνο (t) (a), της πυκνότητας ρεύματος (j) ως προς το φορτίο (Q) (b) και της τάσης ανοδίωσης ($\Delta V = P_{an} - P_{cath}$) ως προς τον χρόνο (t) (c).

Στα πειράματα 61, 60, 59, 22, με $sr = 200, 400, 500$ και 600 rpm αντίστοιχα, η τιμή της πυκνότητας ρεύματος λαμβάνει την μέγιστη οριακή τιμή σύντομα. Τα διαγράμματα j ως προς t και j ως προς Q του πειράματος 69, $sr = 800$ rpm, εμφανίζουν έντονο peak (μέγιστο). Τα διαγράμματα $\Delta V = P_{an} - P_{cath}$ ως προς t γενικά μοιάζουν ποιοτικά με τα διαγράμματα j ως προς t με ορισμένες τοπικές διαφοροποιήσεις.

(iv) $C_a = 0.51$ M H_2SO_4 , $T = 17.5, 20, 21, 22.5, 25, 27.5, 30, 32.5, 35$ °C, $P_{an} - P_{ref} = 23$ V, $l = 4.3$ cm, $sr = 800$ rpm, $h \times w = 3 \times 3$ cm.

Πίνακας 14. Τιμές των παραμέτρων Q , $m_{Al,F}$, $m_{ox,mb}$, j_a , h_{mean} , t_{jmax} , j_{max} , Q_{jmax} για την ανοδική οξείδωση του Al σε H_2SO_4 σε διάφορες θερμοκρασίες $T = 17.5-35$ °C και διάφορους χρόνους t . Αναφέρονται επίσης άλλες λεπτομέρειες όπως ο αριθμός πειράματος, ο κωδικός του δοκιμίου, ο αριθμός χρήσης λουτρού κλπ.

Αριθμ. πειράμ.	Κωδικός δοκιμίου	$h \times w /$ (cm cm)	$S_g /$ cm^2	$l /$ cm	$sr /$ rpm	χρήση λουτρού	C_a / M
52	IX(IV)	3x3	18,55	4,3	800	1	0,51
53	IX(V)	3x3	18,55	4,3	800	1	0,51
86	XV(II)	3x3	18,55	4,3	800	1	0,51
54	IX(VI)	3x3	18,55	4,3	800	1	0,51
69	XII(III)	3x3	18,55	4,3	800	1	0,51
55	X(I)	3x3	18,55	4,3	800	1	0,51
56	X(II)	3x3	18,55	4,3	800	1	0,51
57	X(III)	3x3	18,55	4,3	800	1	0,51
58	X(IV)	3x3	18,55	4,3	800	1	0,51
Αριθμ. πειράμ.	$T / °C$	$P_{an}-P_{ref} /$ V	t / s		Q / C		
52	17.5	23	7200		1787,94		
53	20	23	7200		2897		
86	21	23	7200		3367,33		

54	22.5	23	7200	4329,76	
69	25	23	7200	6058,52	
55	27.5	23	1590	1354,78	
56	30	23	930	1011,88	
57	32.5	23	150	208,21	
58	35	23	90	146,10	
Αριθμ. πειράμ.	m_T / g	m_A / g	$m_{Al,F} / \text{g}$	$m_{ox,mb} / \text{g}$	$j_a / \text{mA cm}^{-2}$
52	1,99058	1,91397	0,16666	0,24327	13,39
53	2,01966	1,89232	0,27004	0,39738	21,69
86	1,99928	1,85455	0,31388	0,45861	25,21
54	2,03349	1,86240	0,40359	0,57468	32,42
69	1,99415	1,90418	0,56473	0,65470	45,36
55	1,90332	1,84823	0,12628	0,18137	45,93
56	1,92558	1,88261	0,09432	0,13729	58,65
57	1,87764	1,87010	0,01941	0,02695	74,83
58	1,89991	1,89537	0,01362	0,01816	87,51
Αριθμ. πειράμ.	t_{jmax} / s	$j_{max} / \text{mA cm}^{-2}$	Q_{jmax} / C	$h_{A,κέντρο} / \mu\text{m}$	$h_{B,κέντρο} / \mu\text{m}$
52	-	-	-	52	52
53	6450	46,42	2325,77	86	90
86	5640	51,75	2212,95	102	100
54	3990	86,52	1847,74	126	138
69	2460	197,84	1567,59	184	186
55	-	-	-	39	37
56	-	-	-	23	19
57	-	-	-	4	6
58	-	-	-	2	3
Αριθμ. πειράμ.	$h_{mean,κέντρο} / \mu\text{m}$	$h_{A,πάνω} / \mu\text{m}$	$h_{A,μέση} / \mu\text{m}$	$h_{A,κάτω} / \mu\text{m}$	$h_{A,mean} / \mu\text{m}$
52	52	52	52	50	51,3
53	88	78	86	96	86,7
86	101	96	102	108	102
54	132	126	126	138	130
69	185	172	184	190	182
55	38	29	39	50	39,3
56	21	20	23	29	24
57	5	4	4	6	4,7
58	2,5	4	2	3	3

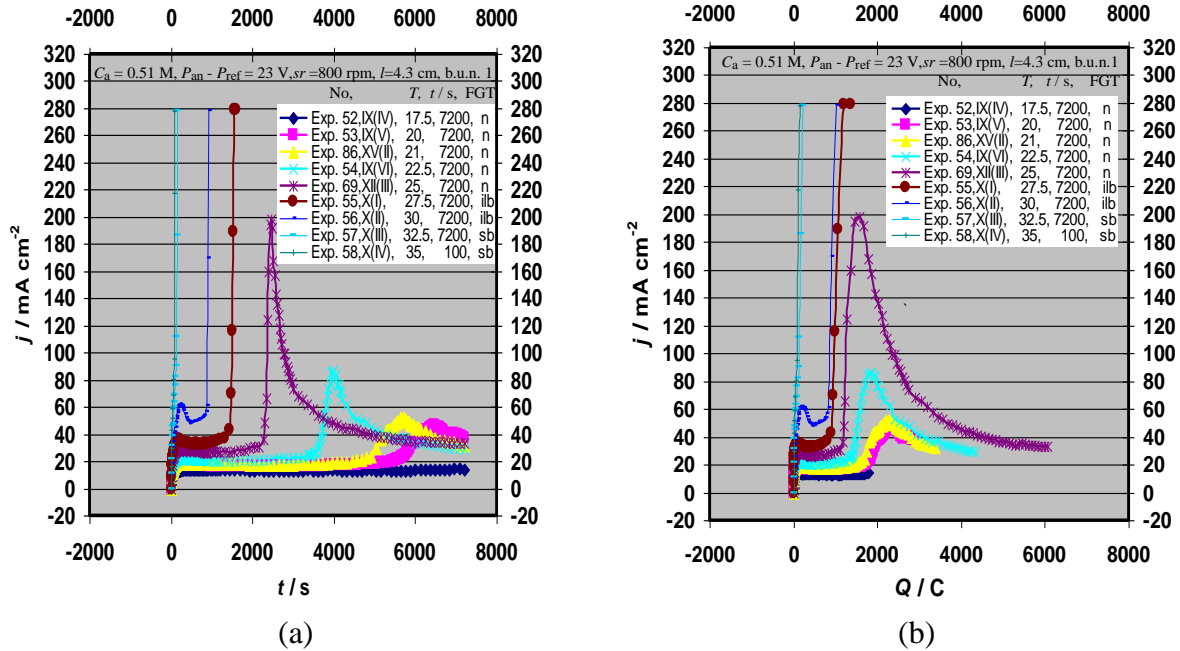
ΣΥΝΕΧΕΙΑ ΤΟΥ ΠΙΝΑΚΑ 14

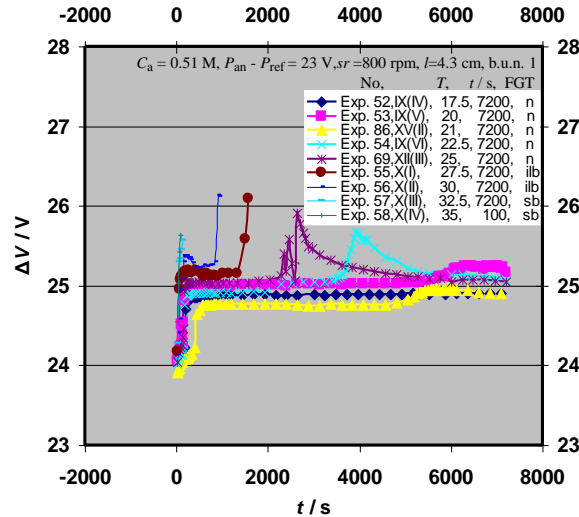
Αριθμ. πειράμ.	$h_{B,πάνω} / \mu\text{m}$	$h_{B,μέση} / \mu\text{m}$	$h_{B,κάτω} / \mu\text{m}$	$h_{B,mean} / \mu\text{m}$	$2^{-1}(h_{A,mean} + h_{B,mean}) / \mu\text{m}$
52	49	52	54	51,7	51,5
53	82	90	92	88	87,3
86	96	100	108	101,3	101,7
54	124	138	144	135,3	132,7
69	176	186	192	184,7	183,3
55	25	37	47	36,3	37,8
56	25	19	36	26,7	25,3

57	5	6	6	5,7	5,2
58	3	3	2	2,7	2,8
Αριθμ. πειράμ.	FGT	$m_{an,a}$	p_a	$h_{f,a}(j_{max}) / \mu m$	Γραμμές έλασης κάθετες (-), οριζόντιες (+)
52	n	0,765	0,255	-	-
53	n	0,801	0,283	70,1	-
86	n	0,802	0,289	66,8	+
54	n	0,814	0,317	56,6	-
69	n	0,804	0,437	47,4	-
55	ilb	-	-	-	-
56	ilb	-	-	-	-
57	sb	-	-	-	-
58	sb	-	-	-	-

Παρατηρείται ότι το διελθόν φορτίο Q αυξάνεται μέχρι και τη θερμοκρασία $T = 25$ °C. Για θερμοκρασίες $T = 27.5, 30, 32.5$ και 35 °C όπου η πυκνότητα ρεύματος λαμβάνει την μέγιστη οριακή τιμή της σε $t = 1590, 930, 150$ και 90 s το φορτίο Q έχει μικρές τιμές αφού η πειραματική διαδικασία διακόπτεται αναγκαστικά γρήγορα. Η m_{ALF} είναι ανάλογη του φορτίου Q . Η αύξηση της θερμοκρασίας T συνεπάγεται αύξηση της μέσης πυκνότητας ρεύματος j_a . Η μέγιστη πυκνότητα ρεύματος εμφανίζεται σε μεγαλύτερο χρόνο για μικρότερη θερμοκρασία, έτσι $t_{j_{max}} = 6450$ και 2460 s για $T = 20$ και 25 °C (πειράματα 53 και 69). Το δοκίμιο του πειράματος 86 με τη σήμανση (+) κόπηκε με τις γραμμές έλασης οριζόντιες.

Παρατίθενται τα διαγράμματα j ως προς t , j ως προς Q και $\Delta V = P_{an} - P_{cath}$ ως προς t :





(c)

Σχήμα 28. Διαγράμματα μεταβολής της πυκνότητας ρεύματος (j) ως προς τον χρόνο (t) (a), της πυκνότητας ρεύματος (j) ως προς το φορτίο (Q) (b) και της τάσης ανοδίωσης ($\Delta V = P_{an} - P_{cath}$) ως προς τον χρόνο (t) (c).

Τα διαγράμματα j ως προς t και j ως προς Q του πειράματος 52, $T = 17.5$ °C, στο στάδιο σταθερής ανάπτυξης είναι σχεδόν οριζόντια. Στα πειράματα 53, 86, 54 και 69, $T = 20, 21, 22.5, 25$ °C στο στάδιο αυτό εμφανίζεται κανονική ανάπτυξη των peak. Με την αύξηση της T οι χρονοαμπερομετρικές καμπύλες μετατοπίζονται προς τα πάνω και αριστερά. Στα πειράματα 55 και 56, $T = 27.5$ και 30 °C, η πυκνότητα ρεύματος λαμβάνει την μέγιστη οριακή τιμή σύντομα και εμφανίζεται κάψιμο τύπου νησίδας (ilb). Στα πειράματα 57 και 58, $T = 32.5$ και 35 °C, όπου η κλίση της καμπύλης είναι πολύ μεγάλη και η πυκνότητα ρεύματος j λαμβάνει την μέγιστη οριακή τιμή πολύ σύντομα, εμφανίζεται ισχυρό κάψιμο (sb). Τα διαγράμματα $\Delta V = P_{an} - P_{cath}$ ως προς t μοιάζουν ποιοτικά με τα διαγράμματα j ως προς t με ορισμένες διαφοροποιήσεις τοπικά.

(v) $C_a = 0.51$ M H_2SO_4 , $T = 25$ °C, $P_{an} - P_{ref} = 23$ V, $l = 2.3, 4.3, 6.3$ cm, $sr = 800$ rpm, $h \times w = 3 \times 3$ cm.

Πίνακας 15. Τιμές των παραμέτρων Q , $m_{Al,F}$, $m_{ox,mb}$, j_a , h_{mean} , t_{jmax} , j_{max} , Q_{jmax} για την ανοδική οξείδωση του Al σε H_2SO_4 σε διάφορες αποστάσεις $l = 2.3-6.3$ cm και διάφορους χρόνους t . Αναφέρονται επίσης άλλες λεπτομέρειες όπως ο αριθμός πειράματος, ο κωδικός του δοκιμίου, ο αριθμός χρήσης λουτρού κλπ.

Αριθμ. πειράμ.	Κωδικός δοκιμίου	$h \times w /$ (cm cm)	$S_g /$ cm ²	$l /$ cm	$sr /$ rpm	χρήση λουτρού	C_a / M
72	XII(VI)	3x3	18.55	2.3	800	1	0.51
75	XIII(III)	3x3	18.55	2.3	800	1	0.51
77	XIII(V)	3x3	18.55	2.3	800	1	0.51
14	III(II)	3x3	18.55	4.3	800	1	0.51
79	XIV(I)	3x3	18.55	4.3	800	1	0.51

69	XII(III)	3x3	18.55	4.3	800	1	0.51
80	XIV(II)	3x3	18.55	4.3	800	1	0.51
81	XIV(III)	3x3	18.55	4.3	800	1	0.51
82	XIV(IV)	3x3	18.55	4.3	800	1	0.51
87	XV(III)	3x3	18.55	4.3	800	1	0.51
84	XIV(VI)	3x3	18.55	4.3	800	1	0.51
85	XV(I)	3x3	18.55	4.3	800	1	0.51
88	XV(IV)	3x3	18.55	4.3	800	1	0.51
78	XIII(VI)	3x3	18.55	6.3	800	1	0.51
19	IV(I)	3x3	18.55	6.3	800	1	0.51
76	XIII(IV)	3x3	18.55	6.3	800	1	0.51
Αριθμ. πειράμ.	$T / ^\circ\text{C}$	$P_{\text{an}} - P_{\text{ref}} / \text{V}$	t / s			Q / C	
72	25	23	7200			5651.20	
75	25	23	7200			6032.25	
77	25	23	7200			5940.46	
14	25	23	7200			5742.77	
79	25	23	7200			5986.01	
69	25	23	7200			6058.52	
80	25	23	600			280.90	
81	25	23	2280			1135.02	
82	25	23	2430			1577.84	
87	25	23	4500			4520.85	
84	25	23	9000			7034.33	
85	25	23	10800			8537.85	
88	25	23	10800			7946.91	
78	25	23	7200			5295.62	
19	25	23	7200			5436.49	
76	25	23	7200			5831.08	
Αριθμ. πειράμ.	m_{T} / g	m_{A} / g	$m_{\text{Al,F}} / \text{g}$	$m_{\text{ox,mb}} / \text{g}$	$j_{\text{a}} / \text{mA cm}^{-2}$		
72	2.26255	2.15289	0.52677	0.63643	42.31		
75	2.27586	2.18133	0.56228	0.65681	45.16		
77	2.29595	2.18427	0.55373	0.66541	44.48		
14	1.94125	1.84860	0.53530	0.62795	42.99		
79	1.91398	1.84821	0.55797	0.62374	44.82		
69	1.99415	1.90418	0.56473	0.65470	45.36		
80	1.89972	1.88598	0.02618	0.03992	25.24		
81	1.91853	1.86763	0.10580	0.15670	26.84		
82	1.94588	1.87290	0.14708	0.22006	35.00		
87	2.02189	1.8793	0.42140	0.56399	54.16		
84	1.85502	1.87007	0.65569	0.64064	42.13		

ΣΥΝΕΧΕΙΑ ΤΟΥ ΠΙΝΑΚΑ 15

85	1.71124	1.92027	0.79584	0.58681	42.62	
88	1.73918	1.91505	0.74076	0.56489	39.67	
78	1.73768	1,59507	0,49362	0,63623	39,65	
19	1.72368	1,59137	0,50675	0,63906	40,70	
76	1.69530	1,58436	0,54353	0,65447	43,66	
Αριθμ. πειράμ.	$t_{\text{jmax}} / \text{s}$	$j_{\text{max}} / \text{mA cm}^{-2}$	$Q_{\text{jmax}} / \text{C}$	$h_{\text{A,κέντρο}} / \mu\text{m}$	$h_{\text{B,κέντρο}} / \mu\text{m}$	
72	2550	146.20	1501.80	170	180	
75	2430	181.29	1603.38	184	186	

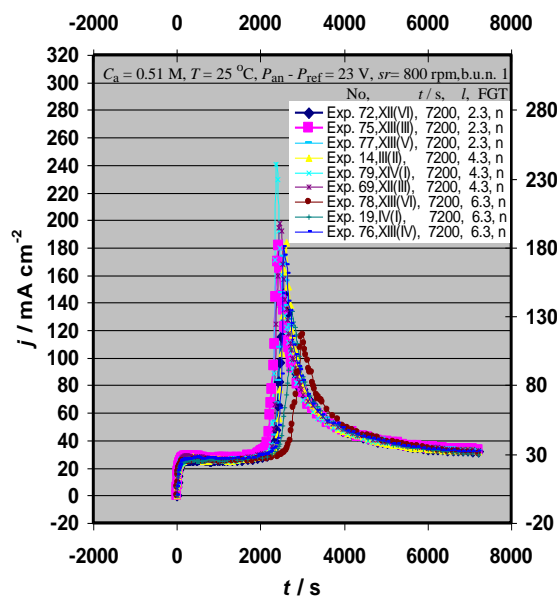
77	2550	173.69	1607.59	174	188
14	2610	183.99	1653.75	188	178
79	2370	240.92	1340.64	188	188
69	2460	197.84	1567.60	184	186
80	-	-	-	10	9
81	-	-	-	31	35
82	2400	239.03	1452.10	50	44
87	2340	254.34	1511.84	144	144
84	2520	188.03	1584.86	196	200
85	2430	207.06	1449.20	158	164
88	2670	162,43	1635,30	162	160
78	3000	116,71	1738,28	162	158
19	2760	134,34	1651,96	168	168
76	2550	181,08	1489,04	178	176
Αριθμ. πειράμ.	$h_{\text{mean, κέντρο}} / \mu\text{m}$	$h_{\text{A, πάνω}} / \mu\text{m}$	$h_{\text{A, μέση}} / \mu\text{m}$	$h_{\text{A, κάτω}} / \mu\text{m}$	$h_{\text{A, mean}} / \mu\text{m}$
72	175	164	170	186	173.3
75	185	172	184	198	184.7
77	181	170	174	200	181.3
14	183	164	188	188	180
79	188	184	188	190	187.3
69	185	172	184	190	182
80	9.5	2	10	9	7
81	33	25	31	35	30.3
82	47	34	50	50	44.7
87	144	128	144	148	140
84	198	200	196	198	198
85	161	174	158	160	164
88	161	220	162	164	182
78	160	164	162	166	164
19	168	162	168	176	168.7
76	177	178	178	178	178
Αριθμ. Πειράμ.	$h_{\text{B, πάνω}} / \mu\text{m}$	$h_{\text{B, μέση}} / \mu\text{m}$	$h_{\text{B, κάτω}} / \mu\text{m}$	$h_{\text{B, mean}} / \mu\text{m}$	$2^{-1}(h_{\text{A, mean}} + h_{\text{B, mean}}) / \mu\text{m}$
72	166	180	200	182	177,7
75	174	186	198	186	185,3
77	172	188	186	182	181,7
14	176	178	194	182.7	181,3
79	178	188	190	185.3	186,3
69	176	186	192	184.7	183,3
80	23	9	9	13.7	10,4
81	32	35	35	34	32,2
82	48	44	50	47.3	46
87	138	144	158	146.7	143,3
84	212	200	192	201.3	199,7
85	176	164	160	166.7	165.3

ΣΥΝΕΧΕΙΑ ΤΟΥ ΠΙΝΑΚΑ 15

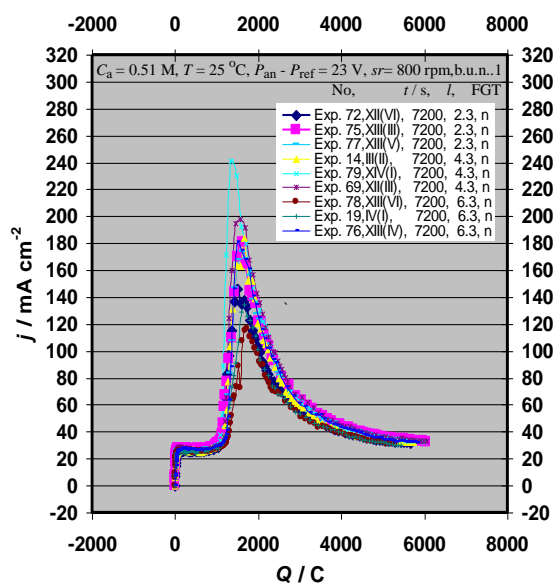
88	208	160	160	176	179
78	162	158	164	161.3	162,7
19	164	168	170	167.3	168
76	178	176	182	178.7	178,3

Αριθμ. πειράμ.	FGT	$t_{an,a}$	p_a	$h_{f,a}(j_{max}) / \mu\text{m}$	Γραμμές έλασης κάθετες (-), οριζόντιες (+)
72	n	0,835	0.435	47,2	+
75	n	0,816	0.441	49,3	+
77	n	0,812	0.423	49,2	+
14	n	0,839	0.454	52,2	-
79	n	0,827	0.472	41,7	+
69	n	0,804	0.437	47,4	-
80	n	0,747	0.203	-	+
81	n	0,753	0.232	-	+
82	n	0,774	0.246	42,3	+
87	n	0,842	0.380	47,9	+
84	n (ole)	-	0.494	-	-
85	n	-	0.441	-	+
88	n (ole)	-	0.503	-	+
78	n	0,816	0.422	53,4	+
19	n	0,821	0.383	51	-
76	n	0,812	0.400	45,5	-

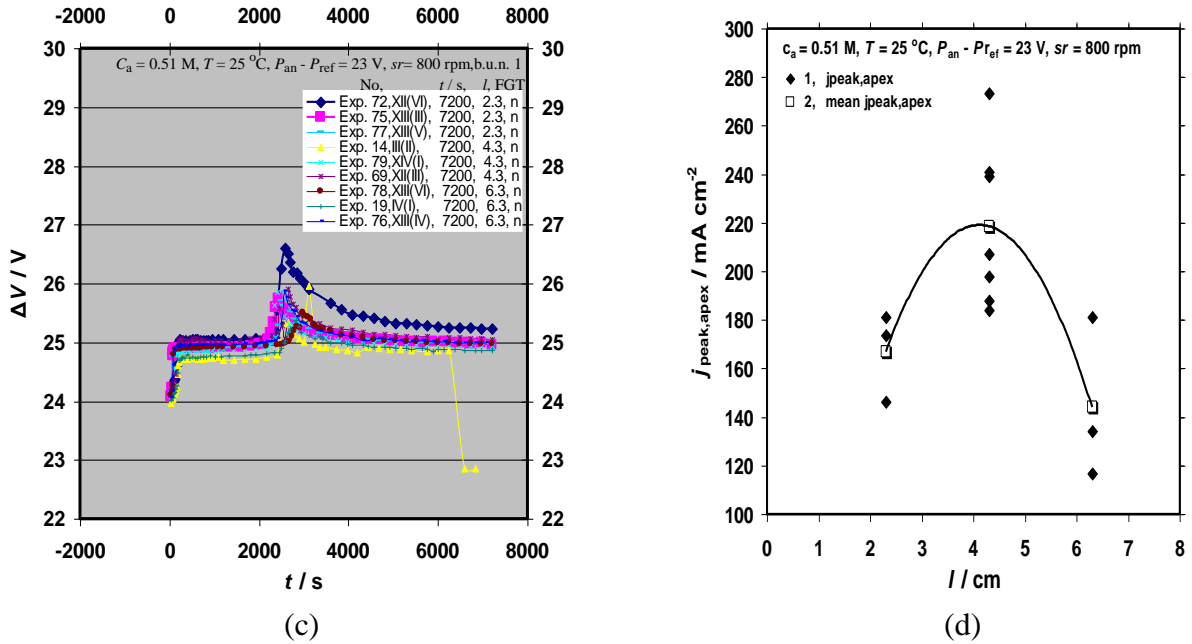
Παρατίθενται τα διαγράμματα j ως προς t , j ως προς Q , $\Delta V = P_{an} - P_{cath}$ ως προς t και $j_{peak,apex}$ ως προς l :



(a)



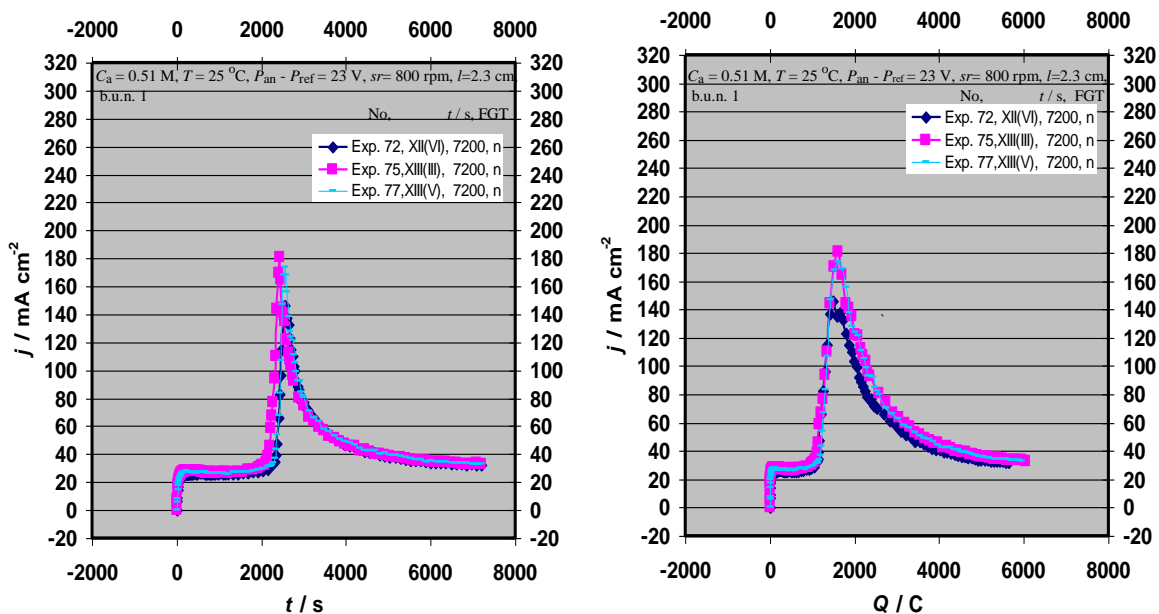
(b)

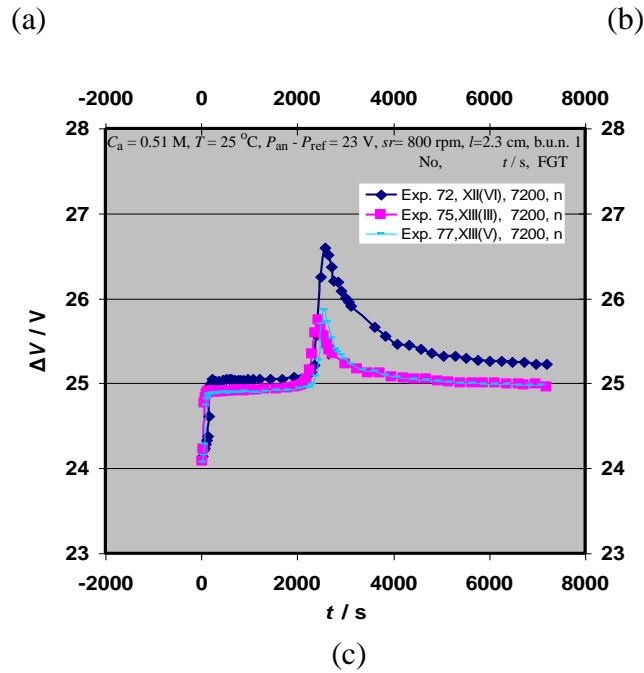


Σχήμα 29. Διαγράμματα μεταβολής της πυκνότητας ρεύματος (j) ως προς τον χρόνο (t) (a), της πυκνότητας ρεύματος (j) ως προς το φορτίο (Q) (b), της τάσης ανοδίωσης ($\Delta V = P_{\text{an}} - P_{\text{cath}}$) ως προς τον χρόνο (t) (c) και του μεγίστου ρεύματος $j_{\text{peak,apex}}$ ως προς την απόσταση από το κάτω μέρος του δοκιμίου μέχρι τον πυθμένα του ηλεκτρολυτικού κελιού (l) (d).

Παρατηρείται ότι τα διαγράμματα j ως προς t και j ως προς Q για $l = 2.3, 4.3$ και 6.3 cm εμφανίζουν έντονα peak (μέγιστα) στο στάδιο σταθερής ανάπτυξης. Η αναπαραγωγισιμότητα είναι ικανοποιητική με την εφαρμογή νέου λουτρού σε κάθε πείραμα και σταθερού ανοδικού δυναμικού, όπως $P_{\text{an}} - P_{\text{ref}} = 23 \text{ V}$ στη συγκεκριμένη περίπτωση. Τα διαγράμματα $\Delta V = P_{\text{an}} - P_{\text{cath}}$ ως προς t μοιάζουν επίσης με τα διαγράμματα j ως προς t με ορισμένες σχετικές τοπικές διαφοροποιήσεις.

Στην συνέχεια για κάθε l παρατίθενται ξεχωριστά διαγράμματα, j ως προς t , j ως προς Q και $\Delta V = P_{\text{an}} - P_{\text{cath}}$ ως προς t . Για $l = 2.3$ cm:

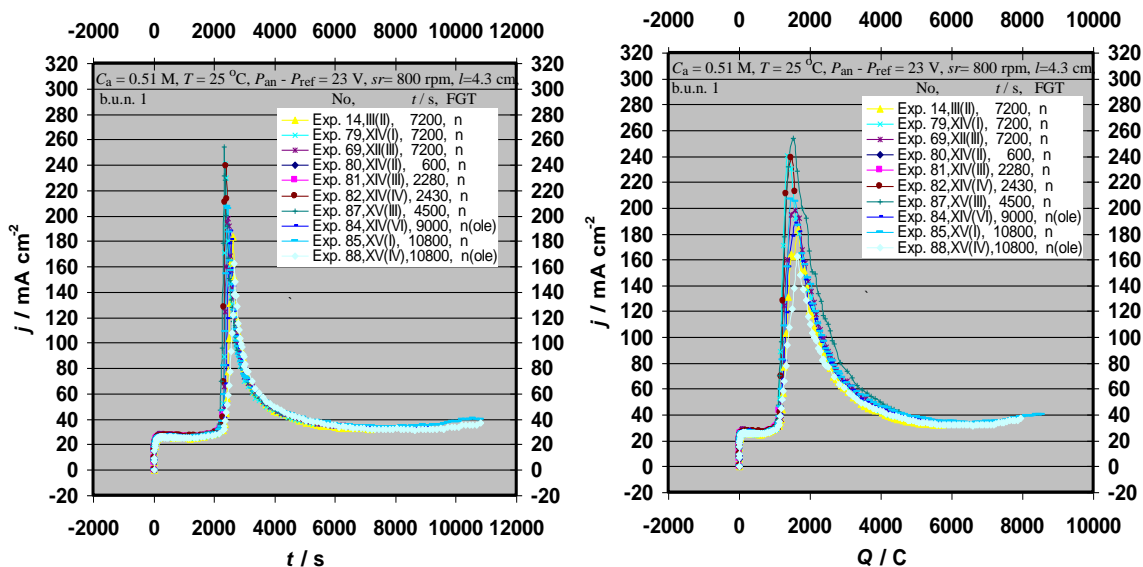


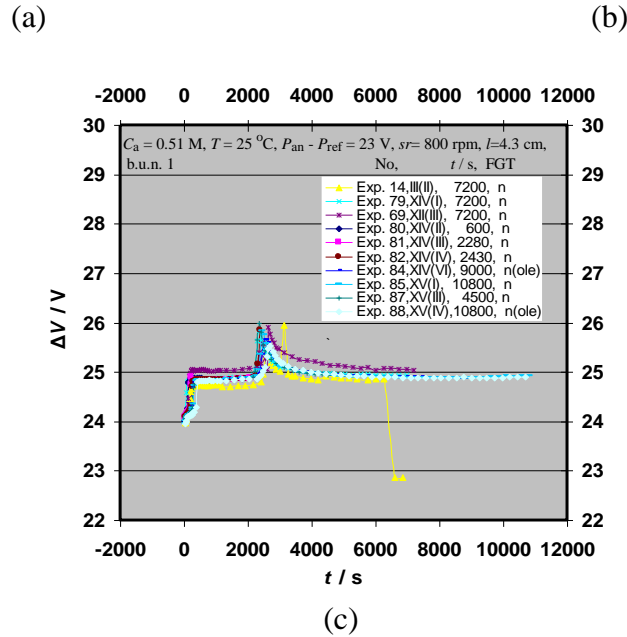


Σχήμα 30. Διαγράμματα μεταβολής της πυκνότητας ρεύματος (j) ως προς τον χρόνο (t) (a), της πυκνότητας ρεύματος (j) ως προς το φορτίο (Q) (b) και της τάσης ανόδωσης ($\Delta V = P_{an} - P_{cath}$) ως προς τον χρόνο (t) (c).

Παρατηρείται ότι τα διαγράμματα j ως προς t και j ως προς Q εμφανίζουν έντονα peak (μέγιστα). Η αναπαραγωγισιμότητα είναι ικανοποιητική με την εφαρμογή νέου λουτρού H_2SO_4 σε κάθε πείραμα και σταθερού ανοδικού δυναμικού, όπως π.χ. $P_{an} - P_{ref} = 23 \text{ V}$ στην περίπτωση αυτή. Τα διαγράμματα $\Delta V = P_{an} - P_{cath}$ ως προς t μοιάζουν ποιοτικά με τα διαγράμματα j ως προς t .

Για $l = 4.3 \text{ cm}$:

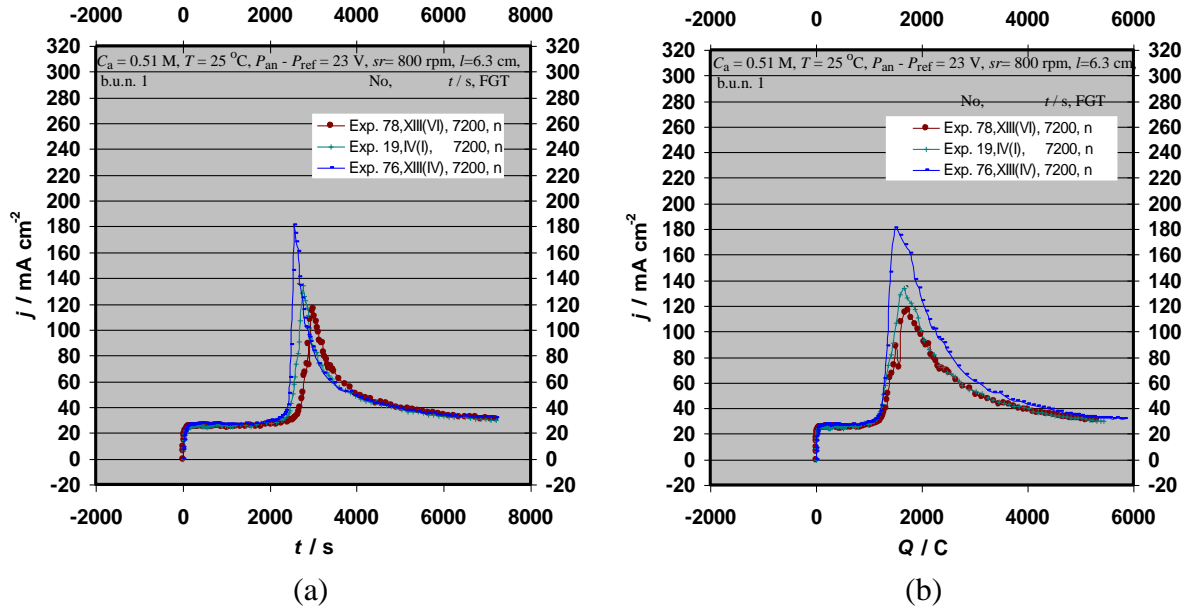




Σχήμα 31. Διαγράμματα μεταβολής της πυκνότητας ρεύματος (j) ως προς τον χρόνο (t) (a), της πυκνότητας ρεύματος (j) ως προς το φορτίο (Q) (b) και της τάσης ανόδωσης ($\Delta V = P_{an} - P_{cath}$) ως προς τον χρόνο (t) (c).

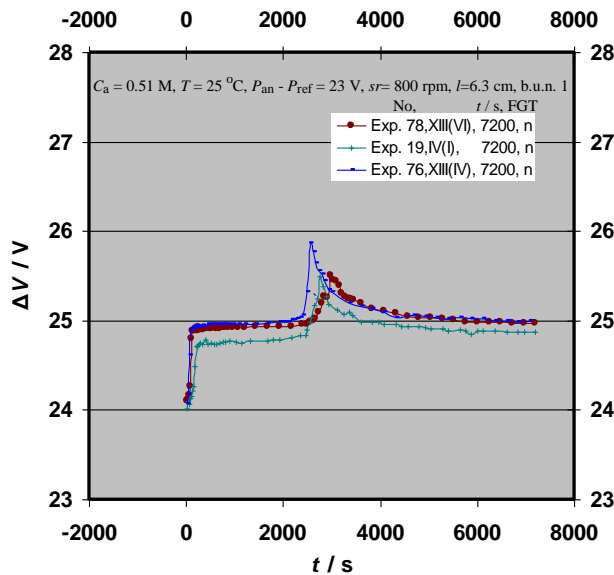
Παρατηρείται ότι τα διαγράμματα j ως προς t και j ως προς Q εμφανίζουν έντονα peak (μέγιστα). Η αναπαραγωγισιμότητα είναι επίσης και εδώ ικανοποιητική με την εφαρμογή νέου λουτρού H_2SO_4 σε κάθε πείραμα και σταθερού ανοδικού δυναμικού, όπως π.χ. $P_{an} - P_{ref} = 23 \text{ V}$ στην περίπτωση αυτή. Στην παραπάνω σειρά μετρήσεων έγιναν επίσης πειράματα με χρόνους ανοδικής οξείδωσης διαφορετικούς από τα 7200 s. Αυτοί ξεκινούσαν από μικρό χρόνο 600 s και έφταναν σε μέχρι τα 10800 s. Αυτά τα πειράματα έγιναν με σκοπό να ελεγχθεί η μεταβολή του πάχους και ορισμένων άλλων παραμέτρων με το χρόνο ανοδικής οξείδωσης. Τα διαγράμματα $\Delta V = P_{an} - P_{cath}$ ως προς t γενικά μοιάζουν ποιοτικά με τα διαγράμματα j ως προς t με ορισμένες μόνο τοπικές διαφοροποιήσεις.

Για $l = 6.3 \text{ cm}$:



(a)

(b)



(c)

Σχήμα 32. Διαγράμματα μεταβολής της πυκνότητας ρεύματος (j) ως προς τον χρόνο (t) (a), της πυκνότητας ρεύματος (j) ως προς το φορτίο (Q) (b) και της τάσης ανοδίσωσης ($\Delta V = P_{an} - P_{cath}$) ως προς τον χρόνο (t) (c).








Παρατηρείται ότι τα διαγράμματα j ως προς t και j ως προς Q εμφανίζουν έντονα peak (μέγιστα). Η αναπαραγωγισιμότητα είναι επίσης και εδώ ικανοποιητική με την εφαρμογή νέου λουτρού H_2SO_4 σε κάθε πείραμα και σταθερού ανοδικού δυναμικού, όπως π.χ. $P_{an} - P_{ref} = 23$ V στην περίπτωση αυτή. Τα διαγράμματα $\Delta V = P_{an} - P_{cath}$ ως προς t γενικά μοιάζουν ποιοτικά με τα διαγράμματα j ως προς t .

Στους παραπάνω Πίνακες (4), (11), (12), (15) και στα Σχήματα (18), (25), (26), (29), (31) δεν αναφέρονται αποτελέσματα και διαγράμματα για τα πειράματα με αριθμό 30, 39, 40, 41, 43, 45, 62, 68, 70, 73, 83 επειδή αυτά χαρακτηρίστηκαν για διάφορους πειραματικούς λόγους ως μη επιτυχή.

6.3. Μακροσκοπικός χαρακτηρισμός της ανάπτυξης των φιλμ πορώδους ανοδικού οξειδίου του αργιλίου ως κανονικής/ομοιόμορφης και μη κατά την ποτενσιοστατική ανοδική οξείδωση του Al

Οι μακροσκοπικές παρατηρήσεις της επιφάνειας των φιλμ έγιναν με το μάτι και με μεγεθυντικό φακό. Στο παρακάτω σχήμα εμφανίζονται φωτογραφίες και από τις δύο πλευρές (Α και Β) της επιφάνειας των δοκιμίων καθώς μπορεί να παρατηρηθεί διαφορά σε αυτές ως προς την κανονική ή ανώμαλη ανάπτυξη που συνοδεύεται από κάψιμο καθώς το είδος και την ένταση που αυτή εμφανίζεται.

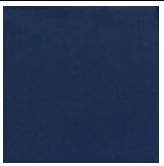
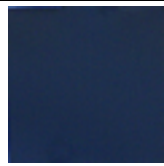
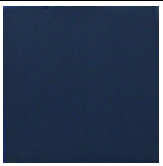

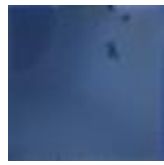

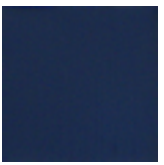
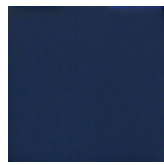
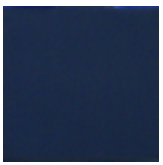
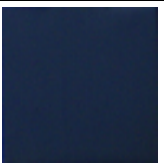
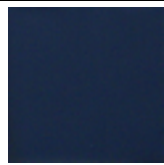
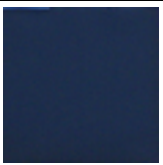
Για τα δοκίμια $hxw = 3x5$:


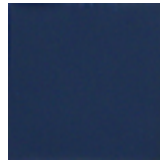
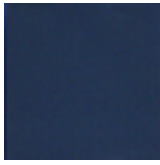
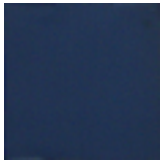

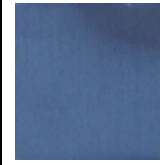

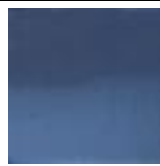



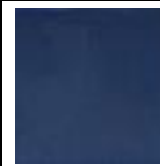
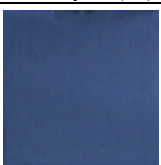
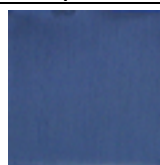
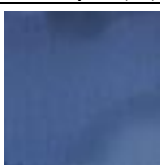

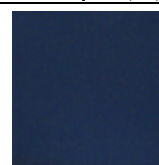
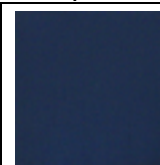
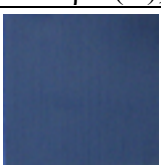
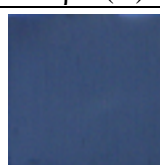
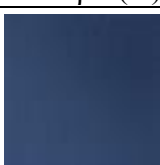
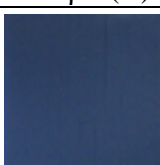
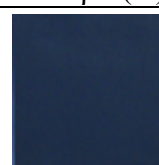
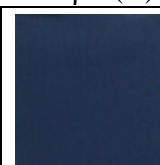
<p>Exp. 1, $C_a = 0.51 \text{ M}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{an} - P_{cath} = 25 \text{ V}$, $sr = 800 \text{ rpm}$, $l = 4.3 \text{ cm}$, $t = 7200 \text{ s}$, τύπος ανάπτυξης του φιλμ: n πλευρά (Α), πλευρά (Β)</p> 	<p>Exp. 2, $C_a = 0.51 \text{ M}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{an} - P_{cath} = 25 \text{ V}$, $sr = 800 \text{ rpm}$, $l = 4.3 \text{ cm}$, $t = 7800 \text{ s}$, τύπος ανάπτυξης του φιλμ: sdb πλευρά (Α), πλευρά (Β)</p> 	<p>Exp. 3, $C_a = 0.51 \text{ M}$, $T = 27.5 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{an} - P_{cath} = 25 \text{ V}$, $sr = 800 \text{ rpm}$, $l = 4.3 \text{ cm}$, $t = 7200 \text{ s}$, τύπος ανάπτυξης του φιλμ: ole+ilb πλευρά (Α), πλευρά (Β)</p> 
<p>Exp. 4, $C_a = 0.51 \text{ M}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{an} - P_{cath} = 25 \text{ V}$, $sr = 800 \text{ rpm}$, $l = 4.3 \text{ cm}$, $t = 7200 \text{ s}$, τύπος ανάπτυξης του φιλμ: sdb πλευρά (Α), πλευρά (Β)</p> 	<p>Exp. 5, $C_a = 0.51 \text{ M}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{an} - P_{cath} = 25 \text{ V}$, $sr = 800 \text{ rpm}$, $l = 4.3 \text{ cm}$, $t = 4200 \text{ s}$ τύπος ανάπτυξης του φιλμ: n πλευρά (Α), πλευρά (Β)</p> 	<p>Exp. 6, $C_a = 0.51 \text{ M}$, $T = 35 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{an} - P_{cath} = 25 \text{ V}$, $sr = 800 \text{ rpm}$, $l = 4.3 \text{ cm}$, $t = 2220 \text{ s}$, τύπος ανάπτυξης του φιλμ: ilb πλευρά (Α), πλευρά (Β)</p> 
<p>Exp. 7, $C_a = 0.51 \text{ M}$, $T = 32.5 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{an} - P_{cath} = 25 \text{ V}$, $sr = 800 \text{ rpm}$, $l = 4.3 \text{ cm}$, $t = 4200 \text{ s}$, τύπος ανάπτυξης του φιλμ: n πλευρά (Α), πλευρά (Β)</p> 		


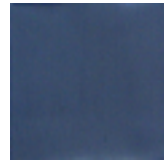


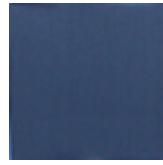
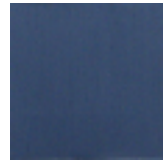

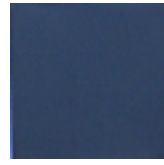
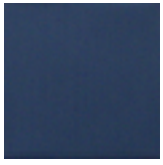
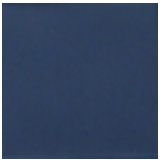
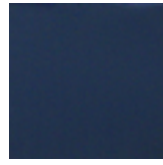
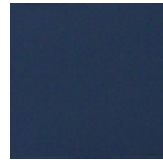
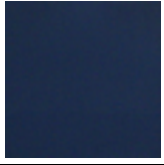
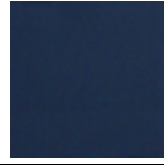
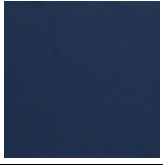
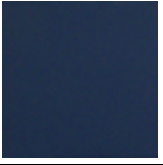
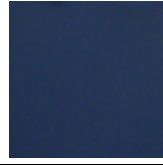
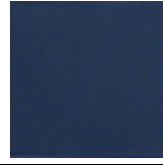
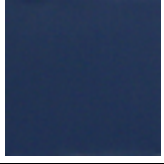
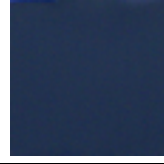
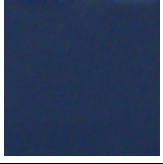
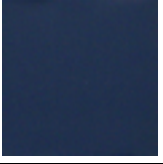
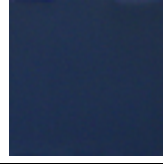
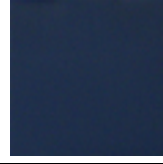
Σχήμα 33. Φωτογραφίες των δύο επιφανειών των δοκιμίων Al που οξειδώθηκαν ανοδικά σε συνθήκες (δηλαδή συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη, $C_a = 0.51 \text{ M}$, θερμοκρασίες λουτρού, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, τάσεις ηλεκτρόλυσης, $P_{an} - P_{cath} = 25 \text{ V}$, ταχύτητες ανάδευσης λουτρού, $sr = 800 \text{ rpm}$, και αποστάσεις του δοκιμίου Al από τον πυθμένα του ηλεκτρολυτικού κελιού, $l = 4.3 \text{ cm}$) και χρόνους ανοδικής οξείδωσης t .


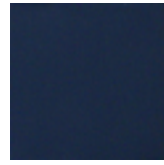
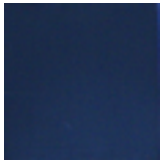
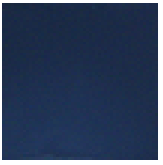
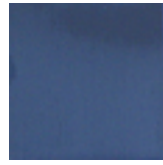
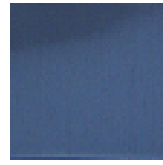
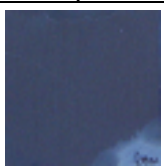
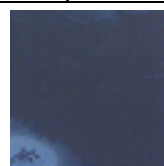
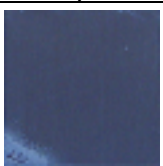
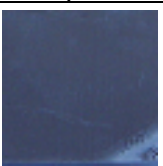
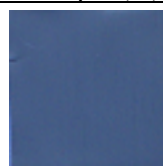
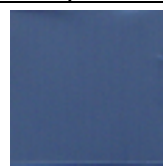
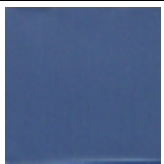
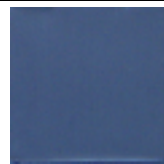
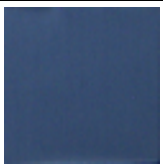
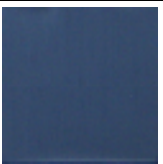
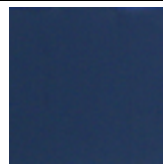
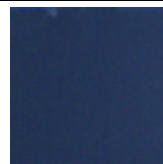
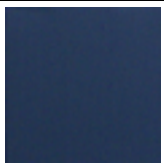
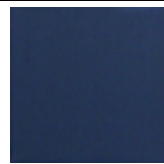
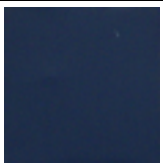
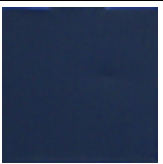
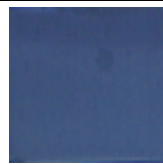
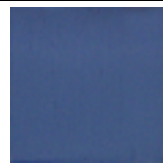
Για δοκίμια $hxw = 3x3$:

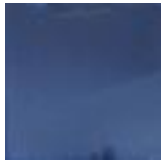
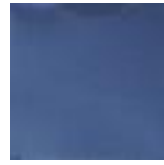
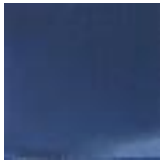
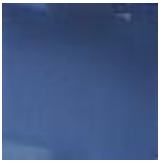
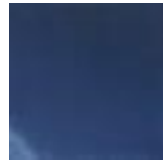
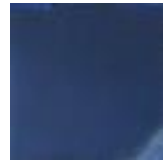
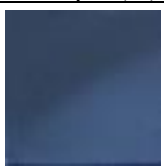
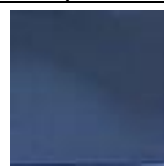
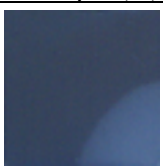
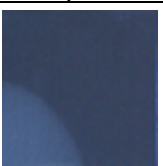
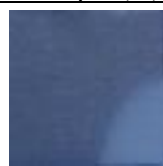
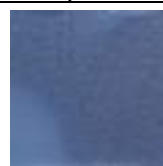
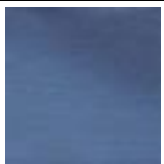
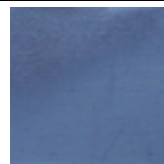
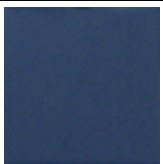
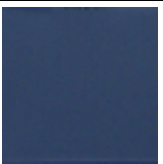
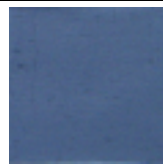
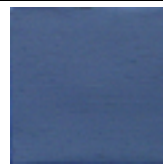
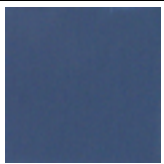
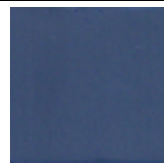
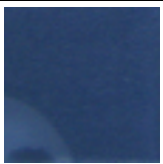
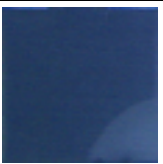
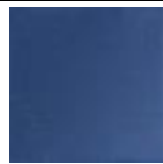
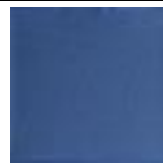
<p>Exp. 8, $C_a = 0.51 \text{ M}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{an} - P_{cath} = 25 \text{ V}$, $sr = 800 \text{ rpm}$, $l = 4.3 \text{ cm}$, $t = 7200 \text{ s}$,</p>	<p>Exp. 9, $C_a = 0.51 \text{ M}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{an} - P_{cath} = 25 \text{ V}$, $sr = 800 \text{ rpm}$, $l = 2.3 \text{ cm}$, $t = 7200 \text{ s}$</p>	<p>Exp. 10, $C_a = 0.51 \text{ M}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{an} - P_{cath} = 25 \text{ V}$, $sr = 800 \text{ rpm}$, $l = 6.3 \text{ cm}$, $t = 7200 \text{ s}$</p>
--	---	--


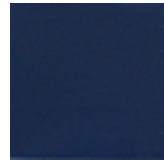

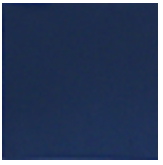


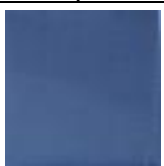
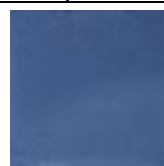
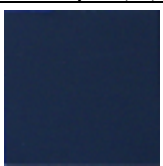
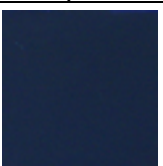
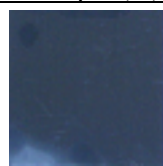
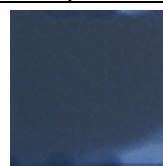
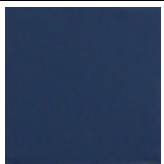
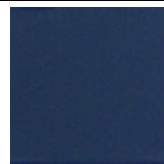
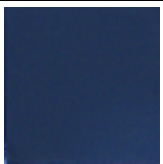
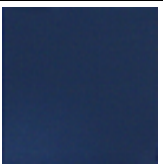
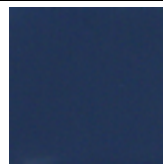
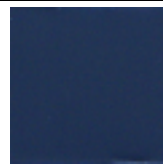
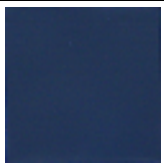
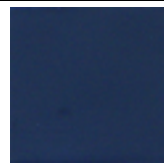
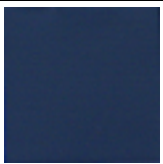
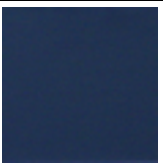
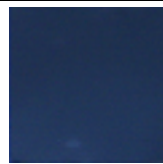
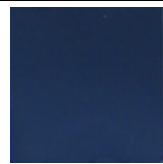
<p>τύπος ανάπτυξης του φιλμ: ilb πλευρά (A), πλευρά (B)</p>	<p>τύπος ανάπτυξης του φιλμ: ilb πλευρά (A), πλευρά (B)</p>	<p>τύπος ανάπτυξης του φιλμ: n πλευρά (A), πλευρά (B)</p>
		
<p>Exp. 11, $C_a = 0.51$ M, $T = 25$ °C, $P_{an} - P_{cath} = 25$ V, $sr = 400$ rpm, $l = 4.3$ cm, $t = 2190$ s, τύπος ανάπτυξης του φιλμ: ilb πλευρά (A), πλευρά (B)</p>	<p>Exp. 12, $C_a = 0.51$ M, $T = 25$ °C, $P_{an} - P_{cath} = 25$ V, $sr = 200$ rpm, $l = 4.3$ cm, $t = 1590$ s τύπος ανάπτυξης του φιλμ: ilb πλευρά (A), πλευρά (B)</p>	<p>Exp. 13, $C_a = 0.51$ M, $T = 25$ °C, $P_{an} - P_{cath} = 25$ V, $sr = 600$ rpm, $l = 4.3$ cm, $t = 7200$ s τύπος ανάπτυξης του φιλμ: ilb πλευρά (A), πλευρά (B)</p>
		
<p>Exp. 14, $C_a = 0.51$ M, $T = 25$ °C, $P_{an} - P_{ref} = 23$ V, $sr = 800$ rpm, $l = 4.3$ cm, $t = 7200$ s, τύπος ανάπτυξης του φιλμ: n πλευρά (A), πλευρά (B)</p>	<p>Exp. 15, $C_a = 0.51$ M, $T = 25$ °C, $P_{an} - P_{ref} = 23$ V, $sr = 500$ rpm, $l = 4.3$ cm, $t = 2070$ s τύπος ανάπτυξης του φιλμ: ilb πλευρά (A), πλευρά (B)</p>	<p>Exp. 16, $C_a = 0.51$ M, $T = 25$ °C, $P_{an} - P_{ref} = 23$ V, $sr = 800$ rpm, $l = 2.3$ cm, $t = 7200$ s τύπος ανάπτυξης του φιλμ: n πλευρά (A), πλευρά (B)</p>
		
<p>Exp. 17, $C_a = 0.51$ M, $T = 25$ °C, $P_{an} - P_{ref} = 23$ V, $sr = 800$ rpm, $l = 6.3$ cm, $t = 7200$ s, τύπος ανάπτυξης του φιλμ: n πλευρά (A), πλευρά (B)</p>	<p>Exp. 18, $C_a = 0.51$ M, $T = 25$ °C, $P_{an} - P_{ref} = 23$ V, $sr = 200$ rpm, $l = 4.3$ cm, $t = 1320$ s τύπος ανάπτυξης του φιλμ: ilb πλευρά (A), πλευρά (B)</p>	<p>Exp. 19, $C_a = 0.51$ M, $T = 25$ °C, $P_{an} - P_{ref} = 23$ V, $sr = 800$ rpm, $l = 6.3$ cm, $t = 7200$ s τύπος ανάπτυξης του φιλμ: n πλευρά (A), πλευρά (B)</p>
		
<p>Exp. 20, $C_a = 0.51$ M, $T = 25$ °C, $P_{an} - P_{ref} = 23$ V, $sr = 800$ rpm, $l = 4.3$ cm, $t = 7200$ s, τύπος ανάπτυξης του φιλμ: n πλευρά (A), πλευρά (B)</p>	<p>Exp. 21, $C_a = 0.51$ M, $T = 25$ °C, $P_{an} - P_{ref} = 23$ V, $sr = 800$ rpm, $l = 2.3$ cm, $t = 7200$ s, τύπος ανάπτυξης του φιλμ: n πλευρά (A), πλευρά (B)</p>	<p>Exp. 22, $C_a = 0.51$ M, $T = 25$ °C, $P_{an} - P_{ref} = 23$ V, $sr = 600$ rpm, $l = 4.3$ cm, $t = 2100$ s, τύπος ανάπτυξης του φιλμ: n-2reg πλευρά (A), πλευρά (B)</p>

					
<p>Exp. 23, $C_a = 0.51$ M, $T = 25$ °C, $P_{an} - P_{ref} = 23$ V, $sr = 400$ rpm, $l = 4.3$ cm, $t = 1650$ s, τύπος ανάπτυξης του φιλμ: n-2reg πλευρά (A), πλευρά (B)</p>		<p>Exp. 24, $C_a = 0.51$ M, $T = 25$ °C, $P_{an} - P_{ref} = 23$ V, $sr = 200$ rpm, $l = 4.3$ cm, $t = 1320$ s, τύπος ανάπτυξης του φιλμ: n-2reg πλευρά (A), πλευρά (B)</p>		<p>Exp. 25, $C_a = 0.51$ M, $T = 27.5$ °C, $P_{an} - P_{ref} = 23$ V, $sr = 800$ rpm, $l = 4.3$ cm, $t = 7200$ s, τύπος ανάπτυξης του φιλμ: n(ole) πλευρά (A), πλευρά (B)</p>	
					
<p>Exp. 26, $C_a = 0.51$ M, $T = 30$ °C, $P_{an} - P_{ref} = 23$ V, $sr = 800$ rpm, $l = 4.3$ cm, $t = 1290$ s, τύπος ανάπτυξης του φιλμ: ilb πλευρά (A), πλευρά (B)</p>		<p>Exp. 27, $C_a = 0.51$ M, $T = 32.5$ °C, $P_{an} - P_{ref} = 23$ V, $sr = 800$ rpm, $l = 4.3$ cm, $t = 750$ s, τύπος ανάπτυξης του φιλμ: n πλευρά (A), πλευρά (B)</p>		<p>Exp. 28, $C_a = 0.51$ M, $T = 26.5$ °C, $P_{an} - P_{ref} = 23$ V, $sr = 800$ rpm, $l = 4.3$ cm, $t = 7200$ s, τύπος ανάπτυξης του φιλμ: n πλευρά (A), πλευρά (B)</p>	
					
<p>Exp. 29, $C_a = 0.51$ M, $T = 28.5$ °C, $P_{an} - P_{ref} = 23$ V, $sr = 800$ rpm, $l = 4.3$ cm, $t = 270$ s, τύπος ανάπτυξης του φιλμ: n πλευρά (A), πλευρά (B)</p>		<p>Exp. 30, $C_a = 0.51$ M, $T = 22.5$ °C, $P_{an} - P_{ref} = 23$ V, $sr = 800$ rpm, $l = 4.3$ cm, $t = 2640$ s, τύπος ανάπτυξης του φιλμ: n πλευρά (A), πλευρά (B)</p>		<p>Exp. 31, $C_a = 0.51$ M, $T = 22.5$ °C, $P_{an} - P_{ref} = 23$ V, $sr = 800$ rpm, $l = 4.3$ cm, $t = 7200$ s, τύπος ανάπτυξης του φιλμ: n πλευρά (A), πλευρά (B)</p>	
					
<p>Exp. 32, $C_a = 0.51$ M, $T = 20$ °C, $P_{an} - P_{ref} = 23$ V, $sr = 800$ rpm, $l = 4.3$ cm, $t = 7200$ s, τύπος ανάπτυξης του φιλμ: n πλευρά (A), πλευρά (B)</p>		<p>Exp. 33, $C_a = 0.51$ M, $T = 17.5$ °C, $P_{an} - P_{ref} = 23$ V, $sr = 800$ rpm, $l = 4.3$ cm, $t = 7200$ s, τύπος ανάπτυξης του φιλμ: n πλευρά (A), πλευρά (B)</p>		<p>Exp. 34, $C_a = 0.51$ M, $T = 22$ °C, $P_{an} - P_{ref} = 23$ V, $sr = 800$ rpm, $l = 4.3$ cm, $t = 7200$ s, τύπος ανάπτυξης του φιλμ: n πλευρά (A), πλευρά (B)</p>	

					
<p>Exp. 35, $C_a = 0.51$ M, $T = 22$ °C, $P_{an} - P_{ref} = 23$ V, $sr = 800$ rpm, $l = 4.3$ cm, $t = 7200$ s τύπος ανάπτυξης του φιλμ: n πλευρά (A), πλευρά (B)</p>		<p>Exp. 36, $C_a = 0.51$ M, $T = 23$ °C, $P_{an} - P_{ref} = 23$ V, $sr = 800$ rpm, $l = 4.3$ cm, $t = 7200$ s, τύπος ανάπτυξης του φιλμ: n πλευρά (A), πλευρά (B)</p>		<p>Exp. 37, $C_a = 0.51$ M, $T = 24$ °C, $P_{an} - P_{ref} = 23$ V, $sr = 800$ rpm, $l = 4.3$ cm, $t = 7200$ s, τύπος ανάπτυξης του φιλμ: n πλευρά (A), πλευρά (B)</p>	
					
<p>Exp. 38, $C_a = 0.51$ M, $T = 25$ °C, $P_{an} - P_{ref} = 22.5$ V, $sr = 800$ rpm, $l = 4.3$ cm, $t = 7200$ s, τύπος ανάπτυξης του φιλμ: n πλευρά (A), πλευρά (B)</p>		<p>Exp. 39, $C_a = 0.51$ M, $T = 25$ °C, $P_{an} - P_{ref} = 22.6$ V, $sr = 800$ rpm, $l = 4.3$ cm, $t = 7200$ s, τύπος ανάπτυξης του φιλμ: n πλευρά (A), πλευρά (B)</p>		<p>Exp. 40, $C_a = 0.51$ M, $T = 25$ °C, $P_{an} - P_{ref} = 22.7$ V, $sr = 800$ rpm, $l = 4.3$ cm, $t = 7200$ s, τύπος ανάπτυξης του φιλμ: n πλευρά (A), πλευρά (B)</p>	
					
<p>Exp. 41, $C_a = 0.51$ M, $T = 25$ °C, $P_{an} - P_{ref} = 22.8$ V, $sr = 800$ rpm, $l = 4.3$ cm, $t = 1650$ s τύπος ανάπτυξης του φιλμ: n πλευρά (A), πλευρά (B)</p>		<p>Exp. 42, $C_a = 0.51$ M, $T = 25$ °C, $P_{an} - P_{ref} = 22.7$ V, $sr = 800$ rpm, $l = 4.3$ cm, $t = 7200$ s, τύπος ανάπτυξης του φιλμ: n πλευρά (A), πλευρά (B)</p>		<p>Exp. 43, $C_a = 0.51$ M, $T = 25$ °C, $P_{an} - P_{ref} = 22.8$ V, $sr = 800$ rpm, $l = 4.3$ cm, $t = 7200$ s, τύπος ανάπτυξης του φιλμ: n πλευρά (A), πλευρά (B)</p>	
					
<p>Exp. 44, $C_a = 0.51$ M, $T = 25$ °C, $P_{an} - P_{ref} = 22.8$ V, $sr = 800$ rpm, $l = 4.3$ cm, $t = 7200$ s, τύπος ανάπτυξης του φιλμ: n πλευρά (A), πλευρά (B)</p>		<p>Exp. 45, $C_a = 0.51$ M, $T = 25$ °C, $P_{an} - P_{ref} = 23.2$ V, $sr = 800$ rpm, $l = 4.3$ cm, $t = 7200$ s, τύπος ανάπτυξης του φιλμ: n πλευρά (A), πλευρά (B)</p>		<p>Exp. 46, $C_a = 0.51$ M, $T = 25$ °C, $P_{an} - P_{ref} = 23.2$ V, $sr = 800$ rpm, $l = 4.3$ cm, $t = 1890$ s, τύπος ανάπτυξης του φιλμ: n πλευρά (A), πλευρά (B)</p>	

					
<p>Exp. 47, $C_a = 0.51 \text{ M}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{an}} - P_{\text{ref}} = 23.5 \text{ V}$, $sr = 800 \text{ rpm}$, $l = 4.3 \text{ cm}$, $t = 260 \text{ s}$, τύπος ανάπτυξης του φιλμ: sb πλευρά (A), πλευρά (B)</p>		<p>Exp. 48, $C_a = 0.51 \text{ M}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{an}} - P_{\text{ref}} = 24 \text{ V}$, $sr = 800 \text{ rpm}$, $l = 4.3 \text{ cm}$, $t = 100 \text{ s}$, τύπος ανάπτυξης του φιλμ: sb πλευρά (A), πλευρά (B)</p>		<p>Exp. 49, $C_a = 0.51 \text{ M}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{an}} - P_{\text{ref}} = 21 \text{ V}$, $sr = 800 \text{ rpm}$, $l = 4.3 \text{ cm}$, $t = 7200 \text{ s}$, τύπος ανάπτυξης του φιλμ: n πλευρά (A), πλευρά (B)</p>	
					
<p>Exp. 50, $C_a = 0.51 \text{ M}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{an}} - P_{\text{ref}} = 20 \text{ V}$, $sr = 800 \text{ rpm}$, $l = 4.3 \text{ cm}$, $t = 7200 \text{ s}$, τύπος ανάπτυξης του φιλμ: n πλευρά (A), πλευρά (B)</p>		<p>Exp. 51, $C_a = 0.51 \text{ M}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{an}} - P_{\text{ref}} = 22 \text{ V}$, $sr = 800 \text{ rpm}$, $l = 4.3 \text{ cm}$, $t = 7200 \text{ s}$, τύπος ανάπτυξης του φιλμ: n πλευρά (A), πλευρά (B)</p>		<p>Exp. 52, $C_a = 0.51 \text{ M}$, $T = 17.5 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{an}} - P_{\text{ref}} = 23 \text{ V}$, $sr = 800 \text{ rpm}$, $l = 4.3 \text{ cm}$, $t = 7200 \text{ s}$, τύπος ανάπτυξης του φιλμ: n πλευρά (A), πλευρά (B)</p>	
					
<p>Exp. 53, $C_a = 0.51 \text{ M}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{an}} - P_{\text{ref}} = 23 \text{ V}$, $sr = 800 \text{ rpm}$, $l = 4.3 \text{ cm}$, $t = 7200 \text{ s}$, τύπος ανάπτυξης του φιλμ: n πλευρά (A), πλευρά (B)</p>		<p>Exp. 54, $C_a = 0.51 \text{ M}$, $T = 22.5 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{an}} - P_{\text{ref}} = 23 \text{ V}$, $sr = 800 \text{ rpm}$, $l = 4.3 \text{ cm}$, $t = 7200 \text{ s}$, τύπος ανάπτυξης του φιλμ: n πλευρά (A), πλευρά (B)</p>		<p>Exp. 55, $C_a = 0.51 \text{ M}$, $T = 27.5 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{an}} - P_{\text{ref}} = 23 \text{ V}$, $sr = 800 \text{ rpm}$, $l = 4.3 \text{ cm}$, $t = 1590 \text{ s}$, τύπος ανάπτυξης του φιλμ: ilb πλευρά (A), πλευρά (B)</p>	
					
<p>Exp. 56, $C_a = 0.51 \text{ M}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{an}} - P_{\text{ref}} = 23 \text{ V}$, $sr = 800 \text{ rpm}$, $l = 4.3 \text{ cm}$, $t = 930 \text{ s}$, τύπος ανάπτυξης του φιλμ: ilb πλευρά (A), πλευρά (B)</p>		<p>Exp. 57, $C_a = 0.51 \text{ M}$, $T = 32.5 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{an}} - P_{\text{ref}} = 23 \text{ V}$, $sr = 800 \text{ rpm}$, $l = 4.3 \text{ cm}$, $t = 150 \text{ s}$, τύπος ανάπτυξης του φιλμ: sb πλευρά (A), πλευρά (B)</p>		<p>Exp. 58, $C_a = 0.51 \text{ M}$, $T = 35 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{an}} - P_{\text{ref}} = 23 \text{ V}$, $sr = 800 \text{ rpm}$, $l = 4.3 \text{ cm}$, $t = 90 \text{ s}$, τύπος ανάπτυξης του φιλμ: sb πλευρά (A), πλευρά (B)</p>	

					
Exp. 59 , $C_a = 0.51$ M, $T = 25$ °C, $P_{an} - P_{ref} = 23$ V, $sr = 500$ rpm, $l = 4.3$ cm, $t = 1860$ s, τύπος ανάπτυξης του φιλμ: n-2reg πλευρά (A), πλευρά (B)		Exp. 60 , $C_a = 0.51$ M, $T = 25$ °C, $P_{an} - P_{ref} = 23$ V, $sr = 400$ rpm, $l = 4.3$ cm, $t = 900$ s, τύπος ανάπτυξης του φιλμ: ilb or sb(boun) πλευρά (A), πλευρά (B)		Exp. 61 , $C_a = 0.51$ M, $T = 25$ °C, $P_{an} - P_{ref} = 23$ V, $sr = 200$ rpm, $l = 4.3$ cm, $t = 780$ s, τύπος ανάπτυξης του φιλμ: sb? πλευρά (A), πλευρά (B)	
					
Exp. 62 , $C_a = 0.51$ M, $T = 25$ °C, $P_{an} - P_{ref} = 23$ V, $sr = 800$ rpm, $l = 2.3$ cm, $t = 1770$ s, τύπος ανάπτυξης του φιλμ: n-2reg πλευρά (A), πλευρά (B)		Exp. 63 , $C_a = 0.408$ M, $T = 25$ °C, $P_{an} - P_{ref} = 23$ V, $sr = 800$ rpm, $l = 4.3$ cm, $t = 7200$ s, τύπος ανάπτυξης του φιλμ: n πλευρά (A), πλευρά (B)		Exp. 64 , $C_a = 0.306$ M, $T = 25$ °C, $P_{an} - P_{ref} = 23$ V, $sr = 800$ rpm, $l = 4.3$ cm, $t = 7200$ s, τύπος ανάπτυξης του φιλμ: n πλευρά (A), πλευρά (B)	
					
Exp. 65 , $C_a = 0.204$ M, $T = 25$ °C, $P_{an} - P_{ref} = 23$ V, $sr = 800$ rpm, $l = 4.3$ cm, $t = 7200$ s, τύπος ανάπτυξης του φιλμ: n πλευρά (A), πλευρά (B)		Exp. 66 , $C_a = 0.612$ M, $T = 25$ °C, $P_{an} - P_{ref} = 23$ V, $sr = 800$ rpm, $l = 4.3$ cm, $t = 390$ s, τύπος ανάπτυξης του φιλμ: sb πλευρά (A), πλευρά (B)		Exp. 67 , $C_a = 0.102$ M, $T = 25$ °C, $P_{an} - P_{ref} = 23$ V, $sr = 800$ rpm, $l = 4.3$ cm, $t = 7200$ s, τύπος ανάπτυξης του φιλμ: n πλευρά (A), πλευρά (B)	
					
Exp. 68 , $C_a = 0.561$ M, $T = 25$ °C, $P_{an} - P_{ref} = 23$ V, $sr = 800$ rpm, $l = 4.3$ cm, $t = 7200$ s, τύπος ανάπτυξης του φιλμ: n πλευρά (A), πλευρά (B)		Exp. 69 , $C_a = 0.51$ M, $T = 25$ °C, $P_{an} - P_{ref} = 23$ V, $sr = 800$ rpm, $l = 4.3$ cm, $t = 7200$ s, τύπος ανάπτυξης του φιλμ: n πλευρά (A), πλευρά (B)		Exp. 70 , $C_a = 0.51$ M, $T = 25$ °C, $P_{an} - P_{ref} = 22.6$ V, $sr = 800$ rpm, $l = 4.3$ cm, $t = 570$ s, τύπος ανάπτυξης του φιλμ: n πλευρά (A), πλευρά (B)	

					
<p>Exp. 71, $C_a = 0.561 \text{ M}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{an}} - P_{\text{ref}} = 23 \text{ V}$, $sr = 800 \text{ rpm}$, $l = 4.3 \text{ cm}$, $t = 1320 \text{ s}$, τύπος ανάπτυξης του φιλμ: n-2reg πλευρά (A), πλευρά (B)</p>		<p>Exp. 72, $C_a = 0.51 \text{ M}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{an}} - P_{\text{ref}} = 23 \text{ V}$, $sr = 800 \text{ rpm}$, $l = 2.3 \text{ cm}$, $t = 7200 \text{ s}$, τύπος ανάπτυξης του φιλμ: n πλευρά (A), πλευρά (B)</p>		<p>Exp. 73, $C_a = 0.51 \text{ M}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{an}} - P_{\text{ref}} = 22.6 \text{ V}$, $sr = 800 \text{ rpm}$, $l = 4.3 \text{ cm}$, $t = 220 \text{ s}$ τύπος ανάπτυξης του φιλμ: ilb+sb πλευρά (A), πλευρά (B)</p>	
					
<p>Exp. 74, $C_a = 0.51 \text{ M}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{an}} - P_{\text{ref}} = 22.6 \text{ V}$, $sr = 800 \text{ rpm}$, $l = 4.3 \text{ cm}$, $t = 7200 \text{ s}$, τύπος ανάπτυξης του φιλμ: n πλευρά (A), πλευρά (B)</p>		<p>Exp. 75, $C_a = 0.51 \text{ M}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{an}} - P_{\text{ref}} = 23 \text{ V}$, $sr = 800 \text{ rpm}$, $l = 2.3 \text{ cm}$, $t = 7200 \text{ s}$, τύπος ανάπτυξης του φιλμ: n πλευρά (A), πλευρά (B)</p>		<p>Exp. 76, $C_a = 0.51 \text{ M}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{an}} - P_{\text{ref}} = 23 \text{ V}$, $sr = 800 \text{ rpm}$, $l = 6.3 \text{ cm}$, $t = 7200 \text{ s}$, τύπος ανάπτυξης του φιλμ: n πλευρά (A), πλευρά (B)</p>	
					
<p>Exp. 77, $C_a = 0.51 \text{ M}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{an}} - P_{\text{ref}} = 23 \text{ V}$, $sr = 800 \text{ rpm}$, $l = 2.3 \text{ cm}$, $t = 7200 \text{ s}$, τύπος ανάπτυξης του φιλμ: n πλευρά (A), πλευρά (B)</p>		<p>Exp. 78, $C_a = 0.51 \text{ M}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{an}} - P_{\text{ref}} = 23 \text{ V}$, $sr = 800 \text{ rpm}$, $l = 6.3 \text{ cm}$, $t = 7200 \text{ s}$, τύπος ανάπτυξης του φιλμ: n πλευρά (A), πλευρά (B)</p>		<p>Exp. 79, $C_a = 0.51 \text{ M}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{an}} - P_{\text{ref}} = 23 \text{ V}$, $sr = 800 \text{ rpm}$, $l = 4.3 \text{ cm}$, $t = 7200 \text{ s}$, τύπος ανάπτυξης του φιλμ: n πλευρά (A), πλευρά (B)</p>	
					
<p>Exp. 80, $C_a = 0.51 \text{ M}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{an}} - P_{\text{ref}} = 23 \text{ V}$, $sr = 800 \text{ rpm}$, $l = 4.3 \text{ cm}$, $t = 600 \text{ s}$, τύπος ανάπτυξης του φιλμ: n πλευρά (A), πλευρά (B)</p>		<p>Exp. 81, $C_a = 0.51 \text{ M}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{an}} - P_{\text{ref}} = 23 \text{ V}$, $sr = 800 \text{ rpm}$, $l = 4.3 \text{ cm}$, $t = 2280 \text{ s}$, τύπος ανάπτυξης του φιλμ: n πλευρά (A), πλευρά (B)</p>		<p>Exp. 82, $C_a = 0.51 \text{ M}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{an}} - P_{\text{ref}} = 23 \text{ V}$, $sr = 800 \text{ rpm}$, $l = 4.3 \text{ cm}$, $t = 2430 \text{ s}$, τύπος ανάπτυξης του φιλμ: n πλευρά (A), πλευρά (B)</p>	

					
Exp. 83 , $C_a = 0.51 \text{ M}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{an}} - P_{\text{ref}} = 23 \text{ V}$, $sr = 800 \text{ rpm}$, $l = 4.3 \text{ cm}$, $t = 4500 \text{ s}$, τύπος ανάπτυξης του φιλμ: n(ole) πλευρά (A), πλευρά (B)	Exp. 84 , $C_a = 0.51 \text{ M}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{an}} - P_{\text{ref}} = 23 \text{ V}$, $sr = 800 \text{ rpm}$, $l = 4.3 \text{ cm}$, $t = 9000 \text{ s}$, τύπος ανάπτυξης του φιλμ: n(ole) πλευρά (A), πλευρά (B)	Exp. 85 , $C_a = 0.51 \text{ M}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{an}} - P_{\text{ref}} = 23 \text{ V}$, $sr = 800 \text{ rpm}$, $l = 4.3 \text{ cm}$, $t = 10800 \text{ s}$, τύπος ανάπτυξης του φιλμ: n πλευρά (A), πλευρά (B)			
					
Exp. 86 , $C_a = 0.51 \text{ M}$, $T = 21 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{an}} - P_{\text{ref}} = 23 \text{ V}$, $sr = 800 \text{ rpm}$, $l = 4.3 \text{ cm}$, $t = 7200 \text{ s}$, τύπος ανάπτυξης του φιλμ: n πλευρά (A), πλευρά (B)	Exp. 87 , $C_a = 0.51 \text{ M}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{an}} - P_{\text{ref}} = 23 \text{ V}$, $sr = 800 \text{ rpm}$, $l = 4.3 \text{ cm}$, $t = 4500 \text{ s}$, τύπος ανάπτυξης του φιλμ: n πλευρά (A), πλευρά (B)	Exp. 88 , $C_a = 0.51 \text{ M}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{an}} - P_{\text{ref}} = 23 \text{ V}$, $sr = 800 \text{ rpm}$, $l = 4.3 \text{ cm}$, $t = 10800 \text{ s}$, τύπος ανάπτυξης του φιλμ: n(ole) πλευρά (A), πλευρά (B)			
					

Σχήμα 34. Φωτογραφίες των δύο επιφανειών των δοκιμίων Al που οξειδώθηκαν ανοδικά σε διάφορες συνθήκες (δηλαδή συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη, C_a , θερμοκρασίες λουτρού, T , τάσεις ηλεκτρόλυσης, $P_{\text{an}} - P_{\text{cath}}$, ή ανοδικά δυναμικά $P_{\text{an}} - P_{\text{ref}}$, ταχύτητες ανάδευσης λουτρού, sr , και αποστάσεις του δοκιμίου Al από τον πυθμένα του ηλεκτρολυτικού κελιού, l) και χρόνους ανοδικής οξείδωσης t .

Οι παραπάνω φωτογραφίες που δείχνουν το είδος ανάπτυξης των φιλμ (κανονική, κανονική με εμφάνιση δύο περιοχών της επιφάνειας του φιλμ, κανονική όπου όμως σε μεγάλους χρόνους ανοδικής οξείδωσης ή πάχη οξειδίου παρατηρείται απολέπιση της εξωτερικής επιφάνειας του φιλμ και σταδιακή απομάκρυνση ενός εξωτερικού λεπτού στρώματος, ανώμαλη ανάπτυξη με εμφάνιση καψίματος μορφής νησίδων και ανώμαλη με εμφάνιση ισχυρού καψίματος) ευρίσκονται σε πλήρη συμφωνία με τις προβλέψεις των χρονοαμπερομετρικών διαγραμμάτων.

6.4. Προσδιορισμός της μάζας και του πάχους του φιλμ και των αριθμών μεταφοράς των ιόντων O^{2-} στο στρώμα φράγματος

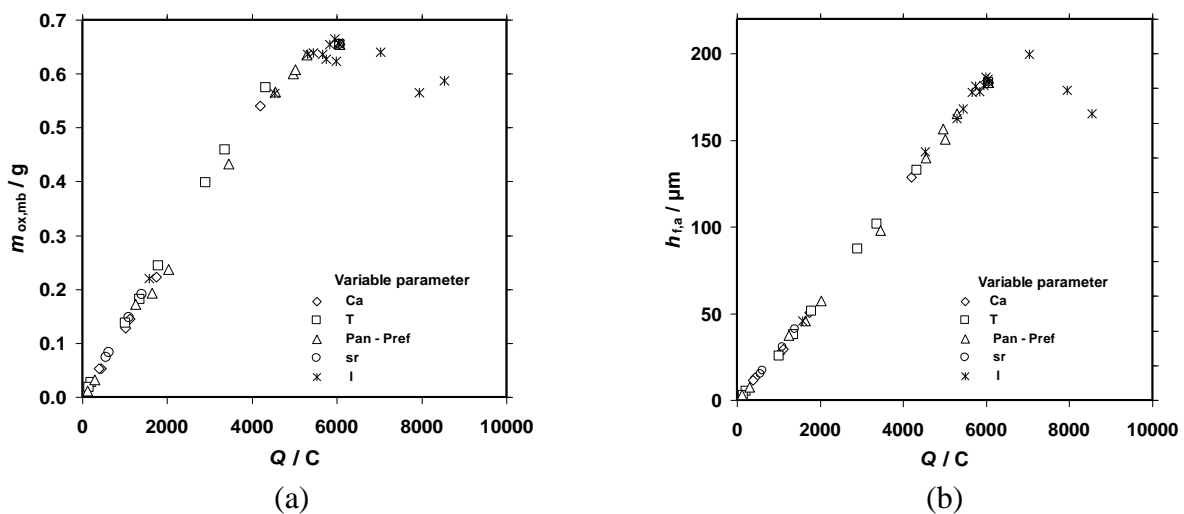
Για τους ηλεκτρολύτες H_2SO_4 και $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, που εφαρμόζονται πιο συχνά στην ανοδική οξείδωση του Al, για διάφορες τιμές των παραμέτρων C_a , T και j [2,30,31,32,33] και για το H_2SO_4 για διάφορες τιμές των $P_{\text{an}} - P_{\text{cath}}$, $P_{\text{an}} - P_{\text{ref}}$, C_a , T και j_a [1,28] το καταναλισκόμενο Al υπακούει στο νόμο του Faraday. Το ηλεκτρονικό ρεύμα που σχετίζεται με την ηλεκτροχημική φωταύγεια και την έκλυση οξυγόνου [34,35,36] είναι έτσι \approx μηδέν και η

ακριβής μάζα του οξειδίου υπακούει στη σχέση που προκύπτει από το ισοζύγιο μάζας της ανόδου Al

$$m_{\text{ox,mb}} = \Delta m + m_{\text{Al,F}} = \Delta m + Q(AM_{\text{Al}})(3F)^{-1} \quad (25)$$

όπου Δm είναι η διαφορά μάζας της ανόδου μετά και πριν την ανοδίωση και $m_{\text{Al,F}}$ η καταναλισκόμενη μάζα του Al, $m_{\text{Al,F}} = (AM_{\text{Al}})Q(3F)^{-1}$, και AM_{Al} το ατομικό βάρος του Al. Οι τιμές της $m_{\text{ox,mb}}$ εμφανίζονται στους σχετικούς Πίνακες 2-15 και το διάγραμμα $m_{\text{ox,mb}}$ ως προς Q δίδεται στο Σχ. 35(a). Για κάθε διαφορετική παράμετρο C_a , $P_{\text{an}} - P_{\text{ref}}$, T , sr και l η $m_{\text{ox,mb}}$ αυξάνεται με το Q κατά μέσο όρο με ελαφριά μείωση της ταχύτητας αύξησής της. Αλλά σε αρκετά υψηλά Q εμφανίζεται μια μέγιστη οριακή τιμή της $m_{\text{ox,mb}}$ και κατόπιν η $m_{\text{ox,mb}}$ μειώνεται εξαιτίας της αποφλοιώσης της επιφάνειας των φιλμ.

Κατά την ομαλή ανάπτυξη φιλμ συνήθως συμβαίνει μια ελαφριά κατανομή του μετρούμενου πάχους του φιλμ (h_f) κατά μήκος της επιφάνειας που οξειδώνεται S_g και το μέσο h_f ($h_{f,a}$) βρέθηκε όπως περιγράφηκε στο πειραματικό μέρος. Τα $h_{f,a}$ δίδονται στους σχετικούς Πίνακες 2-15. Κατά την διάρκεια ανώμαλης ανάπτυξης φιλμ η καμένη περιοχή είναι κατά κανόνα πολύ μικρότερη από την υπόλοιπη επιφάνεια. Στην υπόλοιπη επιφάνεια συμβαίνει επίσης μία παρόμοια κατανομή του h_f ενώ οι διαφορές των μέσων παχών του φιλμ σε αυτή την επιφάνεια και την καμένη περιοχή είναι γενικά μεγάλες [37,38]. Επειδή η επιφάνεια επαφής του κυλινδρικού αισθητήρα που μετρά το πάχος του φιλμ και της επιφάνειας του δοκιμίου του ανοδιωμένου Al ήταν κατά κανόνα μεγαλύτερη από την καμένη περιοχή η μέθοδος είναι ακατάλληλη για αξιόπιστες μετρήσεις των h_f στις καμένες περιοχές, επομένως αυτά τα h_f δεν εμφανίζονται στον Πίνακα 2. Επίσης ο καθορισμός των παχών του φιλμ σε καμένες περιοχές δεν περιλαμβάνεται στους στόχους αυτής της εργασίας. Στις περιπτώσεις εμφάνισης καψίματος τα $h_{f,a}$ στους Πίνακες 2, 3, 5, 8, 9, 11, 12, 13 και 14 είναι επομένως προσεγγιστικά και αφορούν κυρίως μη καμένες περιοχές. Τα $h_{f,a}$ είναι προφανώς προσεγγιστικά και για τα φιλμ με αποφλοιωμένες επιφάνειες. Για κάθε διαφορετική μεταβλητή παράμετρο το $h_{f,a}$ αυξάνεται σχεδόν γραμμικά με το Q , Σχ. 35b. Σε ορισμένες συνθήκες λαμβάνονται πολύ μεγάλα $h_{f,a}$ που πλησιάζουν τα 200 μm . Η ταχύτητα ανάπτυξης των φιλμ θεωρείται μεγάλη όταν υπερβαίνει το 1 $\mu\text{m min}^{-1}$ [39]. Από τα $h_{f,a}$ και τους t οι υπολογιζόμενες μέσες ταχύτητες της ομαλής ανάπτυξης των φιλμ σε ορισμένες περιπτώσεις υπερβαίνουν το 1.5 $\mu\text{m min}^{-1}$. Τα διαγράμματα $m_{\text{ox,mb}}$ ως προς Q και $h_{f,a}$ ως προς Q , Σχ. 35(a) και (b), ποιοτικά μοιάζουν.



Σχήμα 35. Μεταβολή της μάζας του οξειδίου ($m_{\text{ox,mb}}$) με το φορτίο (Q) (a) και του μέσου πάχους του φιλμ ($h_{f,a}$) με το φορτίο (Q) (b).

Κατά την γαλβανοστατική ανοδίωση (σταθερή πυκνότητα ρεύματος) και για ομοιόμορφη ανάπτυξη του φιλμ το h_f δίνεται από την εξίσωση

$$h_f = k j t n_{an} t = k t n_{an} Q / S_g \quad (26)$$

όπου $k = 6.9833 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ C}^{-1}$ (σταθερά) [32] και $t n_{an}$ ο αριθμός μεταφοράς του ανιόντος O^{2-} στο στρώμα φράγματος. Κατά την ποτενοστατική ανοδίωση το h_f για ιδεατή ομοιόμορφη ανάπτυξη του φιλμ ή το μέσο $h_{f,a}$ για πραγματική ομαλή ανάπτυξη του φιλμ (όπου το h_f μεταβάλλεται ελαφριά κατά μήκος της S_g) και για ανώμαλη ανάπτυξη (όπου το h_f μεταβάλλεται ισχυρά μήκος της S_g) γίνεται

$$h_f \text{ or } h_{f,a} = k j_a t n_{an,a} t = k t n_{an,a} Q / S_g \quad (27)$$

όπου η j_a και ο $t n_{an,a}$ είναι η μέση j και ο μέσος $t n_{an}$. Αν η ανάπτυξη του φιλμ δεν είναι ομοιόμορφη το $h_{f,a}$ από την Εξ. (27) είναι αξιόπιστο όταν το h_f παντού σε όλη την έκταση της S_g είναι μικρότερο από το μέγιστο οριακό. Αυτό ισχύει εδώ για όλες τις περιπτώσεις ομαλής ανάπτυξης των φιλμ εκτός από αυτές της αποφλοιωμένης (ή απολεπισμένης) επιφάνειας των φιλμ και της εμφάνισης δύο διακριτών περιοχών στην επιφάνεια, όπου το μετρούμενο $h_{f,a}$ είναι μικρότερο από εκείνο που προκύπτει από την Εξ. (27) και τον πραγματικό $t n_{an,a}$. Όταν εμφανίζεται κάψιμο ακόμα και αν ήταν γνωστά τα ακριβή $h_{f,a}$ η εμφάνιση δύο περιοχών στη μη καμένη περιοχή και άλλοι λόγοι δεν επιτρέπουν την ακριβή εφαρμογή της Εξ. (27). Αντίστροφα ο $t n_{an,a}$ μπορεί να βρεθεί από το $h_{f,a}$ και την Εξ. (27) που είναι μια πολύ πιο εύκολη μέθοδος από τις άλλες [2,31,32,33,40]. Οι τιμές των $t n_{an,a}$ δίδονται στους σχετικούς Πίνακες 11-15 των αποτελεσμάτων. Για φιλμ με αποφλοιωμένη επιφάνεια καθώς αυτά με διακριτές περιοχές στην επιφάνεια ο $t n_{an,a}$ που βρέθηκε μ' αυτό τον τρόπο είναι προφανώς μικρότερος από τον πραγματικό. Όταν εμφανίζεται κάψιμο τα $h_{f,a}$ είναι προσεγγιστικά ενώ η μη καμένη περιοχή χωρίζεται σε δύο περιοχές και οι $t n_{an,a}$ που υπολογίζονται με αυτό τον τρόπο είναι αρκετά μικρότεροι από τους πραγματικούς. Αυτός είναι ο λόγος που στις τελευταίες περιπτώσεις οι $t n_{an,a}$ δεν εμφανίζονται στους Πίνακες 11-15.

Σε συνθήκες ομαλής ανάπτυξης των φιλμ όπου οι $t n_{an,a}$ μπορούν να προσδιοριστούν όπως παραπάνω και για $t = 7200 \text{ s}$ με την αύξηση των παραμέτρων C_a , T και $P_{an} - P_{ref}$ το j_a επίσης αυξάνεται. Στα επόμενα, για $C_a = 0.51 \text{ M}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{an} - P_{ref} = 23 \text{ V}$, $sr = 800 \text{ rpm}$, $l = 4.3 \text{ cm}$ και $t = 7200 \text{ s}$ θεωρούνται οι μέσες τιμές όλων των διατιθέμενων αποτελεσμάτων των $t n_{an,a}$ και j_a , 0.823 και 44.39 mA cm^{-2} , που είναι πιο αντιπροσωπευτικές. Για $C_a = 0.204 - 0.51 \text{ M}$ ο $t n_{an,a}$ αυξάνει κατά μέσο όρο με την C_a ή με την j_a μέχρι $\approx 45 \text{ mA cm}^{-2}$. Απόκλιση παρατηρείται μόνο για τον $t n_{an,a}$ στην μικρότερη $C_a = 0.102 \text{ M}$ λόγω του ότι το $h_{f,a}$ είναι μικρό. Σε μικρά $h_{f,a}$ το σχετικό πειραματικό σφάλμα κατά τον προσδιορισμό του $h_{f,a}$ μπορεί να γίνει αισθητό το οποίο και μεταδίδεται στον προσδιορισμό του $t n_{an,a}$. Όπως διαπιστώθηκε σε προηγούμενες μελέτες [2,31,32,33,40] σε σταθερή j ο $t n_{an}$ είναι σχεδόν ανεξάρτητος της C_a αλλά αυξάνεται με την j και μειώνεται με την T (ή καλύτερα την πραγματική θερμοκρασία ανοδικής οξειδωσης γύρω από το στρώμα φράγματος T_{an}). Αν και η T είναι σταθερή, αναμένεται αύξηση της μέσης T_{an} με την j_a . Η επίδραση της αύξησης της j_a υπερβαίνει εκείνη της ανόδου της T_{an} και έτσι ο $t n_{an,a}$ αυξάνεται με την C_a . Για διάφορες T ο $t n_{an,a}$ επηρεάζεται και από τις δύο παραμέτρους j_a και T (ή μέση T_{an}). Η διαφορά (μέση T_{an}) - T αυξάνεται με την j_a . Η αύξηση του $t n_{an,a}$ με την j_a ξεπερνά την πτώση του με την T (μέση T_{an}) και έτσι ο $t n_{an,a}$ κατά μέσο όρο αυξάνεται με την T . Επίσης η αύξηση του $t n_{an,a}$ λόγω της αύξησης του j_a που προέρχεται από την αύξηση του $P_{an} - P_{ref}$ ξεπερνά την πτώση του λόγω της αναμενόμενης αύξησης της T_{an} . Έτσι ο $t n_{an,a}$ κατά μέσο όρο αυξάνει με το $P_{an} - P_{ref}$. Οι μέσοι $t n_{an,a}$ σε $t = 7200 \text{ s}$ και διάφορες αποστάσεις l είναι συγκρίσιμοι καθότι η T είναι ίδια, οι $j_a = 43.99, 44.39$ και 41.33 mA cm^{-2} είναι κοντινές, και αυτό επομένως ισχύει και για τη μέση T_{an} .

Σε $C_a = 0.51 \text{ M}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{an} - P_{ref} = 23 \text{ V}$, $sr = 800 \text{ rpm}$, $l = 4.3 \text{ cm}$ και $t = 2280, 2430, 4500$ και 7200 s , $j_a = 26.84, 35.00, 54.16$ και 44.39 mA cm^{-2} και $t n_{an,a} = 0.753, 0.774,$

0.842 και 0.823. Οι δεύτερες στη σειρά τιμές των j_a and $m_{an,a}$ αναφέρονται σε εκείνες μέχρι την κορυφή του peak. Παρατηρείται ότι κατά την διάρκεια της ανοδίωσης και για ομαλή ανάπτυξη του φιλμ ο $m_{an,a}$ ακολουθεί το j_a ανεξάρτητα από την αύξηση της T_{an} , ακόμα και γύρω από το peak, ή αλλιώς η επίδραση της μεταβολής της j_a υπερισχύει έναντι της μεταβολής της μέσης T_{an} . Οι παραπάνω $m_{an,a}$ είναι λογικοί και μεταβάλλονται με τις συνθήκες όπως προβλέπεται από προηγούμενες μελέτες [2,31,32,33,40]. Το γεγονός αυτό ενισχύει την εγκυρότητα της παραπάνω ανάλυσης. Σε όλες τις περιπτώσεις που κατέστη δυνατός ο προσδιορισμός αξιόπιστων $m_{an,a}$ παρατηρείται ότι παρά το γεγονός ότι ο $m_{an,a}$ μεταβάλλεται με τις παραμέτρους Q , C_a , T και $P_{an} - P_{ref}$ η μεταβολή του δεν είναι μεγάλη. Το ίδιο συμβαίνει με την l και όπως αναμένεται και με την sr . Έτσι για κάθε μεταβλητή παράμετρο, και για όλες μαζί, το $h_{f,a}$ μεταβάλλεται περίπου γραμμικά με το Q μέχρι το μέγιστο οριακό $h_{f,a}$, Σχ. 35(b). Ακόμα και τα σημεία $h_{f,a}$ ως προς Q που αφορούν ομαλή ανάπτυξη φιλμ αλλά με δύο διακριτές περιοχές στην επιφάνεια των φιλμ και τα προσεγγιστικά αυτά σημεία για την ανώμαλη ανάπτυξη των φιλμ βρίσκονται κοντά σε αυτά τα διαγράμματα. Από τα $h_{f,a}$ και τους $m_{an,a}$ άλλες φυσικές και δομικές ιδιότητες μπορούν να εξαχθούν.

Όπως παρατηρήθηκε εδώ και αλλού [28,38,41] η ανώμαλη ανάπτυξη και η εμφάνιση καψίματος ξεκινά στο δεύτερο μεταβατικό στάδιο. Έτσι η j_a για μεγάλους t δεν μπορεί να δώσει κατάλληλες πληροφορίες γι' αυτό το φαινόμενο. Με την αύξηση των C_a , T και $P_{an} - P_{ref}$ το πρώτο ελαφρύ κάψιμο φαίνεται να εμφανίζεται σε αυτό το στάδιο για j στην περιοχή 38–47, 29–36 και 31–42 mA cm⁻².

6.5. Προσδιορισμός του πορώδους των φιλμ. Συσχέτιση σκούρας μέχρι μαύρης όψης του φιλμ με το πάχος και το πορώδες

Υποθετώντας μία μέση πυκνότητα του συμπαγούς οξειδίου των τοιχωμάτων των πόρων $d_c = 3.42 \text{ g cm}^{-3}$ [42], τότε μπορεί να υπολογιστεί το μέσο πορώδες του φιλμ (όγκος/όγκο, v/v) από τη σχέση $p_a = 1 - m_{ox,mb}(S_g h_{f,a} d_c)^{-1}$. Το πορώδες γύρω από τη βάση των πόρων κατά την διάρκεια ανάπτυξης του φιλμ είναι γενικά $\approx 0.1-0.25$ σε διάφορες συνθήκες [30,43]. Αυτό προσδιορίζεται από τον μηχανισμό γένεσης των πυρήνων των πόρων και της ανάπτυξής τους [32] και εξαρτάται από τις παραμέτρους C_a , T , j , E_{bl} κλπ με έναν πολύπλοκο τρόπο [30,31]. Σε συμφωνία με τα παραπάνω το p_a είναι πάντα ≥ 0.203 . Αυτό οφείλεται κυρίως στην διεύρυνση των πόρων προς τα έξω με τον t όπου αυτή η διεύρυνση ενισχύεται με την αύξηση και των δύο παραμέτρων C_a and T . Για $t = 7200 \text{ s}$ καθώς η C_a αυξάνεται το p_a επίσης αυξάνεται. Μόνο στη μικρότερη C_a το p_a αποκλίνει από αυτή την τάση για λόγους που εξηγήθηκαν προηγουμένως. Σε αυτόν τον t το p_a αυξάνει επίσης με την T . Καθώς το $P_{an} - P_{ref}$ αυξάνεται το p_a επίσης αυξάνεται με μία μικρή μόνο εξαίρεση στα 22 V που προφανώς οφείλεται σε πειραματικά σφάλματα. Επειδή σε αυτόν τον t οι παράμετροι Q , $h_{f,a}$ και j_a αυξάνουν με τις παραμέτρους C_a , T και $P_{an} - P_{ref}$, τότε το p_a αυξάνεται επίσης με τις παραμέτρους Q , $h_{f,a}$ και j_a . Για $P_{an} - P_{ref} = 23.2 \text{ V}$ οι παράμετροι t , Q , $h_{f,a}$ και j_a μειώνονται και το p_a επίσης μειώνεται. Σε διάφορες ταχύτητες ανάδευσης του λουτρού $sr = 200 - 600 \text{ rpm}$ το p_a δεν διαφέρει σημαντικά προφανώς λόγω του μικρού μήκους των πόρων ή του $h_{f,a}$. Αλλά για $sr = 800 \text{ rpm}$ αυτό γίνεται αρκετά υψηλότερο επειδή ο σχετικός t είναι πολύ μεγαλύτερος και ομοίως και το $h_{f,a}$ γίνεται πολύ μεγαλύτερο. Για $t = 7200 \text{ s}$ και διάφορες αποστάσεις l το μέσο p_a δείχνει ένα μικρό μέγιστο στο ενδιάμεσο l ακολουθώντας το μέσο j_a .

Επομένως το p_a γενικά αυξάνεται με τις παραμέτρους t , Q , $h_{f,a}$ και j_a . Επειδή το Q σχετίζεται με τον t και οι παράμετροι j_a και $h_{f,a}$ σχετίζονται με τις t , Q και j_a , η ερμηνεία της αύξησης του p_a με την j_a είναι επαρκής για να ερμηνεύσει τη μεταβολή του p_a με όλες τις προηγούμενες παραμέτρους. Καθώς η j_a αυξάνεται, η διαφορά $T_{an} - T$ αυξάνεται και έτσι η μέση θερμοκρασία του διαλύματος που συμπληρώνει τους πόρους κατά την διάρκεια της ανοδίωσης επίσης αυξάνεται το οποίο ενισχύει την διεύρυνση των πόρων προς τα έξω. Για

αποφλοιωμένες επιφάνειες των φιλιμ το $h_{f,a}$ είναι προσεγγιστικό. Αυτό επίσης ισχύει και για το p_a το οποίο ωστόσο είναι λογικό που οφείλεται στο γεγονός ότι κατά τον προσδιορισμό του $h_{f,a}$ το σχετικό σφάλμα είναι μάλλον μικρό σε σχέση με το πολύ υψηλό $h_{f,a}$. Επιπλέον τα p_a αυτών των φιλιμ είναι μεγαλύτερα από αυτά όλων των άλλων φιλιμ που αναπτύσσονται κανονικά. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι αυτά τα φιλιμ έχουν $m_{ox,mb}$ και $h_{f,a}$ συγκρίσιμα με τα μέγιστα οριακά. Τέτοια φιλιμ έχουν το μεγαλύτερο δυνατό p_a .

Σύγκριση των αποτελεσμάτων δείχνει ότι η όψη του φιλιμ γίνεται πιο σκούρα έως μαύρη καθώς το $h_{f,a}$ (ή το Q) και το p_a αυξάνονται. Η σκουρότερη όψη, που σημαίνει υψηλότερη απορρόφηση του προσπίπτοντος φωτός, προκύπτει από τον συνδυασμό μεγάλου μήκους πόρων, μεγάλου p_a και υψηλού πορώδους του εξωτερικού στρώματος της επιφάνειας του φιλιμ, έτσι ώστε το κλάσμα της αντανάκλαστικής επιφάνειας του φιλιμ μικραίνει ενώ η επιφάνεια γίνεται λιγότερη λεία.

6.6. Διαγράμματα τάσης ανοδικής οξειδωσης ως προς τον χρόνο

Τα διαγράμματα $P_{an} - P_{cath}$ ως προς t ($t > 0$) εμφανίζονται στα Σχ. 17(c), 18(c), 20(c), 21(c) και 23-32(c) σε συνθήκες όπως αυτές των διαγραμμάτων που αφορούν την μεταβολή του j ως προς t στα Σχ. 17(a), 18(a), 20(a), 21(a) και 23-32(a). Για σταθερό $P_{an} - P_{ref}$, η $P_{an} - P_{cath}$ συνήθως μεταβάλλεται με τον t ποιοτικά παρόμοια όπως η j με τον t , αλλά όχι πάντα όπως π.χ. σε $C_a = 0.102$ M. Η διαφορά $(P_{an} - P_{cath}) - (P_{an} - P_{ref})$, που είναι ίση με το άθροισμα καθοδικό δυναμικό + ωμική πτώση τάσης στο διάλυμα, μπορεί να φτάσει ακόμη και 3.7 V στην κορυφή του peak ή στη μέγιστη οριακή επιτρεπτή j . Η μέση $P_{an} - P_{cath}$ κατά την διάρκεια της ανοδίωσης είναι γενικά γύρω στα 25 V η οποία γενικά θεωρείται ότι καθορίζει το παράθυρο τάσης για την επίτευξη της καλύτερης εξαγωγικής οργάνωσης της πορώδους δομής [44,45]. Αν εφαρμοστεί τάση $P_{an} - P_{cath} = 25$ V, ή άλλη, τα αποτελέσματα στις αντίστοιχες συνθήκες θα διαφέρουν από τα αποτελέσματα της εργασίας αυτής επειδή το $P_{an} - P_{ref}$ μεταβάλλεται με τον t και τις συνθήκες. Για δεδομένο μεγάλο t σε ορισμένες συνθήκες το peak δεν θα εμφανίζεται εάν το $P_{an} - P_{ref}$ είναι χαμηλότερο από αυτό που απαιτείται, όπως φάνηκε από τα αποτελέσματα αυτής της εργασίας, και σε άλλες εάν το peak εμφανίζεται αυτό θα πρέπει να διαφέρει ως προς τον t εμφάνισής του, την έντασή του, το σχήμα του κλπ. Για παράδειγμα σε $C_a = 0.51$ M και $T = 25$ °C (που εφαρμόστηκαν επίσης εδώ) και $P_{an} - P_{cath} = 25$ V το peak εμφανίζεται σε μεγαλύτερο $t = 3000$ s, είναι χαμηλότερο και πιο πλατύ [1]. Η εφαρμογή επομένως σταθερής τάσης ανοδικής οξειδωσης $P_{an} - P_{cath}$ μειώνει μερικώς τη μεταβλητότητα της j με τον t και τις συνθήκες σε σχέση με την εφαρμογή σταθερού ανοδικού δυναμικού. Επίσης οι οριακές T πάνω από τις οποίες εμφανίζεται ελαφρό (δηλαδή τύπου νησίδων) και ισχυρό κάψιμο [1] διαφέρουν από αυτές στη μελέτη αυτή.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

7.1. Κριτική της χρήσης σταθερής τάσης ανοδικής οξειδωσης για λεπτομερείς μελέτες της ανάπτυξης των φιλιμ πορώδους ανοδικής αλουμίνας

Κατά την ανοδίωση σε σταθερή j το $P_{an} - P_{ref}$ και η $P_{an} - P_{cath}$ μεταβάλλονται με τον t και τις συνθήκες. Εφαρμογή επομένως σταθερής $P_{an} - P_{cath}$ ή j συνδέονται με μεταβολή του $P_{an} - P_{ref}$ γεγονός που περιπλέκει τουλάχιστον μερικώς την αποκάλυψη των μηχανισμών της ομαλής και ανώμαλης ανάπτυξης των φιλιμ. Αν και η εφαρμογή σταθερής $P_{an} - P_{cath}$ ή j διευκολύνει την ανοδίωση στην πράξη, από μόνη της είναι ανεπαρκής για λεπτομερείς μελέτες. Είναι προτιμότερο να εφαρμόζεται σταθερό $P_{an} - P_{ref}$ ή εάν εφαρμόζεται σταθερή $P_{an} - P_{cath}$ ή j θα πρέπει να καταγράφεται η μεταβολή του $P_{an} - P_{ref}$ με τον t και τις συνθήκες. Επομένως η χρήση ηλεκτροχημικών συστημάτων τριών ηλεκτροδίων (ανοδικό ηλεκτρόδιο εργασίας Al, καθοδικό βοηθητικό ηλεκτρόδιο και ηλεκτρόδιο αναφοράς) είναι απαραίτητη.

Οι μετατοπίσεις των διαγραμμάτων j ως προς t και $P_{an} - P_{cath}$ ως προς t προς τα πάνω ή προς τα κάτω με τη μεταβολή των παραμέτρων C_a , T , $P_{an} - P_{ref}$, sr and l εμφανίζουν σχεδόν πλήρη ομοιότητα μόνο στην περίπτωση του $P_{an} - P_{ref}$. Για τις υπόλοιπες περιπτώσεις εμφανίζονται διαφορές σε ολόκληρα τα διαγράμματα ή μερικά τοπικά. Επίσης οι t των κορυφών των peak των j και $P_{an} - P_{cath}$ δεν συμπίπτουν πάντα επακριβώς. Η αναπαραγωγιμότητα των διαγραμμάτων $P_{an} - P_{cath}$ ως προς t είναι επίσης γενικά κατώτερη από αυτή των διαγραμμάτων j ως προς t υπό τις ίδιες συνθήκες. Η μεταβολή της $P_{an} - P_{cath}$ με τον t και τις παραπάνω παραμέτρους ανοδικής οξειδωσης είναι πιο περίπλοκη από ότι η μεταβολή της j με τον t . Ο μηχανισμός ανάπτυξης των φιλμ πορώδους ανοδικής αλουμίνας στην πραγματικότητα επηρεάζεται από όλες αυτές τις παραμέτρους, τη σύσταση και γεωμετρία του δοκιμίου Al, τη γεωμετρία και άλλες λεπτομέρειες του ηλεκτρολυτικού κελιού, τη πραγματική σύσταση και αγωγιμότητα του λουτρού που επηρεάζεται π.χ. από την διασκόρπιση φυσαλλίδων H_2 που παράγεται στην κάθοδο σε όλο το λουτρό κλπ και γενικά από όλες τις λεπτομέρειες της πειραματικής διαδικασίας της ανοδικής οξειδωσης του Al [1,28]. Η πολυπλοκότητα του μηχανισμού αυτού ενισχύεται περισσότερο όταν εφαρμόζεται π.χ. σταθερή j και κυρίως $P_{an} - P_{cath}$. Όλα αυτά μαζί με το περίπλοκο μοντέλο των εξισώσεων (14) – (24) που διέπει την ανάπτυξη των φιλμ δικαιολογούν την αδυναμία μέχρι σήμερα να προβλεφθούν με ασφάλεια οι συνθήκες ταυτόχρονα ομαλής ανάπτυξης φιλμ και υψηλών j , περισσότερο για σταθερές $P_{an} - P_{cath}$ ή j .

7.2. Ερμηνεία της σύγκλισης των διαγραμμάτων της πυκνότητας ρεύματος ως προς τον χρόνο και της πυκνότητας ρεύματος ως προς το φορτίο σε μεγάλους χρόνους σε συνθήκες εμφάνισης peak

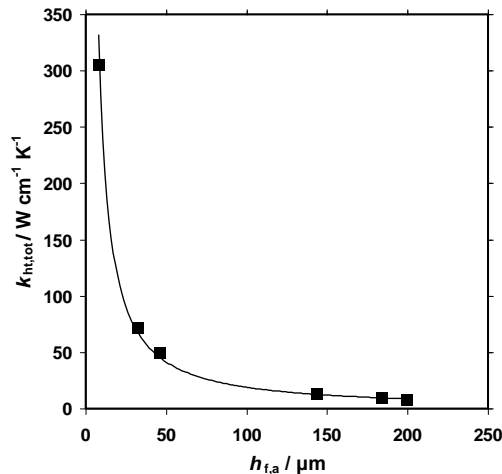
Για $C_a = 0.51$ M, $T = 25$ °C, $P_{an} - P_{ref} = 23$ V, $sr = 800$ rpm, $l = 4.3$ cm και $t = 7200, 9000$ και 10800 s (χρόνοι που αναφέρονται στις ουρές των peak) τα διαγράμματα j ως προς t και j ως προς Q και οι αντίστοιχες τιμές m_{ox} και $h_{f,a}$ φαίνεται ότι σχετίζονται ισχυρά. Η σταδιακή πτώση του j και ο σχηματισμός των ουρών των διαγραμμάτων σε μεγάλους χρόνους έχουν σχέση με την προσέγγιση των m_{ox} και $h_{f,a}$ στις μέγιστες οριακές τιμές τους. Αυτό ενισχύεται και από το γεγονός ότι ενώ η m_{ox} και το $h_{f,a}$ μειώνονται μετά τις μέγιστες οριακές τιμές τους η j τείνει να αυξηθεί. Οι μέγιστες οριακές τιμές των m_{ox} και $h_{f,a}$ εμφανίζονται εξαιτίας της διεύρυνσης των πόρων προς τα έξω έτσι ώστε η μέση διάμετρος των πόρων προσεγγίζει το μέσο εύρος των κυτάρων. Αυτό επίσης συμφωνεί με την αύξηση κατά μέσο όρο του p_a με το t μέχρι την επίτευξη των μέγιστων οριακών τιμών των m_{ox} και $h_{f,a}$ μετά από τις οποίες το p_a παραμένει σχεδόν σταθερό.

Όπως φαίνεται η j ορίζεται από πολλές παραμέτρους μεταξύ των οποίων και ο λόγος $h_{f,a}/p_a$. Το p_a κυμαίνεται από ≈ 0.203 σε μικρά $h_{f,a}$ μέχρι ≈ 0.5 στο μέγιστο οριακό $h_{f,a}$ ενώ το $h_{f,a}$ αυξάνεται από μία τιμή κοντά στο μηδέν (όταν το $t \rightarrow 0$) στη μέγιστη οριακή τιμή του κοντά στα 200 μm . Έτσι ο λόγος $h_{f,a}/p_a$ αυξάνεται από μία τιμή που τείνει στο μηδέν μέχρι μία πολύ υψηλή τιμή. Για παράδειγμα στις παραπάνω συνθήκες και για $t = 600, 2280, 2430, 4500, 7200$ και 9000 s ο λόγος $h_{f,a}/p_a$ γίνεται 38.9, 138.8, 187.0, 377.1, 404.5 και 404.3 μm που επιβεβαιώνει τα παραπάνω. Σε $t = 7200$ s ελήφθηκε υπόψη ο μέσος όρος των τριών διαθέσιμων τιμών του λόγου $h_{f,a}/p_a$ ως πιο αντιπροσωπευτικός. Ανεξάρτητα από τις τιμές των παραμέτρων $\hat{u}_{i,pfs}$, η R_{pfs} που περιέχει το λόγο $h_{f,a}/p_a$ αυξάνεται έτσι σημαντικά με τον t ή το $h_{f,a}$ και έτσι αυξάνεται αναλόγως και η παράμετρος $R_{pfs} + R_{attl} + R_{bs}$. Η πτώση τάσης στους πόρους του φιλμ είναι αμελητέα σε μικρούς t ή μικρά $h_{f,a}$ αλλά γίνεται αισθητή συγκρινόμενη με την ΔP ή το $P_{an} - P_{ref}$ σε μεγάλους t ή μεγάλα $h_{f,a}$ και, ανεξάρτητα από την επίδραση άλλων παραμέτρων, τείνει σε μια οριακή τιμή. Παρόμοια η ΔP , ανεξάρτητα από την επίδραση άλλων παραμέτρων, κατ' αυτόν τον τρόπο μειώνεται μέχρι την απόκτηση μιας οριακής τιμής. Στις εφαρμοσθείσες συνθήκες και για $t = 7200$ s καθώς ο λόγος $h_{f,a}/p_a$ προσεγγίζει τη μέγιστη οριακή τιμή του οι j των διαγραμμάτων σε μεγάλους χρόνους

τυχαίνει να βρίσκεται σε μια περιοχή στενού εύρους 29–36 mA cm⁻² και έτσι φαίνεται ότι οι ουρές των διαγραμμάτων μετά τα peak συγκλίνουν.

7.3. Ερμηνεία της εμφάνισης peak (μεγίστου) στα διαγράμματα πυκνότητας ρεύματος ως προς τον χρόνο και και της μεταβολής του αντίστοιχου πάχους του φιλμ με τις συνθήκες

Λίγο μετά την έναρξη του σταδίου ειωνεί-σταθερής κατάστασης ανάπτυξης του φιλμ παρατηρείται μικρή πτώση του j που φαίνεται να οφείλεται σε διάφορους λόγους. Μεταξύ των λόγων αυτών εύκολα κατανοητοί είναι μεταξύ άλλων η πάχυνση κατά μέσο όρο του στρώματος φράγματος κατά τη σταδιακή συγχώνευση ορισμένων κυττάρων/πόρων [30,46], η αύξηση του μήκους των πόρων ή του $h_{f,a}$ και της R_{pfs} (άρα και της παραμέτρου $R_{pfs} + R_{attl} + R_{bs}$), πιθανή αύξηση του δυναμικού διάχυσης $\hat{E}_{diff,pfs}h + \hat{E}_{diff,attl}h_{attl}$, ανακατανομή της τοπικής j κατά μήκος της S_g για μη ομοιόμορφη ανάπτυξη του φιλμ κλπ. Αλλά όπως φαίνεται από τα παραπάνω, αυτή η μείωση οφείλεται κυρίως στην σημαντική αύξηση με τον t του λόγου $h_{f,s}/p_a$ και της R_{pfs} . Το ακριβές πάχος της προσαρμοσμένης στοιβάδας ηλεκτρολύτη πάνω στα ηλεκτρόδια Al h_{attl} είναι άγνωστο ενώ η εμφάνιση όλων των peak παρατηρήθηκε για ισχυρή ανάδευση με ταχύτητα $sr = 800$ rpm όπου εύλογα μπορεί να γίνει αποδεκτό ότι το h_{attl} είναι μικρό και μπορεί να τείνει στο μηδέν. Συνεπώς για μια πρώτη εκτίμηση της μεταβολής του ολικού συντελεστή μεταφοράς θερμότητας από την περιοχή του στρώματος φράγματος προς το αναδεδυμένο λουτρό $k_{ht,tot}$ με τον t (ή το $h_{f,a}$) μπορεί να ληφθεί $h_{attl} \approx 0$ το οποίο δεν επηρεάζει τα εξαγόμενα αποτελέσματα. Από τις τιμές των $k_{ht,ox} = 0.30145$ J mol⁻¹ K⁻¹ και $k_{ht,pfs} = 0.0065$ J mol⁻¹ K⁻¹ [1] και των $h_{f,a}$ και p_a σε $C_a = 0.51$ M, $T = 25$ °C, $P_{an} - P_{ref} = 23$ V, $sr = 800$ rpm, $l = 4.3$ cm και $t = 600, 2280, 2430, 4500, 7200$ και 9000 s κατασκευάστηκε το διάγραμμα $k_{ht,tot}$ vs. $h_{f,a}$ στο οποίο προσαρμόζεται καλύτερα υπερβολική συνάρτηση. Ο $k_{ht,tot}$ είναι πολύ υψηλός σε μικρά $h_{f,a}$ αλλά πέφτει γρήγορα με το $h_{f,a}$ ενώ μετά μεώνεται με μειούμενο ρυθμό έτσι ώστε σε μεγάλα $h_{f,a}$ αυτός μειώνεται σχετικά ελαφρά με τον t .



Σχήμα 36. Μεταβολή του ολικού συντελεστή μεταφοράς θερμότητας από την περιοχή του στρώματος φράγματος προς το αναδεδυμένο λουτρό ως συνάρτηση του μέσου πάχους του φιλμ. Γίνεται η παραδοχή ότι $h_{attl} \approx 0$.

Έτσι η διαφορά $T_{an} - T$ είναι αμελητέα σε μικρά $h_{f,a}$ αλλά σταδιακά αυξάνεται. Όταν όμως ο $k_{ht,tot}$ γίνεται αρκετά μικρός σε μεγαλύτερα $h_{f,a}$ η $T_{an} - T$ γίνεται αισθητή. Η άνοδος της T_{an} αυξάνει την j και με τη σειρά της η αύξηση της j προκαλεί άνοδο της T_{an} , έτσι μετά το ελαφρύ ελάχιστο της j στο πλατό της ειωνεί-σταθερής κατάστασης η αύξηση των j και T_{an} λαμβάνει χώρα αυτοκαταλυτικά. Έτσι προκύπτει ταχεία άνοδος της j οπότε και εμφανίζεται το αριστερό πόδι του peak. Αλλά ταυτόχρονα αυξάνεται έντονα η παράμετρος $h_{f,a}/p_a$ και επομένως η R_{pfs} που σημαίνει ότι μειώνεται η ΔP στο στρώμα φράγματος και επομένως και η

j . Το peak της j εμφανίζεται ως αποτέλεσμα των αντίθετων επιδράσεων στην j της αυξανόμενης T_{an} μέχρι γύρω από κορυφή του peak και της συνεχούς μείωσης της ΔP . Ανεξάρτητα από οποιαδήποτε πιθανή ελαφρά μεταβολή του πάχους του στρώματος φράγματος $(D_c - D_b)/2$ η μείωση της ΔP μειώνει την ένταση του πεδίου στο στρώμα φράγματος E_b . Μετά την κορυφή του peak εξαιτίας της πτώσης κυρίως της j η T_{an} μειώνεται παρά το γεγονός ότι ο $k_{ht,tot}$ μειώνεται παραπέρα. Άλλες παράμετροι όπως οι $A_2, A_3, W_2', W_3', h_{attl}$ κλπ, οι οποίες μπορεί να μεταβάλλονται με τον t , μπορεί επίσης να επηρεάσουν τις j και T_{an} . Αλλά το peak της j οφείλεται κυρίως στην επίδραση των T_{an} και ΔP (ή E_{bl}) στην j , που με την σειρά τους επηρεάζονται από την μεταβολή με το t ή το $h_{f,a}$ των παραμέτρων $k_{ht,tot}$ και $h_{f,a}/p_a$.

Όταν εμφανίζεται peak της j μπορεί εύλογα να γίνει αποδεκτό ότι η μέση j μέχρι την j_{max} δεν διαφέρει αισθητά από την j_a . Τότε ο $m_{an,a}$ που προσδιορίστηκε για ομαλή ανάπτυξη των φιλμ μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να υπολογιστεί κατά προσέγγιση το $h_{f,a}$ στη κορυφή του peak $h_{f,a}(j_{max})$, Πίνακες 11-15. Οι τιμές των παραμέτρων $h_{f,a}(j_{max})$, $t(j_{max})$ και $Q(j_{max})$ πέφτουν και η j_{max} ανεβαίνει με την αύξηση κάθε μιας από τις παραμέτρους ανοδικής οξείδωσης C_a, T και $P_{an} - P_{ref}$. Η άνοδος της j_{max} και η πτώση του $t(j_{max})$ σημαίνει αύξηση της μέσης τιμής της j μέχρι την κορυφή του peak. Το $h_{f,a}(j_{max})$ έτσι μειώνεται όσο αυξάνεται η μέση j μέχρι την κορυφή του peak. Παρόμοια συμπεριφορά αναμένεται με την πτώση της sr όταν εμφανίζεται peak. Το $h_{f,a}(j_{max})$ είναι χαμηλότερο στο ενδιάμεσο l όπου ο μέσος $t(j_{max})$ και το μέσο $Q(j_{max})$ έχουν μικρότερες τιμές και η μέση j_{max} είναι μεγαλύτερη. Ως εκ τούτου το $h_{f,a}(j_{max})$ μειώνεται καθώς η μέση j ή γενικά η j μέχρι την κορυφή του peak αυξάνεται. Το $h_{f,a}(j_{max})$ είναι σχετικά υψηλό, $\approx 42 - 84 \mu m$. Η πτώση του $h_{f,a}(j_{max})$ με την αύξηση των C_a, T και $P_{an} - P_{ref}$, και όπως αναμένεται με την μείωση της sr , συνοδεύεται με άνοδο των j, j_{max} και j_a . Άνοδος των j, j_{max} και j_a σημαίνει επίσης μεγαλύτερη διαφορά $T_{an} - T$. Η υψηλότερη T_{an} προέρχεται από την υψηλότερη j και έτσι ταχύτερη πτώση του $k_{ht,tot}$ με τον t ή το $h_{f,a}$. Επομένως η T_{an} αναμένεται να γίνει υψηλότερη γύρω από την κορυφή του peak, γεγονός που συμφωνεί με την αποσταθεροποίηση της επιβαλλόμενης T γύρω από το peak κατά $\approx 0.5-2.5$ °C. Όλες οι χαρακτηριστικές παράμετροι της κορυφής του peak και άλλες λεπτομέρειες των peak όπως η ταχύτερη άνοδος του j στο αριστερό πόδι από την πτώση του στο δεξί, η μετατόπιση του peak αριστερά με παράλληλη αύξηση της οξύτητάς του και της έντασής του j_{max} κλπ, δικαιολογούνται κυρίως από (i) την αύξηση της παραμέτρου $h_{f,a}/p_a$ και επομένως των παραμέτρων R_{pfs} και $R_{pfs} + R_{attl} + R_{bs}$, (ii) μείωση της ΔP (ή της E_{bl}) και (iii) πτώση του $k_{ht,tot}$ με τον t ή το $h_{f,a}$. Υποθέτοντας ότι γύρω από την κορυφή του peak οι παράμετροι A_2, A_3, W_2' και W_3' παραμένουν αμετάβλητες, τότε οι παράμετροι j, t και Q στην κορυφή του peak καθορίζονται από τη σχέση

$$(\partial j / \partial T_{an})(dT_{an} / dt) + (\partial j / \partial E_b)(dE_b / dt) = 0 \text{ και } (\partial j / \partial T_{an})(dT_{an} / dQ) + (\partial j / \partial E_b)(dE_b / dQ) = 0 \quad (28)$$

Η συνολική συμπεριφορά της ανοδικής οξείδωσης του Al και η ανάπτυξη των φιλμ πορώδους ανοδικής αλουμίνιας έτσι περιγράφεται από το μοντέλο που προσδιορίζεται από τις εξισώσεις (14) - (28). Η επίλυσή του θα μπορούσε να βοηθηθεί από αριθμητικά προγράμματα λύσης που εφαρμόστηκαν π.χ. προηγουμένως [47,48] αλλά προς το παρόν δεν είναι εφικτή καθώς επίσης δεν περιλαμβάνεται στους σκοπούς της παρούσας εργασίας.

7.4. Νέες μέθοδοι για την ομαλή ανάπτυξη των φιλμ σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος, και επομένως ταχύτητες ανάπτυξης, και την επίτευξη μεγάλων παχών φιλμ

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η ανοδίσωση σε $t > 7200$ s παράγει πολύ παχιά φιλμ με $h_{f,a}$ μέχρι το μέγιστο οριακό. Ωστόσο σε τέτοια φιλμ μπορεί να συμβεί αποφλοίσωση (απολέπιση) της επιφάνειας. Όταν κάθε διαφορετική παράμετρος C_a, T ή $P_{an} - P_{ref}$ βρίσκεται κάτω από το όριο εμφάνισης ελαφριού (τύπου νησίδων) καψίματος, ή η sr είναι πάνω από το αντίστοιχο όριο, η ανάπτυξη του φιλμ είναι ταυτόχρονα ομαλή. Πάνω από αυτό το όριο (κάτω από αυτό για την sr) και μέσα σε ένα στενό εύρος μέχρι ένα άλλο όριο το ελαφρύ κάψιμο μετατρέπεται

σε ισχυρό και πέρα από το τελευταίο όριο το κάψιμο γίνεται ισχυρό καταστρεπτικό [1,28]. Για δεδομένο μεγάλο t μπορεί να οριστεί μία περιοχή της κάθε παραμέτρου ανοδικής οξειδωσης μέσα στην οποία η ειωνεί-σταθερή κατάσταση μετασχηματίζεται από σχεδόν οριζόντιο πλατό, όπου η j είναι χαμηλή, σε αυτήν που παρατηρείται μέχρι το όριο όπου πρωτοεμφανίζεται το ελαφρύ κάψιμο. Πριν και μετά το peak η j αυξάνει μέτρια αλλά γύρω από το peak η j καθώς η j_a αυξάνονται ισχυρά. Μέσα σε αυτή την περιοχή της κάθε παραμέτρου μαζί με την κανονική ανάπτυξη των φιλμ είναι επίσης εφικτές υψηλές j_a , μέσες ταχύτητες αύξησης των $h_{f,a}$ και μεγάλα $h_{f,a}$.

Με κατάλληλη μεταβολή του $P_{an} - P_{ref}$ όταν η j κινείται πάνω στην καμπύλη του peak μπορούν να προκύψουν ακόμα υψηλότερες j μαζί με την ομαλή ανάπτυξη του φιλμ. Γενικά οι j που συναντώνται κατά μήκος του peak καθώς και αυτές που είναι μεγαλύτερες απ' αυτές εάν εμφανιστούν στο δεύτερο μεταβατικό στάδιο προκαλούν αναπόφευκτα κάψιμο κυρίως καταστρεπτικό [28]. Άλλες μέθοδοι ανοδικής οξειδωσης, που βασίζονται στα αποτελέσματα αυτής της εργασίας, μπορούν να βρεθούν που αποδίδουν ομαλή ανάπτυξη των φιλμ και μεγάλες j , μεγάλα $h_{f,a}$ και μεγάλες ταχύτητες αύξησης των h_f . Όλα αυτά αποκτούν ιδιαίτερη σημασία για την σκληρή ανοδίωση [49,50,51] καθώς επίσης και για τη σημερινή ανάπτυξη της τεχνολογίας που χρησιμοποιεί τα φιλμ πορώδους ανοδικής αλουμίνας σε άλλους τομείς [43,44,52,53,54,55,56].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Al ανοδιώθηκε σε ηλεκτρολύτη H_2SO_4 και σε συνθήκες $C_a = 0.102-0.612M$, $T = 17.5-35\text{ }^\circ C$, $P_{an} - P_{ref} = 20-24\text{ V}$, $sr = 200-800\text{ rpm}$, $l = 2.3-6.3\text{ cm}$ και t μέχρι 180 min. Πάρθηκαν χρονοαμπερομετρικά διαγράμματα και προσδιορίστηκαν διάφορες παράμετροι όπως οι Q , j_a , $m_{ox,mb}$, $h_{f,a}$, $t_{an,a}$, p_a , j_{max} , $t(j_{max})$, $Q(j_{max})$ και $h_{f,a}(j_{max})$ και επιβεβαιώθηκε η ομαλή ή ανώμαλη ανάπτυξη των φιλμ. Τα κυριότερα συμπεράσματα που προκύπτουν από τα αποτελέσματα της εργασίας αυτής είναι τα εξής:

1. Με αύξηση της κάθε παραμέτρου ανοδικής οξειδωσης C_a , T και $P_{an} - P_{ref}$ η ανάπτυξη των παραγόμενων φιλμ πορώδους ανοδικής αλουμίνας είναι κανονική μέχρι κάποιο όριο της.
2. Για δεδομένο t , π.χ. 120 min, ξεκινώντας από μια τιμή της παραμέτρου μακριά από το όριο αυτό και με αύξησή της μέχρι το όριο αυτό, το διάγραμμα j ως προς t μετακινείται αριστερά και πάνω. Η j στην ειωνεί-σταθερή κατάσταση αρχικά εμφανίζει ένα πλατό όπου η j μειώνεται ανεπαίσθητα με τον t , κατόπιν εμφανίζεται ένα ελαφρό ελάχιστο και κατόπιν το πλατό συρρικνώνεται και παραλλήλως ακολουθείται από έντονο peak που μετατοπίζεται αριστερά, οξύνεται και αυξάνεται καθ' ύψος ενώ το $h_{f,a}$ που αντιστοιχεί στην κορυφή του peak μειώνεται. Η j στο πλατό πριν το peak αυξάνει σχετικά ελαφριά ενώ η j στην κορυφή του peak και η j_a αυξάνονται ισχυρά. Σε μεγάλους χρόνους οι ουρές των διαγραμμάτων που εμφανίζουν peak πάντα συγκλίνουν στην περιοχή $\approx 29-36\text{ mA cm}^{-2}$. Σε τέτοιους μεγάλους χρόνους το $h_{f,a}$ προσεγγίζει το μέγιστο οριακό πάχος και σε μεγαλύτερους χρόνους, π.χ. μέχρι και πάνω από 180 min, η εξωτερική επιφάνεια των φιλμ αποφλοιώνεται (απολεπίζεται) και έτσι το φιλμ λεπταίνει. Ο σχηματισμός του peak εξηγείται κυρίως από την εξάρτηση της πυκνότητας ρεύματος από τις παραμέτρους T_{an} και ΔP (or E_b) που με την σειρά τους εξαρτώνται από την παράμετρο $h_{f,a}/p_a$ και επομένως από την R_{pfs} και την $R_{pfs} + R_{attl} + R_{bs}$ που αυξάνονται με τον t ή το $h_{f,a}$ και από τον $k_{ht,tot}$ που μειώνεται με τον t ή το $h_{f,a}$. Η σύγκλιση των διαγραμμάτων j ως προς t σε μεγάλους χρόνους εξηγείται κυρίως από την αύξηση της παραμέτρου $h_{f,a}/p_a$ με τον t μέχρι μία οριακή τιμή της.
3. Πάνω από τα παραπάνω όρια των παραμέτρων ανοδικής οξειδωσης αλλά κοντά σ' αυτά εμφανίζεται ελαφρύ κάψιμο, που χαρακτηρίζεται από ένα ευδιάκριτο χαμηλό μέγιστο της j στο όριο του δεύτερου μεταβατικού σταδίου και του σταδίου της ειωνεί-σταθερής κατάστασης ανάπτυξης του φιλμ. Σε στενό εύρος των παραμέτρων το κάψιμο γίνεται ισχυρό και χαρακτηρίζεται από σιγμοειδές χρονοαμπερομετρικό διάγραμμα με σημείο καμψής

κοντά στο όριο των δύο σταδίων, με αποκλίσεις των μετρήσεων γύρω από αυτό το σημείο, και ακολουθεί απότομη αύξηση της j . Κατόπιν το κάψιμο μετεξελίσσεται σε καταστρεπτικό που χαρακτηρίζεται από μετατόπιση του σημείου καμπής προς το εσωτερικό του δεύτερου μεταβατικού σταδίου ενώ σταδιακά το σημείο καμπής εξαφανίζεται και ακολουθεί απότομη αύξηση της j σαν χιονοστιβάδα.

4. Η πτώση της sr μετατοπίζει αισθητά το διάγραμμα j ως προς t και το peak αριστερά και πάνω γεγονός που αποδίδεται κυρίως στην ταυτόχρονη άνοδο της $T_{an} - T$, ενώ η ανάπτυξη του φιλμ είναι κανονική μέχρι και $sr = 200$ rpm. Επομένως το παραπάνω όριο μεταξύ της ομαλής ανάπτυξης των φιλμ και της ανώμαλης με εμφάνιση ελαφρού καψίματος είναι < 200 rpm. Έτσι υπό ορισμένες συνθήκες μέσες sr ευνοούν υψηλές ταχύτητες ομαλής ανάπτυξης των φιλμ. Σε αντίθεση με ότι πιστευόταν μέχρι σήμερα, η υψηλή αποτελεσματικότητα της ανάδευσης δεν αποτελεί προϋπόθεση για την ομαλή ανάπτυξη φιλμ ή για την αποφυγή καψίματος. Κατάλληλη ενδιάμεση ή χαμηλή sr μπορεί να ευνοήσει ομαλή ανάπτυξη των φιλμ καθώς και υψηλές j και επομένως υψηλές ταχύτητες ανάπτυξης των φιλμ. Ωστόσο χαμηλότερες sr ευνοούν νωρίτερη προσέγγιση του πάχους του φιλμ στο μέγιστο οριακό και χαμηλότερες τιμές του τελευταίου.

5. Η j στο πλατό πριν από το peak και στις ουρές των διαγραμμάτων σε μεγάλους χρόνους μετά από το peak μεταβάλλονται ανεπαίσθητα με τη απόσταση l αλλά η j_{max} στην κορυφή του peak εμφανίζει ένα ευρύ μέγιστο σε ενδιάμεσο l που αποδίδεται κυρίως στη συνδυασμένη μείωση της αποτελεσματικότητας ανάδευσης γύρω από την άνοδο καθώς αυτή μετατοπίζεται προς τα πάνω και της αύξησης της συγκέντρωσης του H_2 διασκορπισμένου με τη μορφή φυσαλίδων στο λουτρό επίσης προς τα πάνω.

6. Στην ειωνεί-σταθερή κατάσταση λαμβάνονται υψηλές j καθώς και μέσες j ενώ παράλληλα η ανάπτυξη των φιλμ είναι κανονική. Τέτοιες j αν συναντηθούν στο δεύτερο μεταβατικό είναι απαγορευτικές για την κανονική ανάπτυξη των φιλμ. Επίσης επιτυγχάνονται μεγάλα $h_{f,a}$ και μεγάλες ταχύτητες ανάπτυξης των φιλμ που ορισμένες φορές υπερβαίνουν το $1.5 \mu\text{m min}^{-1}$. Οι ταχύτητες αυτές είναι πολύ μεγαλύτερες γύρω από τα peak. Παράγονται φιλμ μέχρι πάχος $\approx 200 \mu\text{m}$ και $p_a \approx 0.2-0.5$ τα οποία μπορούν να βρουν πολλές εφαρμογές βιομηχανικές, περιβαλλοντικές, νανοτεχνολογικές κλπ. Τέτοια φιλμ με μεγάλο πάχος αποκτούν σκούρα έως μαύρη όψη εξαιτίας κυρίως των πόρων μεγάλου μήκους και του υψηλού πορώδους των φιλμ.

7. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι μπορεί τελικά να προσδιοριστεί ένα αξιόπιστο παράθυρο συνθηκών κανονικής ανάπτυξης των φιλμ με υψηλές ταχύτητες. Μπορούν να επιτευχθούν j μεγαλύτερες ακόμα και από τις j_{max} στη κορυφή των peak π.χ. με εφαρμογή υψηλότερων $P_{an} - P_{ref}$ (ποτενσιοστατική ανοδική οξειδωση) ή j (γαλβανοστατική ανοδική οξειδωση) καθώς διατρέχονται οι καμπύλες των peak. Μπορούν έτσι να προβλεφθούν καινούριες μέθοδοι κανονικής ανάπτυξης των φιλμ πορώδους ανοδικής αλουμίνας και μάλιστα με υψηλές ταχύτητες ανάπτυξής τους. Αυτές οι μέθοδοι και οι σχετικές συνθήκες αποκτούν ιδιαίτερη σημασία για την σκληρή ανοδίωση του Al, τις ποικίλες παραδοσιακές βιομηχανικές και άλλες εφαρμογές τους καθώς και για την σημερινή ανάπτυξη της νανοεπιστήμης/ νανοτεχνολογίας όπου τα φιλμ πορώδους ανοδικής αλουμίνας βρίσκουν πολλές εφαρμογές.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Patermarakis G., Kapiris G., *J. Solid State Electrochem.* **17**, 1133 (2013).
- [2] Patermarakis G., Diakonikolaou J., *J. Solid State Electrochem.* **16**, 2921 (2012).
- [3] Roberge P.R., *Handbook of Corrosion Engineering*, p.584-602, McGraw-Hill Publications, USA, 2000.
- [4] <http://en.wikipedia.org/wiki/aluminiumoxide>
- [5] Μουμτζή Ι.Α., Σάζου Δ.Π., *Ηλεκτροχημεία*, Β' Έκδοση, Θεσσαλονίκη, 1994.
- [6] Hoar T.P., *The anodic behavior of metals in Modern aspects of Electrochemistry*, J.O.M.

- Bocris, London, 1954.
- [7] Σκουλικίδης Θ.Ν., Φυσικοχημεία ΙΙ, 1β, Ε΄ Έκδοση, Αθήνα, 1984.
- [8] Κουλουμπή Ν., Ηλεκτροχημεία, Εκδόσεις Συμεών, Αθήνα, 2002.
- [9] Sheir L.L., Corrosion, Volume 1 & 2, 2nd Edition, Newnes – Butterworths, London, 1976.
- [10] Kimpall, *Journal of Chemical Physics*, **8**, 199 (1948).
- [11] Hoar T.P., CITCE III, Manfred, Milan, 1951.
- [12] <http://electrochem.cwru.edu>
- [13] Μπατής Γ., Τεχνική Ηλεκτροχημικών Βιομηχανιών, σελ. 53-68, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, 1992.
- [14] Young. L., Anodic Oxide Films, Academic Press, London, 1961.
- [15] Diggle J., Downie T., Goulding G., *Chemical Reviews*, **69**, 365 (1969).
- [16] Thomson G.E., Furneaux R.C., Wood G.C., *Corrosion Science*, **18**, 481 (1978).
- [17] Parkhutik V. P., *Corrosion Science*, **26**, 295 (1986).
- [18] Keller F., Hunter S., Robinson D.L., *Journal of Electrochemical Society*, **100**, 411 (1953).
- [19] Skoulikidis Th., Patermarakis G., *Aluminium*, **65**, 185 (1989).
- [20] Patermarakis G., Moussoutzanis K., *Journal of Electrochemical Society*, **142**, 737 (1995).
- [21] Patermarakis G., Moussoutzanis K., Nikolopoulos N., *Journal of Solid State Electrochemistry*, **3**, 193 (1999).
- [22] Patermarakis G., Moussoutzanis K., Chandrinos J., *Journal of Solid State Electrochemistry*, **6**, 39 (2001).
- [23] Patermarakis G., Papandreadis N., *Electrochimica Acta*, **38**, 1413 (1993).
- [24] Patermarakis G., Papandreadis N., *Electrochimica Acta*, **38**, 2351 (1993).
- [25] Patermarakis G., Tzouvelekis D., *Electrochimica Acta*, **39**, 2419 (1994).
- [26] Patermarakis G., Masavetas K., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **588**, 179 (2006).
- [27] Patermarakis G., Moussoutzanis K., *Electrochimica Acta*, **40**, 699 (1995).
- [28] Patermarakis G., *J. Electroanal. Chem.* **730**, 69 (2014).
- [29] Γ. Διακονικολάου, Ανοδική Οξειδωση του Αλουμινίου, Διπλωματική εργασία, ΕΜΠ, 2010.
- [30] Patermarakis G., Moussoutzanis K., *J. Electroanal. Chem.* **659**, 176 (2011).
- [31] Patermarakis G., Karayianni Ch., Masavetas K., Chandrinos J., *J. Solid State Electrochem.* **13**, 1831 (2009).
- [32] Patermarakis G., *J. Electroanal. Chem.* **635**, 39 (2009).
- [33] Patermarakis G., Moussoutzanis K., *Electrochim. Acta* **54**, 2434 (2009).
- [34] Yang R., Jiang L., Zhu X., Song Y., Yu D., Han A., *RSC Adv.* **2(32)**, 12474 (2012).
- [35] Belca I., Kasalica B., Zekovic L.J., Jovanic B., Vasilic R., *Electrochim. Acta* **45**, 993 (1999).
- [36] Zhu X., Song Y., Yu D., Zhang C., Yao W., *Electrochem. Commun.* **29**, 71 (2013).
- [37] Tu G.C., Chen I.T., Shimizu K., *J. Japan Inst. Light Metals* **40(5)**, 382 (1990).
- [38] Aerts T., De Graeve I., Terryn H., *Electrochim. Acta* **54(2)**, 270 (2008).
- [39] Salerno M., Patra N., Losso R., Cingolani R., *Mater. Lett.* **63(21)**, 1826 (2009).
- [40] Patermarakis G., Chandrinos J., Masavetas K., *J. Solid State Electrochem.* **11**, 1191 (2007).
- [41] Aerts T., De Graeve I., Terryn H., *Surf. & Coat. Technol.* **204(16-17)**, 2754 (2010).
- [42] Patermarakis G., Lenas P., Karavassilis Ch., Papayiannis G., *Electrochim. Acta* **36**, 709 (1991).
- [43] Nielsch K., Choi J., Schwirn K., Wehrspoh R.B., Gösele U., *Nano Letters* **2(7)**, 677

- (2002).
- [44] Li A.P., Müller F., Birner A., Nielsch K., Gösele U., *J. Appl. Phys.* **84**(11), 6023 (1997).
- [45] Masuda H., Hasegawa F., Ono S., *J. Electrochem. Soc.* **144**, L127 (1997).
- [46] Zahariev A., Kanazirski I., Girginov A., *Inorg. Chim. Acta* **361**(6), 1789 (2008).
- [47] Cheng C., Ngan A.H.W., *Electrochim. Acta* **56**, 9998 (2011).
- [48] Deng Z.X., Lin X.Q., Tong Z.H., *Chin. J. Chem.* **22**, 719 (2004).
- [49] Sheasby P.G., Pinner R., *The Surface Treatment and Finishing of Aluminium and Its Alloys*, sixth ed., ASM International & Finishing Publications Ltd, USA-UK, 2001.
- [50] Brace A.W., *Anodic Coating Defects*, Technicopy Books, Stonehouse, Glos. England, 1992.
- [51] Brace A.W., *The Technology of Anodizing Aluminium*, Interall S.r.l, Modelna, Italy, 2000.
- [52] Jessensky O., Müller F., Gösele U., *Appl. Phys. Lett.* **72**(10), 1173 (1998).
- [53] Zhang L., Cho H.S., Li F., Metzger R.M., Doyle W.D., *J. Mater. Sci. Lett.* **17**, 291 (1998).
- [54] Jessensky O., Müller F., Gösele U., *J. Electrochem. Soc.* **145**, 3735 (1998).
- [55] Li A.P., Müller F., Gösele U., *Electrochem. Solid State Lett.* **3**(3), 131 (2000).
- [56] Napolskii K.S., Roslyakov I.V., Eliseev A.A., Petukhov A.V., Byelov D.V., Grigiryeva N.A., Bouwman W.G., Lukashin A.V., Kvashnina K.O., Chumacov A.P., Grigoryev S.V., *Appl. Crystallogr.* **43**, 531 (2010).