

ИСПИТУВАЊЕ НА ОКСИДНИОТ СЛОЈ НА БАКАРОТ СОЗДАЕН ПРИ КОРОЗИЈА ВО СИНТЕТСКА МОРСКА ВОДА

Росе Смилески и Јован Наумоски
Воена Академија, 91000 Скопје, Р. Македонија

Вовед

Процесите на создавање на оксидните слоеви на бакарот при корозија во различни електролити (кисели раствори, раствори на соли и алкалии, вода за пиење, морска вода и др.) и при различни услови, од поодамна биле предмет на интензивни и систематски изучувања, а поради актуелноста и комплексноста на системот метал-средина и натаму ќе бидат.

Во досегашните истражувања посебен интерес претставува изучувањето на природата и хемискиот состав на оксидните слоеви, механизмот и кинетиката на формирање, капацитетот на слојот, дебелината и типот на оксидниот слој и други параметри кои се сигнификантни за карактеризација на оксидните слоеви.

Резултатите од преземените истражувања секако во голема мера ги разјаснуваат процесите на создавање на оксидните слоеви на бакарот, но интересот, а и потребата од понатамошни изучувања остануваат и понатаму актуелни.

H.H. Strehblow со соработниците, го испитувале формирањето на двослоен оксид на бакар (I) и бакар (II) јоните при $\text{pH}=11.8$ во раствор од 0.01M NaOH и 1M NaClO_4 . Добиениот оксиден филм имал дебелина од $1.24 \pm 1.27 \text{ nm}$, капацитетот на слојот изнесувал од $50 \pm 70 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, а количината на полнежот $Q=0.9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Додека пак оксиден филм кој се формира на бакарот при $\text{pH}=9.2$ имал дебелина од $1 \pm 4 \text{ nm}$. Според истите автори добиените оксидни филмови имаат својства на полупроводник од **p-тип**, со енергија на забранетата зона од 2.3 eV и **Flat band** потенцијал $E_b=0.280 \text{ V}$ (ЗКЕ), [1,2,3].

U. Collisi и **H.H. Strehblow** го определувале **Flat band** потенцијалот на бакарниот оксид формиран во алкална средина и добиле вредност за $E_b=0.175 \text{ V}$, а додека авторите на референцата [1] ја добиле вредноста за $E_b=0.400 \text{ V}$ [2].

Според **Metikos-Hukovic M.**, основен корозивен продукт на бакарот при $\text{pH}=9.2$ е бакар (I) оксидот кој спаѓа во **p-тип** на полупроводник со енергија на забранетата зона од 2.4 eV [4].

L.M. Abrantes и **Castilo** ја определувале дебелината на оксидните слоеви на бакарот создадени во $0.1 \text{ mol}/\text{dm}^3 \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $0.01 \text{ mol}/\text{dm}^3 \text{ NaOH}$ и во $0.1 \text{ mol}/\text{dm}^3 \text{ LiOH}$ и ги определиле дебелините од 0.85 ; 2.8 и $6.5 \mu\text{m}$. Истите автори утврдиле дека станува збор за оксид со својства на полупроводник од **p-тип**.

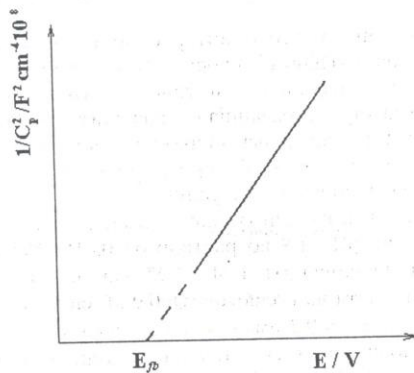
Според податоците што се среќаваат во литературата [1,2,5], оксидните (хидроксидните) филмови кај бакарот обично се со дебелина од монослој. За такви системи **Mott** и **Schottky**, предлагаат анализа на слоевите со помош на мерењето на капацитетот на слојот [7], а определувањето на останатите параметри да се врши со помош на равенката (1):

$$\frac{1}{C_p^2} = \frac{2}{D \cdot D_0 \cdot e_0 \cdot N_a \cdot (E_{fb} - E - kT/e_0)} \quad (1)$$

каде што е:

- D - релативна диелектрична константа [12],
- D₀ - диелектрична константа за вакуум (8.85·10⁻¹⁴F/cm²)
- e₀ - полнеж на електроните (3.8·10⁻¹⁰C),
- E_{fb} - Flat band потенцијал (V),
- k - Болцманова константа (1.38·10⁻²³ J/K),
- N_a - концентрацијата на носителите на полнежот (cm⁻³)

Во случај кога важи Mott-Schottky релацијата, зависноста 1/C_p² - E треба да даде права како на сликата 1, со чија екстраполација, на x-оската се добива вредноста на Flat band потенцијалот, а наклонот на правата сугерира дали се работи за слој со својства на полупроводник од p-тип (негативен наклон) или n-тип (позитивен). Од наклонот на правата се определуваат вредностите на концентрацијата на носителите на полнежи (N_a).



Сл. 1. Дијаграм на меѓусебната зависност на 1/C_p² - E

Експериментален дел

Со примена на импедансна техника на мерење, вршено е определување на отпорот (во сериска врска) и на капацитетот на оксидниот слој на бакарот создадени во синтетска морска вода во потенцијално подрачје од -160 до -660 mV (ЗКЕ), при константна фреквенција од 1kHz. За овие мерења употребен е комплетен систем за импедансни мерења Hewlett-Packard multifrequency meter 4274 A, а поларизацијата е вршена со неговиот интерен DC-16023 Bias Controller. Работната електрода со активна површина од 0.5 cm² е изработена од бакар со деклариран состав според JUS.C.D3.120. Како референтна електрода во системот е користена Каломелова електрода, а како помошна е употребена Pt-електрода.

За овие истражувања посебно е конструирана стаклена ќелија со квадратна форма и со зафатнина од 100 cm³. Горниот дел на ќелијата е така проектиран и изведен што овозможува воведување на систем од електроди при истовремена херметичност и можност за деаерирање на растворот.

Во истражувањата е користен електролит од синтетска морска вода подготвена според DIN 50900. 1 dm^3 раствор од синтетската морска вода содржи: NaCl - 28 g, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 7 g, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 5 g, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 2.4 g, NaHCO_3 - 0.2 g и редестилирана вода - 985 cm^3 . Електролитот има pH вредност помеѓу 7.7 и 8.0 и солинитет со приближна вредност од 3.5 што одговара на солинитетот на Јадранското и Средоземното Море.

Пред почетокот на секое мерење, работната електрода се полира со брусна хартија (гранулација 600) и прав за полирање (SiC со гранулација 1200), потоа се испира со редестилирана вода, се одмастува во органски растворувач (етанол) и на крајот електродата се суши. Исто така и келијата пред секоје мерење се чисти со средство за чистење, се испира со дестилирана вода и се суши.

Растворот (електролитот) за овие мерења се деаерира со пречистен азот по методата Mayer-Range, која се состои во пропуштање на азотот низ колона исполнета со активен бакар распореден на инфузорска земја како носач.

После полнењето на келијата со електролит, се врши поставување на електродите и растворот се продувува со азот во време траење од 5 часа. По извршената деаерација на растворот, келијата се поставува во темна комора за да се изврши имерзија во време траење од 40, 70 и 94 часови, а потоа се врши мерење на отпорот и на капацитетот на оксидниот слој на бакарот создаден при наведените услови.

Резултати и дискусија

а. Мерење на отпорот и капацитетот на оксидниот слој

Пред почетокот на мерењето определен е отпорот на електролитот (R_e), а потоа при различни потенцијали во подрачје од -160 до -660 mV, вршено е мерење на отпорот на слојот (R_s) а добиените вредности се корегирани за вредностите на отпорот на електролитот. При овие мерења се добиени вредности за отпорот на слојот кои се во граници од 2.93 до 9.98 Ω , во зависност од потенцијалот на кои се вршени мерењата.

Потоа, се отчитани и вредностите на капацитетот на слојот (C_s) при различни потенцијали во потенцијалното подрачје од -160 до -660 mV, и со помош на нивните вредности се одредени и другите параметри кои се значајни за карактеризација на оксидниот слој на бакарот.

Резултатите добиени од мерењето по истекувањето на 94 часа имерзија, се прикажани во табела 1, а за определување на другите параметри во предвид се земени и вредностите добиени од експериментите на 40 и 70 часа имерзија.

Од резултатите прикажани во табела 1, може да се заклучи дека постои зависност на отпорот на слојот и неговиот капацитет од работниот потенцијал, така што максимални вредности се добиени при потенцијали од -160 mV, а минимални при потенцијал од -660 mV, односно максималните и минималните вредности за капацитетот на слојот изнесуваат од 5.51 до 3.88 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$.

Споредено со податоците од литературата, а посебно со податоците во трудовите на Strehblow и Castillo [1,3,4] во кои се сретнуваат податоци за вредностите на капацитетот на оксидниот слој на бакарната електрода во базна средина кои вредности во зависност на условите на испитување се движат во граници од 3.5 до 30 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$.

Табела 1. Резултатите добиени при мерење на отпорноста и капацитетот на слојот на бакарој со време на имерзија од 94 часа

E[V]	Rs[Ω]	Cs[μF]	Rs'[Ω]	tgδ	1/C _p ² [F ² cm ⁻¹]10 ⁻⁸
-0.160	19.78	5.51	9.98	0.34	26.40
-0.178	19.47	5.29	9.67	0.32	29.40
-0.196	19.14	5.12	9.34	0.30	31.86
-0.215	18.72	4.96	8.92	0.27	34.28
-0.233	18.21	4.83	8.41	0.25	36.33
-0.252	17.67	4.71	7.87	0.23	38.20
-0.270	17.07	4.61	7.27	0.21	39.90
-0.290	16.93	4.57	6.63	0.18	41.77
-0.309	15.82	4.42	6.06	0.16	43.89
-0.329	15.22	4.34	5.42	0.15	46.00
-0.348	14.83	4.26	5.03	0.13	48.18
-0.368	14.72	4.21	4.92	0.13	50.05
-0.388	14.61	4.16	4.81	0.12	52.10
-0.407	14.40	4.11	4.64	0.12	53.74
-0.426	14.27	4.07	4.47	0.11	55.52
-0.446	14.10	4.04	4.30	0.10	56.68
-0.466	13.86	4.00	4.06	0.10	58.19
-0.486	13.60	3.97	3.79	0.09	59.30
-0.506	13.31	3.91	3.51	0.08	62.14
-0.527	13.03	3.86	3.23	0.08	64.52
-0.546	12.95	3.85	3.15	0.07	64.67
-0.566	12.90	3.85	3.10	0.07	64.64
-0.586	12.86	3.86	3.06	0.07	64.23
-0.606	12.83	3.87	3.03	0.07	63.57
-0.626	12.80	3.89	3.00	0.07	62.77
-0.646	12.76	3.90	2.96	0.07	61.03
-0.660	12.73	3.92	2.93	0.07	61.02

Ознаките се: Rs – отпор на слојот[Ω], Cs – капацитет[μF], tg δ - загуба на патот,

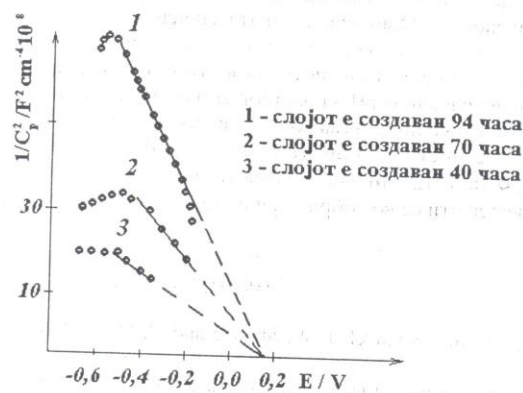
6. Определување на Mott-Shottky карактеристиката, Flat band потенцијалот и концентрацијата на носителите на полнежот

Испитувањата реализирани во овие истражувања во суштина се направени со цел за да се потврди применливоста на Mott-Shottky [7] релацијата. Во споредба на добиените резултати со податоците од литературата [1,3,4,7] може да се констатира дека создадениот оксиден филм на бакарот во суштина е подмонослој на бакарните оксиди односно хидроксиди. За такви системи Mott-Shottky [7] предлагаат анализата на овие слоеви да се врши со помош на резултатите од мерењето на капацитетот на слојот според равенката (1).

Зависноста $1/C_p^2 - E$ во случај да се покорува по Mott-Shottky релацијата треба да даде права со чија екстраполација на x-оската се определува вредноста на Flat band потенцијалот, додека од наклонот на таа права може да се заклучи дали се работи за слој

од р-тип или п-тип, како и да се пресмета вредноста на концентрацијата на носителите на полнежот (N_a [cm⁻³]).

На сликата 2, прикажана е зависноста на реципрочната вредност на квадратот на капацитетот на оксидниот слој од потенцијалот на кој е вршено создавањето на пасивниот слој за различно времетраење.



Сл. 2. Дијаграм на меѓусебната зависност на $1/C_p^2 - E$

Од резултатите прикажани на слика 2, може да се констатира дека и кај трите времетраења се забележува линеарна зависност на $1/C_p^2$ од E , што е карактеристика за Mott-Shotky релацијата. Во случај кога оксидите се создавани на потенцијал понегативен од околу -0.5 V, параметарот $1/C_p^2$ станува независен од потенцијалот.

Исто така може да се потврди дека формиранiot оксиден слој на работната електрода под овие услови спаѓа во **р-тип** на полупроводник со $E_b=0.150$ V и истиот не зависи од времето на потенциостатското пасивирање на електродата, односно Flat band потенцијалот не зависи од дебелината на оксидниот слој формиран на бакарната електрода. Овој потенцијал на бакарниот оксид во алкални средини меѓу другите го определувале и авторите U. Collisi и Strehblow [2] и добиле вредност за $E_b=0.175$ V, а додека авторите на трудот [1] ја добиле вредноста за $E_b=0.400$ V.

Од наклонот на правата на слика 2, определена е вредноста на концентрацијата на носителите на полнежот (N_a) и таа се движи во граници од $1.25 \cdot 10^{17}$ cm⁻³ кај слојот формиран при 40 часа поларизација, $0.75 \cdot 10^{17}$ cm⁻³ кај слојот формиран 70 часа и $0.46 \cdot 10^{17}$ cm⁻³ кај слојот формиран за 94 часа поларизација.

Вредности за концентрацијата за носителите на полнежи (N_a) ретко се сретнуваат во литературата, но сепак Strehblow со своите соработници во трудовите [2,3] даваат податоци дека за бакар во алкална средина се добиени вредности за концентрацијата за носителите на полнежот во износ од $1.6 \cdot 10^{21}$ cm⁻³. Вредностите на носителите на полнежот кај неорганските полупроводници според Metikos-Hukovic се движат во границите од 10^{11} до 10^{20} cm⁻³.

Заклучок

Од испитувањето на оксидните слоеви на бакарот создадени во синтетска морска вода во одредено потенцијално подрачје може да се заклучи следното:

- оксидниот слој е полупроводник од **p-тип**;
- капацитетот на оксидниот слој опаѓа со негативирање на потенцијалот и тоа е во согласност со Mott-Schottky-евата зависност;
- определена е вредноста на **Flat band** потенцијалот и утврдено е дека истата не зависи од времето на потенциостатското пасивирање на електродата, но зависи од pH на растворот и со зголемување на pH, **Flat band** потенцијалот се поместува во негативно подрачје;
- определена е вредноста на концентрацијата на носителите на полнежи која е во граници од $1.25 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ до $0.46 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$;
- добиените резултати се во добра корелација со податоците од цитираната литература.

Литература

- [1]. H. D. Speckmann, M. M. Lohrengel, J. W. Shultze and H. H. Strehlow Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 89 (1985) 392
- [2]. U. Collisi and H. H. Strehlow, J. Electroanal. Chem., 284 (1990) 385-401
- [3]. U. Collisi and H. H. Strehlow, J. Electroanal. Chem., 210 (1986) 213-227
- [4]. M. Metikos-Hukovic, Zastita materijala 27 (1986) 23
- [5]. U. Sandert, H. Strehlow and J. K. Dohrmann, J. Phys. Chem. 85 (1981) 447
- [6]. M. Pourbaix, in "Atlas of Electrochemical Equilibria", Pergamon Press, Elmsford, (1986)
- [7]. W. Schottky, Z. Phys., 113 (1939) 367
- [8]. C. Kato, B. G. Ateya, J. E. Castle, H. V. Pickering, J. Electrochem. Soc. 127 (1980) 1890