Relazione sull'attività svolta da Marco Musiani,
Istituto per l'Energetica e le Interfasi, Consiglio Nazionale delle Ricerche, 35127 Padova,
durante un soggiorno – dal 2 al 22 maggio 2011 – presso il
Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques, UPR 15 du CNRS, Université Pierre et Marie Curie, 75252, Paris cedex 05, France,
nel quadro del programma Short Term Mobility

Un importante risultato ottenuto recentemente attraverso la collaborazione fra IENI CNR e LISE CNRS, con la partecipazione della Florida University, Gainesville, è stato lo sviluppo di un modello matematico capace di rendere conto del comportamento *Constant Phase Element* (CPE) osservato nell'impedenza di numerosi materiali in film sottile [1]. Tale comportamento è stato attribuito ad una distribuzione delle proprietà fisiche dei film lungo il loro spessore, ossia nella direzione perpendicolare alla superficie elettrodica.

Un film con proprietà distribuite può essere descritto da una serie di elementi di Voigt (connessioni in parallelo di una resistenza R ed una capacità C), come mostrato in Fig. 1 [1]. Ciascun elemento RC rappresenta uno strato del film e l'impedenza complessiva è la somma delle impedenze dei singoli strati.

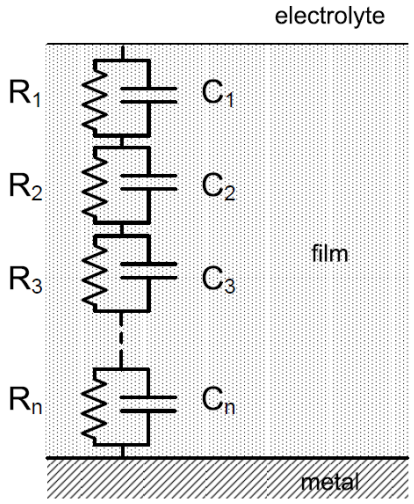

Fig. 1. Distribuzione di elementi RC che corrisponde all'impedenza di un film.

Nel modello di Hirschorn et al. [1], si è assunto che la costante dielettrica del film, ε, sia indipendente dalla posizione x, mentre la resistività varia lungo lo spessore del film δ secondo una legge di potenza

$$\frac{\rho}{\rho_\delta} = \left[\frac{\rho_\delta}{\rho_0} + \left(1 - \frac{\rho_\delta}{\rho_0} \right) \xi^\gamma \right]^{-1} \qquad (1)$$

dove ρ_0 e ρ_δ sono i valori limite della resistività, $\xi = x/\delta$ è una coordinata adimensionale e γ è un parametro che indica quanto rapidamente la resistività varia con x. Con queste assunzioni, l'impedenza del film è data da:

$$Z_f(\omega) = \delta \int_0^1 \frac{1}{\rho_0^{-1} + j\omega\varepsilon\varepsilon_0 + (\rho_\delta^{-1} - \rho_0^{-1})\xi^\gamma} d\xi \qquad (2)$$

Una soluzione analitica dell' Eq. (2) è possibile per frequenze inferiori a $f_\delta = \frac{1}{2\pi\rho_\delta \varepsilon\varepsilon_0}$. Essa può essere scritta

$$Z_f(\omega) = g\frac{\delta\rho_\delta^{1/\gamma}}{(\rho_0^{-1} + j\omega\varepsilon\varepsilon_0)^{(\gamma-1)/\gamma}} \qquad (3)$$

dove g è un numero reale, funzione di γ, di valore vicino ad 1, che può essere ottenuto dalla soluzione numerica dell'Eq. (3) per frequenza tendente a zero

$$g = \frac{Z_f(0)}{\rho_0^{(\gamma-1)/\gamma}\rho_\delta^{1/\gamma}\delta} \qquad (4)$$

Le parti reale ed immaginaria dell'impedenza ottenute integrando numericamente l'Eq. (2) sono mostrate nelle figure 2a e 2b (punti), rispettivamente, insieme alle curve calcolate secondo l' Eq. (3) e l'Eq. (4).

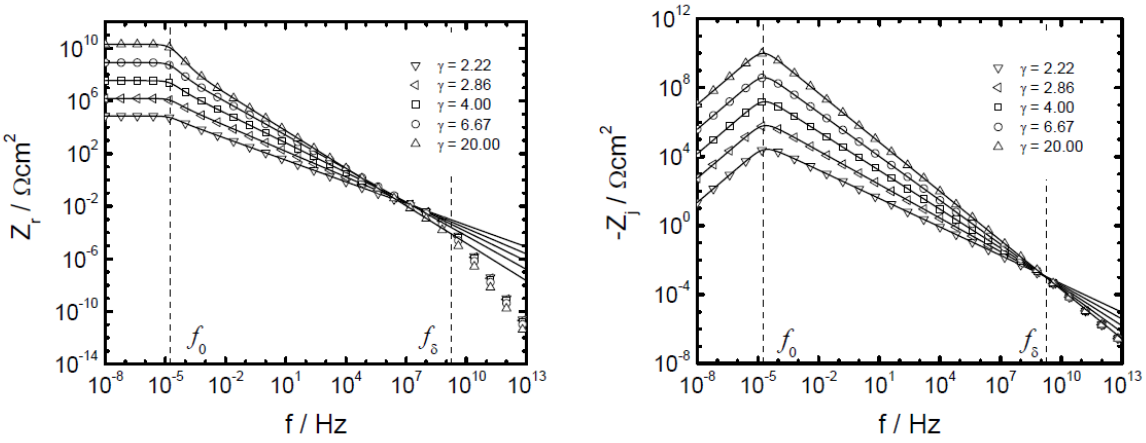

Fig. 2. Confronto del responso d'impedenza calcolato integrando numericamente (punti) ed analiticamente (linee) l' Eq. (2); $\rho_0 = 1\times10^{16}\ \Omega$ cm, $\rho_\delta = 100\ \Omega$ cm, $\varepsilon = 10$ e γ come parametro.

Le frequenze caratteristiche riportate in Fig. 2 sono date da

$$f_0 = \frac{1}{2\pi\rho_0\varepsilon\varepsilon_0} \qquad (5)$$

e

$$f_\delta = \frac{1}{2\pi\rho_\delta\varepsilon\varepsilon_0} \qquad (6)$$

I risultati presentati Fig. 2 mostrano accordo fra l'espressione analitica e la soluzione numerica per $f < f_\delta$. Al di sopra di questa frequenza i due calcoli divergono: il calcolo numerico mostra un comportamento capacitivo, quello analitico corrisponde ad un CPE. Nel campo di frequenze $f_0 < f < f_\delta$, l'impedenza ha la forma di un CPE

$$Z_f(\omega) = g\frac{\delta\rho_\delta^{1/\gamma}}{(j\omega\varepsilon\varepsilon_0)^{(\gamma-1)/\gamma}} \qquad (7)$$

Scrivendo l'impedenza di un CPE nel modo correntemente accettato:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(j\omega)^{\alpha} Q} \tag{8}$$

Il confronto dell'Eq. (7) con l'Eq. (8) porta a

$$\alpha = \frac{\gamma - 1}{\gamma} \tag{9}$$

Con $\gamma \geq 2$ per $0.5 \leq \alpha \leq 1$, e

$$Q = \frac{(\varepsilon\varepsilon_0)^{\alpha}}{g\delta\rho_{\delta}^{1-\alpha}} \tag{10}$$

Quindi l'esponente del CPE, α, dipende solo dall'esponente γ. Il parametro Q è funzione di g, della costante dielettrica ε e del prodotto $\delta\rho_{\delta}^{1-\alpha}$.

Nel campo delle basse frequenze ($f < f_0$), le soluzioni analitica e numerica sono in accordo e corrispondono ad un'impedenza reale data da

$$Z_f(0) = g\rho_0^{(\gamma-1)/\gamma}\rho_{\delta}^{1/\gamma} \tag{11}$$

Partendo da questi risultati, l'attività svolta durante la visita al LISE CNRS ha avuto due diversi obiettivi:

- Verificare se l'indipendenza della costante dielettrica ε dalla posizione x è condizione necessaria per osservare un comportamento CPE;
- Applicare il modello brevemente esposto in precedenza all'analisi di risultati d'impedenza ottenuti leghe di alluminio protette contro la corrosione da rivestimenti ibridi.

Costante dielettrica dipendente dalla posizione. Si è scritta l'impedenza del film in termini generali come

$$Z_f(\omega) = \int_0^{\delta} \frac{\rho(x)}{1 + j\omega\varepsilon(x)\varepsilon_0\rho(x)}\, dx \tag{12}$$

a sottolineare che sia la costante dielettrica $\varepsilon(x)$ che la resistività $\rho(x)$ sono funzioni della posizione. Si è espressa la resistività mediante l'Eq. (1) e si sono considerate varie relazioni funzionali fra $\varepsilon(x)$ e la posizione x. Si è trovato che l'impedenza del film ha la forma di un CPE se la costante dielettrica dipende dalla posizione adimensionale ξ secondo una legge di potenza, della forma

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_{\delta}} = \left[\frac{\varepsilon_{\delta}}{\varepsilon_0} + \left(1 - \frac{\varepsilon_{\delta}}{\varepsilon_0}\right)\xi^{\gamma}\right]^{-1} \tag{13}$$

a condizione che la resistività e la permittività varino con la posizione in direzioni opposte (per esempio, se $\rho_0 > \rho_{\delta}$, allora $\varepsilon_0 < \varepsilon_{\delta}$). Alcune curve calcolate per diversi profili di permettività sono mostrate nella Fig. 3.

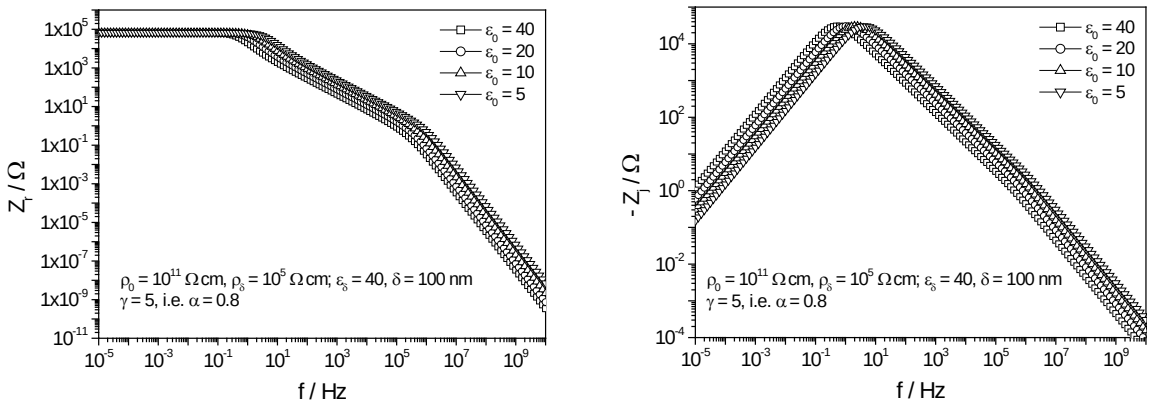

Fig. 3. Effetto di una costante dielettrica non uniforme sull'impedenza di un film la cui resistività varia con la posizione lungo lo spessore secondo una legge di potenza.

È stato anche calcolato che quando $\varepsilon(x)$ e $\rho(x)$ variano con x in modo concorde, o quando $\varepsilon(x)$ è funzione lineare di x, l'impedenza del film non corrisponde a un CPE.
Si deve tuttavia sottolineare che è ragionevole che si abbiano variazioni opposte di $\varepsilon(x)$ e $\rho(x)$ da x in importanti casi pratici quali, ad esempio, quello di un rivestimento organico penetrato da una soluzione conduttiva. All'aumentare della penetrazione della soluzione nel materiale organico isolante, la resistività decresce e la costante dielettrica cresce. Il campo di variazione di $\rho(x)$ può estendersi su vari ordini di grandezza; quello di $\varepsilon(x)$ è limitato ad un fattore massimo di circa 10.

Rivestimenti ibridi su lega Al 2024. Applicazioni del modello descritto nel riferimento [1] a diversi sistemi quali ossidi anodici di alluminio, ossidi passivi su acciaio inossidabile e strato corneo della pelle umana, sono state descritte in precedenza [2]. Durante la visita al LISE CNRS si è analizzata l'impedenza di rivestimenti ibridi prodotti con un processo sol-gel, partendo da una poliamminoamide e da un organo-silano, combinati in diversi rapporti [3]. Lo studio è stato condotto in soluzioni di diversa aggressività: 0.5 M NaCl o 0.5 M Na_2SO_4.

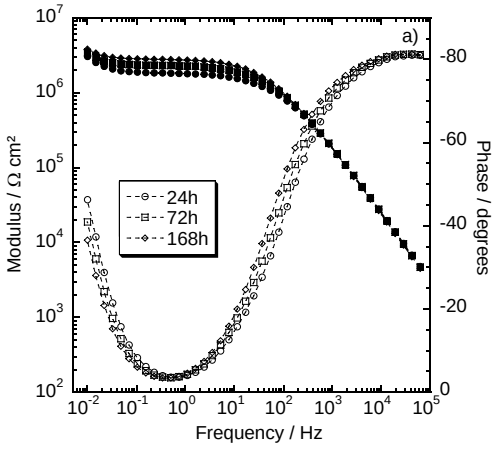

Fig. 4. Dagrammi di Bode dell'impedenza di campioni di lega 2024 protetti con rivestimenti ibridi sol-gel, misurata dopo diversi tempi d'immersione in 0.5 M Na_2SO_4.

La Fig. 4 mostra esempi di diagrammi di Bode relativi a rivestimenti preparati con eccesso di organosilano. Essi mostrano una lenta evoluzione con il tempo di immersione, ed un modesto ma significativo miglioramento delle prestazioni. Nella regione di alta frequenza si può riconoscere un comportamento CPE. La Fig. 5a mostra che $\alpha = -d\log(Z_j)/d\log f$ è nettamente inferiore a 1. Il parametro Q, che può essere calcolato come

$$Q = \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)\frac{-1}{Z_j(2\pi f)^{\alpha}} \qquad (14)$$

è mostrato nella Fig. 5b, per diversi tempi d'immersione

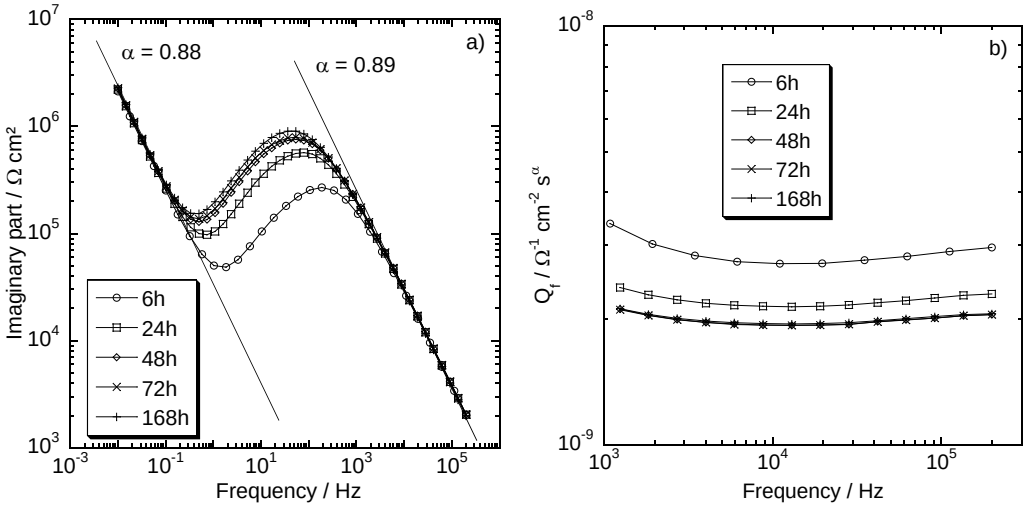

Fig. 5. Analisi dell'impedenza di campioni di lega 2024 protetti con rivestimenti ibridi sol-gel, finalizzata alla misura di α e Q.

Avendo ottenuto valori numerici di α e Q per varie combinazioni rivestimento/soluzione/durata del test, avendo determinato lo spessore dei rivestimenti mediante microscopia atomica, ed essendo noto il valore della costante dielettrica, si sono calcolati i profili di resistività, facendo uso delle Eq. (1), (5), (9) e (10). Alcuni esempi sono mostrati in Fig. 6.

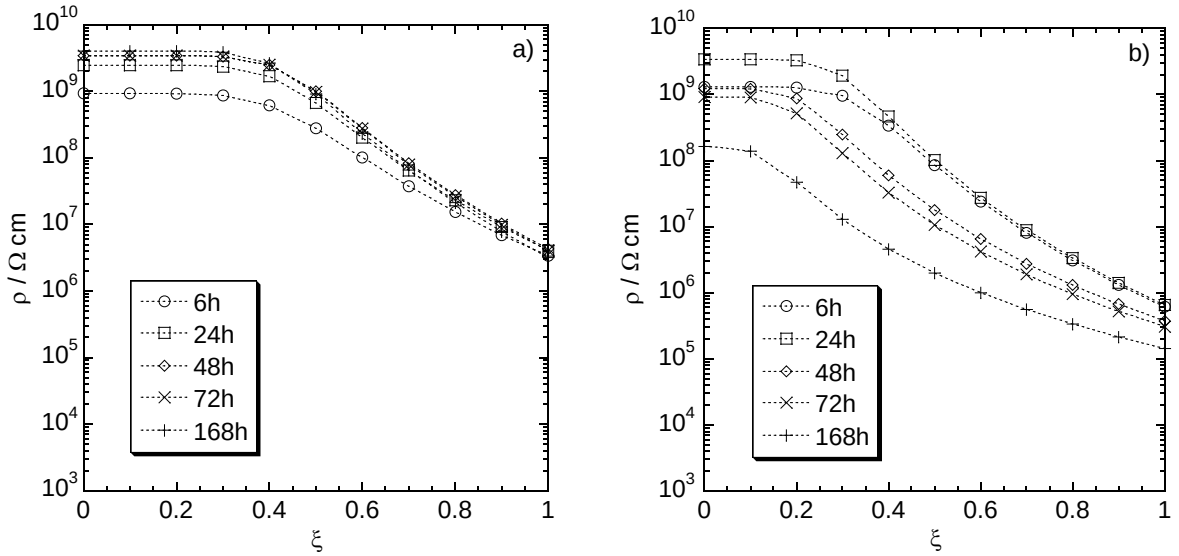

Fig. 6. Profili di resistività di rivestimenti ibridi sol-gel in soluzione di Na_2SO_4 (a) o NaCl (b).

Tutti i profili hanno forma simile. In prossimità dell'interfaccia metallo/rivestimento c'è una regione di resistività uniforme ρ_0; nella parte esterna, la resistività decresce più o meno marcatamente con ξ. La regione interna di alta resistenza impartisce ai rivestimenti proprietà di barriera. Per tempi di immersione brevi (6 ore) ρ_0 è simile in entrambe le soluzioni (ca. 10^9 Ω) ρ_δ è

più alto in Na_2SO_4 che in NaCl. In soluzione di Na_2SO_4 la resistività ρ_0 cresce col tempo di immersion, fino a 4×10^9 Ω cm, a causa della reticolazione del film indotta dall'acqua [4], mentre ρ_δ resta quasi costante. Nella soluzione di NaCl, durante le prime 24 ore ρ_0 cresce significativamente e ρ_δ è costante. Poi, sia ρ_0 che ρ_δ calano progressivamente col tempo d'immersione, sotto l'effetto delle soluzioni aggressive.
L'evoluzione generale dell'impedenza dei diversi rivestimenti può essere interpretata considerando che la penetrazione della soluzione conduttiva ha due effetti contrastanti: (a) abbassare la resistività del materiale e (b) indurre completa reticolazione dei rivestimenti. Il primo effetto è più marcato in soluzione di NaCl che in soluzione di Na_2SO_4; il secondo è particolarmente importante per rivestimenti prodotti con eccesso di organosilano.

I risultati qui brevemente descritti saranno oggetto di comunicazioni a congressi e di un articolo scientifico attualmente in fase di preparazione.

Riferimenti

[1] B. Hirschorn, M. E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, M. Musiani, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) C452.
[2] B. Hirschorn, M. E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, M. Musiani, *J. Electrochem. Soc*. 157 (2010) C458.
[3] D. Wang, G. Bierwagen, *Prog. Org. Coat*. 64 (2009) 327.
[4] C. Le Pen, C. Lacabanne, N. Pébère, *Prog. Org. Coat*., 46 (2003), 77-83.

Padova, 24 maggio 2011

Marco Musiani

Dirigente di ricerca IENI