

دراسة الخواص البنيوية والإلكترونية والسعوية لفلم أكسيد الحديد المتشكل على إلكتروود الحديد في محلول البورات الموقى pH=9.3

د. أحمد فلاح**

خلود المزروع*

د. أيمن المصري***

المُلخَص

يرتبط مفهوم خمول المعدن بالخواص الإلكترونية لأكسيد المعدن المتشكل على سطحه. دُرس تشكل فلم أكسيد الحديد على سطح إلكتروود الحديد في محلول البورات الموقى pH=9.3 بالقياس الفولطائي الحلقى ومجهر الماسح الإلكتروني (SEM) ومجهر تشتت أشعة X (EDX)، والاستقطاب البوتانسوميترى، وقيست مقاومة فلم أكسيد الحديد الثنائي Fe(II) وسعته بمطيافية المعاوقة الكهركيميائية (EIS)، ووُصِف أنه نصف ناقل. ودُرس الخواص الإلكترونية لفلم أكسيد الحديد النصف ناقل وحُسبت كثافة الذرات المانحة (N_D) بتحليل Mott-Schottky (M-S). يتشكل فلم أكسيد الحديد على سطح الحديد في محلول البورات الموقى pH=9.3 في مجال

* طالبة دكتوراه - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة دمشق.

** أستاذ - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة دمشق.

*** مدرس - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة دمشق.

كمون (-0.4V إلى +0.9V) ويُشكل طبقة واقية ممانعة تحمي الحديد من التآكل بمقاومة جيدة عند الكمونات المرتفعة، وهو نصف ناقل من النوع n، كثافة الذرات المانحة فيه من رتبة $(10^{+21} \text{cm}^{-3})$.

الكلمات المفتاحية: مطيافية المعاوقة الكهركيميائية، Mott-Shottky، الفولطائي الحلقي، الاستقطاب البوتانسومتري، فلم أكسيد الحديد الثنائي.

Study of Structural, Electronic and Capacitance Properties of Iron Oxide Film formed on Iron Electrode in Borate Buffer Solution pH=9.3

K. Almzarzi *

Dr. A. falah **

Dr. A. Almassri ***

Abstract

The concept of passivation of the metal is related to the electronic properties of the metal oxide film formed on its surface. The iron oxide was measured on the surface of the iron electrode in borate buffer solution pH (9.3) by cyclic voltammetry, scanning electron microscope (SEM), Energy-dispersive X-ray (EDX), and polarization. The resistance of iron oxide Fe(II) and its capacity are measured by Electrochemical Impedance Spectrometry (EIS). The electron properties of iron oxide were studied its donor density (N_D) was calculated by Mott-Schottky (M-S) analysis. Iron oxide is formed on the surface of iron in borate buffer solution pH (9.3) in potential range (-0.4V to +0.9 V). It forms a layer that prevents iron from corrosion by good resistance at the high potential, It behaves as a semiconductor of type n, and its (N_D) is (10^{+21}cm^{-3}).

Key Words: Electrochemical Impedance Spectrometry, Mott-Schottky, cyclic voltammetry, polarization Potentiostat, Film iron oxide Fe(II).

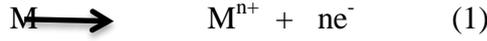
* Adoctor student, Department of Chemistry, Faculty of Science. Damascus University.

** Professor, Department of Chemistry, Faculty of Science. Damascus University.

*** teacher, Department of Chemistry, Faculty of Science. Damascus University

1- المقدمة

تنشأ عملية تآكل المعدن بشكل تلقائي عند تعرض المعدن للهواء الرطب أو في المحاليل المائية الحمضية والقلوية نتيجة تشكل خلية كهركيميائية على سطح (معدن / محلول)، يتأكسد المعدن إلى أيونات الموجبة التي تنتقل إلى المحلول تاركة الإلكترونات على سطح المعدن كما في التفاعل الآتي [1]:



الإلكترونات على سطح المعدن الأيونات في المحلول سطح المعدن

تتفاعل الإلكترونات الحرة مع أيون الهيدروجين في المحاليل المائية الممتز على سطح المعدن ليتحرر غاز الهيدروجين عند الكاثود. وفق التفاعل الآتي:



تحرر غاز الهيدروجين إلكترونات على سطح المعدن أيونات ممتزة على سطح المعدن

تتفاعل أيونات المعدن مع الأكسجين لينتج طبقة من أكسيد المعدن (فلم الأكسيد). تؤمن هذه الطبقة حماية ذاتية منخفضة ضد التآكل [1].

استخدم القياس الفولطائي الحلقي والمجهر الماسح الإلكتروني (SEM و EDX) في تتبع تشكل فلم أكسيد الحديد على سطح إلكترود الحديد المغموس في محلول البورات الموقفي pH=9.3 عند كمونات مختلفة، واستُخدمت تقنية الاستقطاب البوتانسوميترية في دراسة تشكيل فلم أكسيد الحديد طبقة واقية مانعة تحمي سطح الحديد من التآكل، تتميز هذه الطريقة بسرعتها ودقتها، وهي الطريقة الشائعة في دراسة التآكل [2]. كما استخدمت مطيافية المعاوقة الكهركيميائية في قياس سعة الأكسيد

ومقاومته، تعمل هذه التقنية بتطبيق كمون أو تيار متناوب على نطاق واسع من الترددات على خلية التفاعل المدروس، وقياس التيار والكمون الناتج في منظومة الخلية الكهركيميائية المدروسة، ثم حساب المعاوقة بتحليل الإشارة الجيبية من أجل مجال الترددات وتطبيق المعطيات التجريبية الناتجة مع دارة (راندا) الدارة الكهريائية وعناصرها المكافئة [3]. استُخدمت تقنية Mott-Schottky والتي تدرس بنية أنصاف النواقل الإلكترونية وحساب كثافة الأيونات فيها، وهي تمثل تغيير مقلوب مربع السعة بدلالة كمون الإلكترود المعياري، وهي مجموع علاقتي بولتزمان وبواسون وتعطى بالمعادلة الآتية [4-5]:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{1}{C_H^2} + \frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{1}{C_H^2} + \frac{2}{\epsilon_r \epsilon_0 e N} (E - E_{FB} - \frac{kT}{e}) \quad (3)$$

حيث:

- ϵ_0 : ثابت عزل الفراغ $8.85 \cdot 10^{-14} \text{ Fcm}^{-1}$. ϵ_r : ثابت العزل النسبي لأكسيد الحديد 30 [1].
 e : شحنة الإلكترون $1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$. k : ثابت بولتزمان $1.38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$.
 T : درجة الحرارة المطلقة 298 K . N : كثافة الذرات الأيونية (cm^{-3}) .
 E : الكمون المطبق (V). E_{FB} : كمون الطبقة السطحية (V).
 C_H : سعة هلمهولتز (F.cm^{-2}) . C_{sc} : سعة شحنة الفراغ (F.cm^{-2}) .
 C : السعة الكهريائية (F.cm^{-2}) .

تقاس السعة عند الترددات الكبيرة جداً وتصبح بذلك سعة هلمهولتز (C_H) أكبر بكثير من سعة شحنة الفراغ (C_{sc})، فيُهمَل إسهام (C_H) ويصبح (C_{sc}) مساوياً تقريباً (C). وفقاً لنظرية (M-S)، فإن سعة طبقة السطح لنصفي الناقل من النوع p,n تعطى بالمعادلات (4) و (5) الآتية:

$$\text{نصف ناقل من النوع p} \quad \frac{1}{C_{sc}^2} = - \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N_A} (E - E_{FB} - \frac{kT}{e}) \quad (4)$$

$$\text{نصف ناقل من النوع n} \quad \frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N_D} (E - E_{FB} - \frac{kT}{e}) \quad (5)$$

N_A و N_D كثافتا الذرات المانحة والمتقبلة في نصف الناقل (أكسيد الحديد) على الترتيب.

تُحدد كثافة الذرات المانحة (N_D) من الميل $2/\epsilon\epsilon_0 e N$ ، و كمون الطبقة السطحية (E_{FB}) للفلم الخامل من القاطع مع محور السينات، في البياني المرسوم بين مقلوب مربع سعة شحنة الفراغ $1/C_{sc}^2$ و الكمون المطبق E .

أهمية البحث وأهدافه:

يهدف هذا العمل إلى تشكيل أكسيد الحديد (II) على سطح إلكترود الحديد (ترانسسمسيون) وتحري الشروط المثلى التي تُحسن من مقاومته وفق الخطوات الآتية:
1- تشكيل فلم أكسيد الحديد على سطح الحديد في محلول البورات الموقى $pH=9.3$.
2- تحري سلوك فلم الأكسيد كطبقة مانعة ناتجة عن أكسدة الحديد (تحديد مجال كمون الممانعة) آنودياً.

3- التحقق أن فلم أكسيد الحديد نصف ناقل، ودراسة خواصه الكهربائية.

4- تحديد نوع نصف الناقل، وحساب كثافة الذرات المانحة.

5- دراسة تأثير التردد وزمن التشكل وكمون التشكل في بنية نصف الناقل الإلكترونية.

6- حساب معامل انتشار الأكسجين من المحلول إلى سطح إلكترود الحديد، وحساب ثخانة فلم الأكسيد عند كمونات مختلفة.

هذا البحث لم يُنطَرَق له في الجمهورية العربية السورية من قبل. لكنه يشابه أبحاثاً دُرست على السبائك في محلول البورات الموقى $pH=9.2$ [2]. ومحلول الكربونات الموقى $pH=8.4$ [14]. حيث وافقت النتائج في هذا البحث ما دُرِس في المراجع

السابقة لتحقق شروط خمول المعدن في مجال (كمون و pH محددتين)، لكن باختلاف المحلول المستخدم.

2- القسم العملي

2-1- الأجهزة والمواد المستخدمة

1- الأجهزة و المواد المستخدمة:

جهاز البوتانسيوستات/غلفانوستات نموذج IVIUM-STAT.XR، أجريت كل القياسات الكمونية في خلية ثلاثية الإلكترودات، الإلكترود المعياري هو (Ag/AgCl)، والمساعد هو سلك من البلاتين، والعامل هو معدن الحديد (ترانسسميون)، والكهرليت المستخدم هو محلول البورات الموقى pH=9.3. ميزان تحليلي حساس من شركة (Sartorius) موديل (ED224S)، ميتانول، بولي لاكنك أسيد لعزل الإلكترود عدا السطح السفلي، بورات الصوديوم المائية 0.07M، حمض البور 0.05M. ماء مقطر، جميع المواد ذات نقاوة تحليلية معينة، أخذت جميع القياسات في جو خامل من غاز الآزوت.

2-2- تحضير عينات الحديد

2-2-1- تحضير محلول موقى من البورات PH=9.3

خُضر المحلول الموقى للبورات بمزيج من حمض البور (0.05M) H_3BO_3 ، وبورات الصوديوم (0.07M) $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$.

2-2-2- تجهيز إلكترودات الحديد (ترانسسميون):

كانت عينات الحديد المدروسة بشكل أسطوانة طولها (10 cm) وقطرها (1cm) معزولة ببولي لاكنك أسيد (PLA) عدا السطح الدائري السفلي. يشير الجدول (1) للتركيب الكيميائي لإلكترودات الحديد.

الجدول (1) النسبة المئوية الوزنية للتركيب الكيميائي للحديد (ترانسسميون)

Fe	C	Si	Mn	S	P	Nb	N	Al
Rest	0.200	0.500	1.600	0.035	0.035	0.040	0.012	0.020

طريقة العمل

أولاً: تقنية الاستقطاب البوتانسيوممترى لتحديد مجال كمون تشكل فلم أكسيد الحديد سُجل منحني استقطاب إلكترود الحديد المصنفر المغموس في محلول البورات الموقى pH=9.3 عند قيمة كمون البدء -1V، كمون الانتهاء +1.4V، بسرعة مسح 5mV/s، تُحدد هذه التقنية مجال كمون تشكل فلم أكسيد الحديد بدلالة التيار [11].

ثانياً: مطيافية المعاوقة الكهركيميائية (EIS)

صُنفت عينات الحديد واستقطبت عند كمونات مختلفة لمدة 15 دقيقة عند درجة حرارة المختبر، وسُجلت لها منحنيات نيوكست وبود، تفيد دراسة EIS في تعيين مقاومة انتقال الشحنة R_{ct} وسعة الطبقة المضاعفة C_{dl} عند كمونات مختلفة ومجال تردد (1Hz - 100kHz)، وقيمة تيار (1A).

نحصل على قيم مقاومة الشحنة (R_{ct})، مقاومة المحلول (R_s)، وسعة الطبقة المضاعفة (C_{dl})، من تطبيق الدارة الكهريائية المكافئة لمنحنيات نيوكست وبود [11]. أجريت تحاليل (M-S) بهدف تحديد نوع نصف الناقل، وحساب كثافة الذرات المانحة على سطح الإلكترود، في مجال كمون من -0.5V الى +0.9V، ومجال تردد من 1Hz الى 100kHz. حُسبت كثافة الذرات المانحة وكمون الطبقة السطحية لفلم أكسيد الحديد (النصف ناقل) المتشكل على سطح إلكترود الحديد في محلول البورات، دُرس تأثير التردد (بغمس إلكترود الحديد مدة ساعة في محلول البورات عند ترددات مختلفة)، وتأثير زمن استقطاب سطح الإلكترود (بغمس الإلكترود فترات زمنية مختلفة باستقطاب السطح عند كمون +0.5V وتردد 1000Hz)، وتأثير كمون

الاستقطاب (غمس الإلكترود المصنفر مدة ربع ساعة عند التردد 1000Hz عند كمونات مختلفة في محلول البورات) [11].

ثالثاً: القياس الفولطائي الحلقي

دُرس السلوك التآكلي لإلكترود الحديد المصنفر بالقياس الفولطائي الحلقي عند درجة الحرارة 25°C في محلول موقفي من البورات $\text{pH}=9.3$. أُجري المسح الكموني ابتداءً من -1.2V إلى $+1\text{V}$ ، بسرعة مسح 5 mv/s .

رابعاً: الدراسة البنيوية السطحية للإلكترودات بـ SEM و EDX

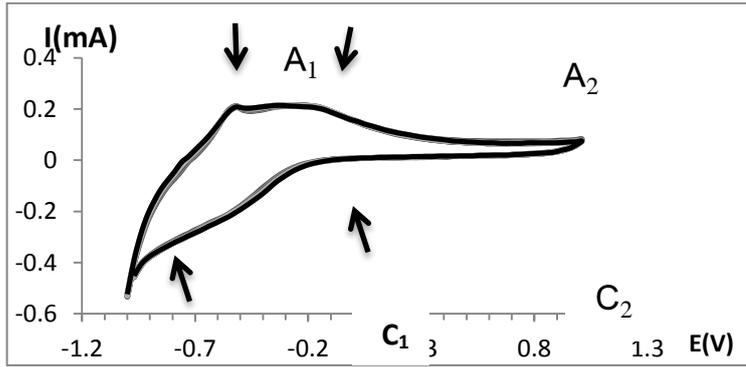
استُقطبت إلكترودات الحديد المصنفرة في محلول البورات مدة ساعة عند كمونات مختلفة (-0.4 و $+0.4$ و $+0.7\text{V}$)، ثم صُوّر سطح الإلكترودات بمجهر SEM، وُحددت النسبة المئوية لكل من عنصري الحديد والأكسجين بمجهر EDX.

3- النتائج والمناقشة

1-3 دراسة تشكل فلم أكسيد الحديد على سطح إلكترود الحديد في محلول البورات الموقفي.

1-1-3- دراسة تشكل الأكسيد بالقياس الفولطائي الحلقي

منحني الفولطائي الحلقي لإلكترود الحديد المصنفر في محلول البورات.



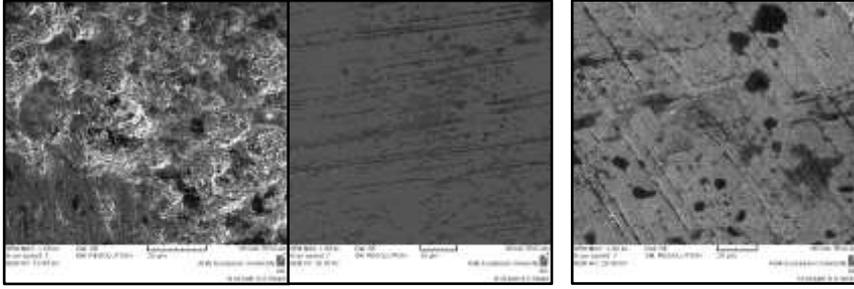
الشكل (1) منحني الفولطائي الحلقي لإلكترود الحديد في محلول البورات ($\text{pH}=9.3$) (عشر دورات) يوضح منحني القياس الفولطائي الحلقي عمليتي الأكسدة والإرجاع التي تحدث في مجال كمون التشكل من -0.5V إلى $+1\text{V}$. تمثل القمة الأتودية A1 عند الكمون -

0.7V عملية أكسدة الحديد الى الحديد (II)، وتُعد القمة الثانية (A_2) عند الكمون - 0.15 V تداخل قمتي تيار، فعند الكمونات المنخفضة تتولد Fe^{2+} نتيجة تشكل أكسيد الحديد (II)، وعند الكمونات المرتفعة تتشكل Fe^{3+} [6-7]. يوضح الجزء الكاثودي وجود قمة (C_1) تعزا إلى تفاعل إرجاع Fe^{2+} ، وتعود القمة الثانية غير الواضحة (C_2) إلى تفاعل إرجاع Fe^{3+} ، تجري هذه التفاعلات بالتوافق مع تفاعل انطلاق غاز الهيدروجين في آن واحد [8]. يدل ثبات شكل ال CV في أثناء التدوير على ثبات تشكل أكسيد الحديد.

2-1-3 - دراسة تشكل فلم أكسيد الحديد بمجهر SEM وEDX

صُوّرت عينات الحديد المستقطبة مدة ساعة في محلول البورات عند الكمونات (- 0.4V و +0.4V و +0.7V) بمجهر SEM الموضح بالشكل رقم (2).

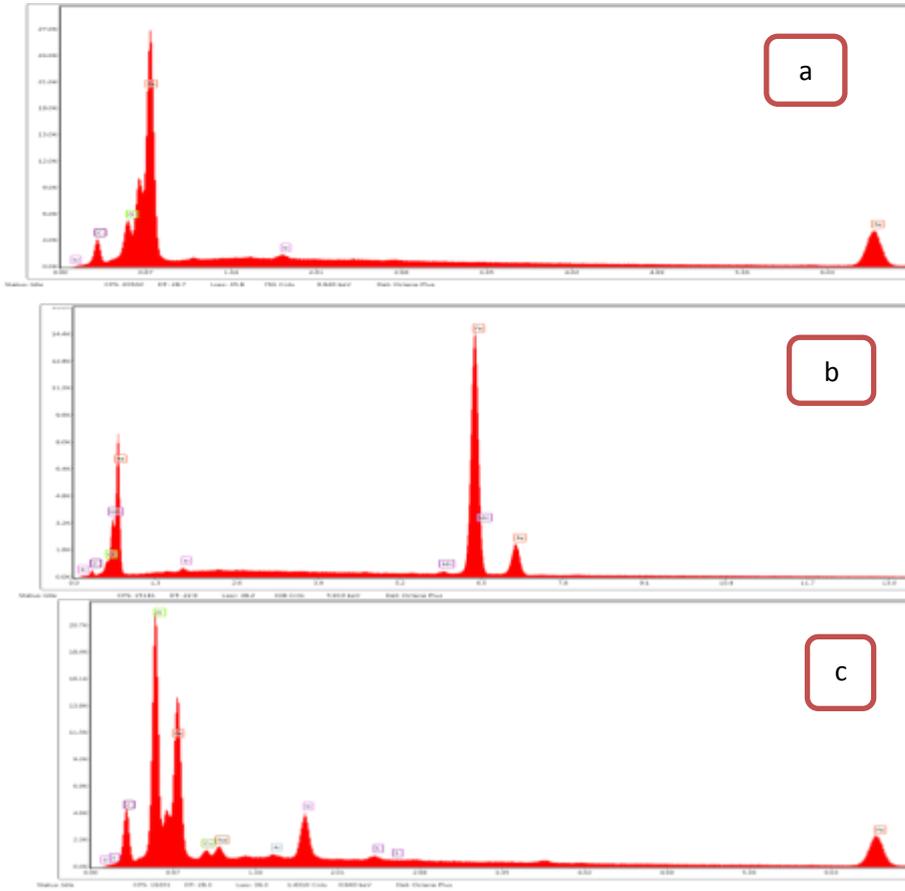
(a) (b) (c)



الشكل (2) صور SEM (a و b و c) لسطح إلكترود الحديد المصنفر والمستقطب في محلول البورات مدة ساعة عند الكمونات (-0.4V و +0.4V و +0.7V) على الترتيب

يوضح الشكل (a) بداية تشكل فلم أكسيد الحديد (II) على سطح الإلكترود، تزداد طبقة الفلم بازدياد كمون التشكل كما في الشكل (b) مقارنة مع (a). ويصبح سطح الإلكترود خشناً، ويعود ذلك إلى تكوّن فلم أكسيد الحديد (II) على السطح في الشكل (c).

حُدثت النسب المئوية لعنصري الحديد والأكسجين في الفلم السطحي من طيف EDX فكانت على الشكل الآتية:



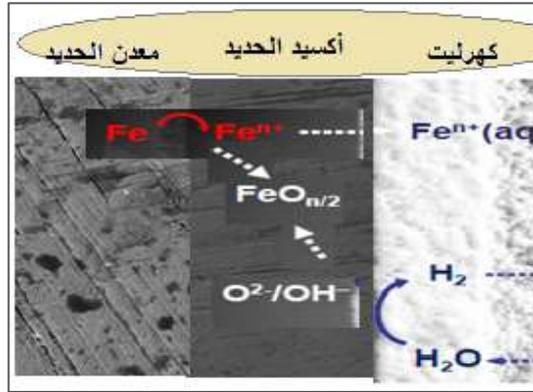
الشكل (3) صور EDX (a و b و c) لسطح إلكترود الحديد المصنفر والمستقطب في محلول البورات مدة ساعة عند الكمونات ($-0.4V$ و $+0.4V$ و $+0.7V$) على الترتيب.

يوضح الجدول رقم (2) نتائج تحديد النسبة المئوية الوزنية لكل من الأكسجين و الحديد على سطح إلكترود الحديد.

الجدول (2) النسبة المئوية للأكسجين والحديد على سطح إلكترود الحديد

كمون التشكل (V)	-0.4	+0.4	+0.7
النسبة المئوية الوزنية للأكسجين (O%)	8.14	9.39	28.8
النسبة المئوية الوزنية للحديد (Fe%)	79.86	81	76.38

يوضح الجدول (2) ازدياد النسبة المئوية للأكسجين بازدياد كمون التشكل، أما نسب الحديد في فلم أكسيد الحديد فهي متقاربة ضمن مجال كمون تشكل الفلم، مما يشير إلى التوافق في تلك النتيجة التي تعطيها تقنية CV و SEM. يوضح الشكل (4) الآلية المقترحة لجملة (معدن - محلول)

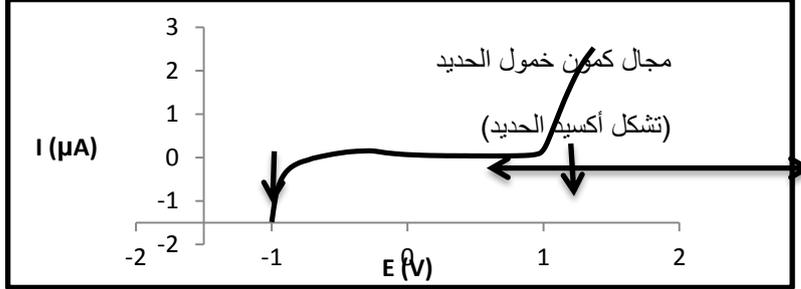


الشكل (4) الآلية المقترحة لجملة معدن - محلول

3-2-تحري سلوك فلم الأكسيد كطبقة تمنع ناتجة عن أكسدة الحديد (تحديد مجال كمون الممانعة) آنودياً

كمون الممانعة هو الكمون الذي يتشكل عنده أكسيد الحديد وتكون شدة التيار الأيوني المار فيه ثابتة وقريبة من الصفر، سُجل منحنى الاستقطاب للإلكترود

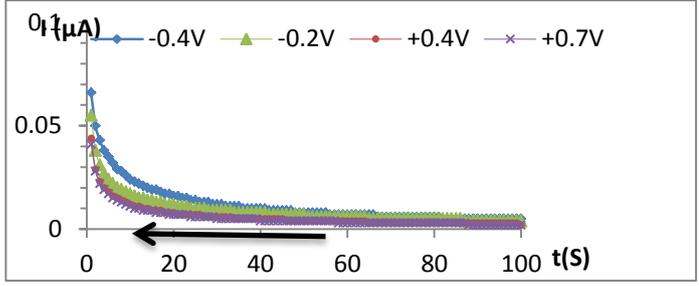
العامل في الخلية الثلاثية الإلكترودات في محلول البورات الموقفي (محلول الخلية الذي يحقق قيمة $\text{pH}=9.3$ للمحلول)، في مجال الكمون من -1V إلى $+1.4\text{V}$ بسرعة مسح $(5\text{ mv}\cdot\text{s}^{-1})$ كما في الشكل (5).



الشكل (5) منحنى الاستقطاب الأنودي لإلكترود الحديد المصنفر في محلول موقفي من البورات ($\text{pH}=9.3$)

يوضح الشكل (5) أنّ مجال الكمون الذي يتشكل عنده فلم أكسيد الحديد (II) هو من $(-0.4\text{V}$ إلى $+0.9\text{V})$ ، عند قيمة تيار تكاد تكون ثابتة. يشير ثبات قيمة التيار واقتربها من الصفر في مجال الكمون المتسع إلى أنّ فلم أكسيد الحديد (II) يشكل طبقة ممانعة تجعل الحديد خاملاً كيميائياً [7]، وأنّ خواصها البنيوية والإلكترونية والسعوية تعتمد على كمون التشكل [9].

3-2-1- انخفاض التيار الأيوني المار في الحديد ضمن مجال كمون تشكل الفلم استقطبت الإلكترودات المصنفرة في محلول موقفي من البورات $\text{pH}=9.3$ مدة ربع ساعة عند قيم كمون مختلفة ضمن مجال كمون التشكل، ثم سُجّلت منحنيات تغيير التيار مع الزمن الموضحة بالشكل رقم (6):



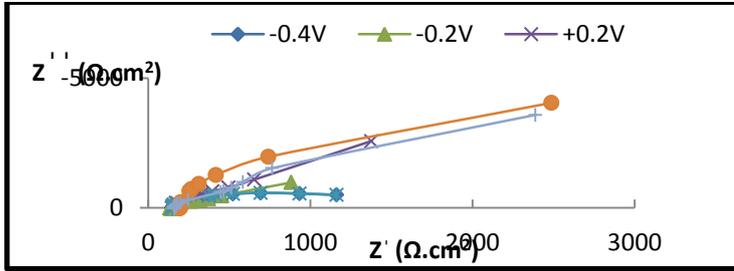
الشكل (6) تغير شدة التيار مع الزمن للإلكترودات المصنفة والمستقطبة في محلول البورات

يوضح الشكل (6) تناقص شدة التيار الأيوني المار في الحديد بدلالة الزمن عند كل قيمة كمون، ويزداد التناقص مع ازدياد كمون التشكل نتيجة تشكل فلم أكسيد الحديد (II) وازدياد ثخائنه [3]، حتى تثبت شدة التيار عند قيمة حديّة تساوي $0.5 \pm 0.01 \times 10^{-8}$ $(A.cm^{-2})$. ويُسمى تيار الحال المستقرة j_{ss} (steady state) [7].

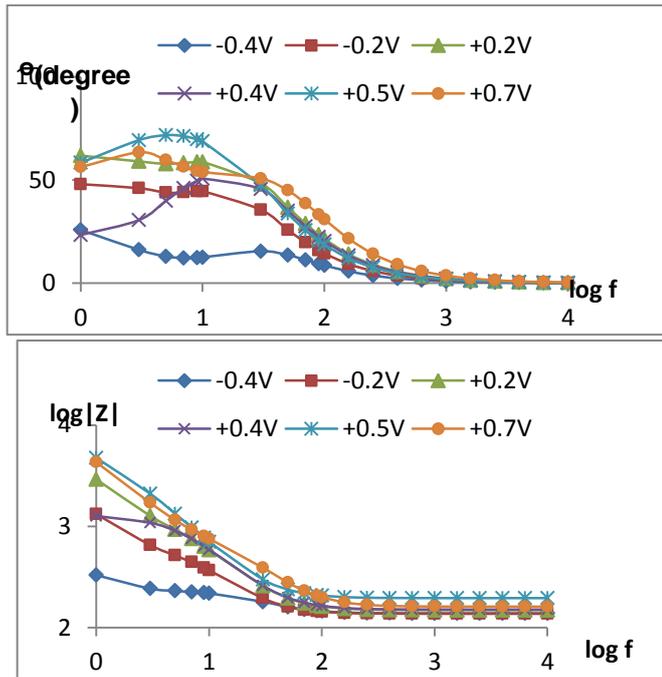
3-3- التحقق أنّ فلم أكسيد الحديد نصف ناقل و دراسة خواصه الكهربائية:

3-3-1- قياس مقاومة فلم أكسيد الحديد:

عينت مقاومة فلم الأكسيد وسعته لتصنيفه أنقل هو، أم نصف ناقل، أم عازل، وذلك بتطبيق الدارة الكهربائية المكافئة لمعاملات نوكست ويود الناتجة. سُجّلت منحنيات نيوكست ويود لإلكترودات الحديد المستقطبة عند قيم كمون مختلفة مدة ربع ساعة في محلول البورات عند درجة حرارة المختبر في محلول البورات والموضحة بالشكلين رقم (7) ورقم (8) على الترتيب.

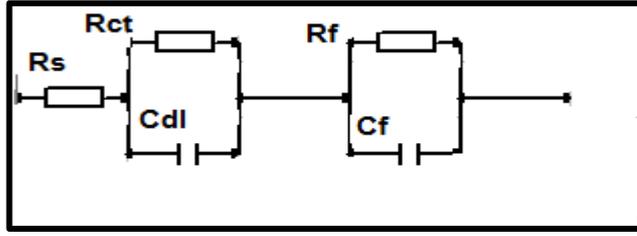


الشكل (7) منحنيات نيوكست لسطح الحديد المستقطب عند قيم كمون مختلفة في محلول البورات



الشكل (8) منحنيات بود لسطح الحديد المستقطب عند قيم كمون مختلفة في محلول البورات

توضح منحنيات بود وجود ثابتي زمن الأول عند ترددات منخفضة، والثاني عند ترددات مرتفعة، أي يتكوّن فلم أكسيد الحديد (II) المتشكل على سطح الإلكترود من طبقتين، طبقة داخلية (طبقة هولمولتز)، وهي طبقة الفلم الملاصقة لسطح المعدن (عند الترددات المرتفعة)، وطبقة خارجية (طبقة الانتشار المضاعفة) القريبة من سطح المحلول (عند الترددات المنخفضة) [10,4]. يوضح الشكل رقم (9) الدارة الكهربائية المكافئة للمنحنيات الناتجة عند كمونات مختلفة.



الشكل (9) الدارة الكهربائية المكافئة لاستقطاب سطح الحديد عند كمونات مختلفة

بتطبيق الدارة الكهربائية المكافئة للمنحنيات نيوكست ويود عُيِّنت قيم كل من مقاومة طبقة هولمهولتز وسعتها (R_f, C_f) ، ومقاومة الطبقة الخارجية وسعتها (R_{ct}, C_{dl}) الموضحة في الجدول (3).

الجدول (3) مقاومة طبقتي فلم أكسيد الحديد عند كمونات مختلفة، وسعتها.

$E_{passive}(V)$	R_f ($\Omega.cm^2$)	C_f ($F.cm^{-2}$)	R_{ct} ($\Omega.cm^2$)	C_{dl} ($F.cm^{-2}$)
-0.4	$1.62*10^{+1}$	$2.66*10^{-4}$	$1.45*10^{+2}$	$2.28*10^{-4}$
-0.2	$2.88*10^{+1}$	$1.28*10^{-4}$	$1.41*10^{+2}$	$1.28*10^{-4}$
+0.2	$5.12*10^{+2}$	$4.91*10^{-5}$	$9.29*10^{+3}$	$5.87*10^{-5}$
+0.4	$1.04*10^{+3}$	$2.93*10^{-5}$	$1.11*10^{+4}$	$5.11*10^{-4}$
+0.5	$2.13*10^{+3}$	$4.08*10^{-5}$	$2.08*10^{+4}$	$4.94*10^{-5}$
+0.7	$3.58*10^{+2}$	$2.70*10^{-5}$	$8.65*10^{+3}$	$3.50*10^{-5}$

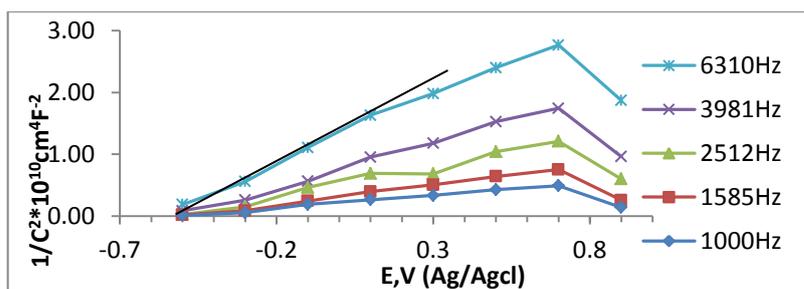
يوضح الجدول (3) أن قيمة مقاومة الفلم R_f ومقاومة انتقال الشحنة R_{ct} في وضع التوازن عند كمون الدارة المفتوحة ($-0.3V$ و $-0.2V$) والذي يتراوح بين (141Ω - 29Ω) مما يدل على أن لفلم أكسيد الحديد (II) دور كمنصف ناقل على سطح الحديد، تعتمد قيم المقاومة والسعة على كمون التشكل، حيث تزداد مقاومة الفلم عند الكمونات المنخفضة نظراً لسرعة تشكل فلم أكسيد الحديد (نتيجة تآكل السطح)، ثم تزداد بمعدّل أدنى من قيم مقاومة انتقال الشحنة بسبب استقرار طبقة الفلم الداخلية وتعرض الطبقة الخارجية لمزيد من تفاعلات التحول بازدياد كمون التشكل، كما تزداد مقاومة انتقال الشحنة بازدياد كمون تشكل الأفلام الخاملة، وتصبح قيمتها من مرتبة

واحدة ($k\Omega$)، وتتناقص قيم سعة الفلم وسعة انتقال الشحنة نتيجة المقاومة الجيدة و الحماية الأفضل عند الكمونات المرتفعة [4].

3-4- تحديد نوع نصف الناقل لفلم أكسيد الحديد (II)، ودراسة خواصه الإلكترونية

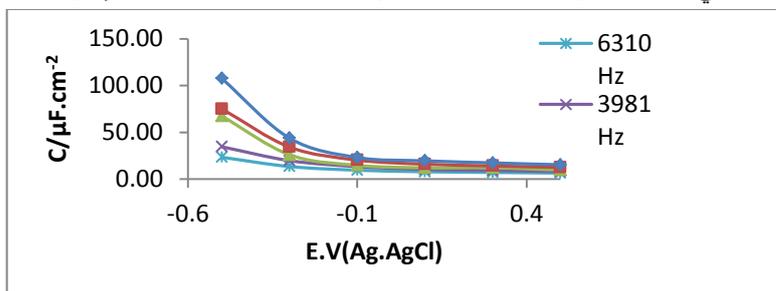
3-4-1- دراسة تأثير التردد في بنية نصف الناقل الإلكترونية

سُجّلت منحنيات Mott-Schottky للإلكترود الحديد المغموس مدة ساعة في محلول البورات الموقفي pH=9.3 عند ترددات مختلفة كما هو موضح بالشكل رقم (10).



الشكل (10) تحليل (M-S) لسطح الحديد المغموس في محلول البورات الموقفي مدة ساعة عند ترددات مختلفة

كما يوضح الشكل رقم (11) تغيير سعة نصف الناقل (فلم الأكسيد) على سطح الحديد المغموس في محلول البورات مدة ساعة عند ترددات مختلفة بدلالة كمون الإلكترود.



الشكل (11) تغيير سعة نصف الناقل (فلم الأكسيد) على سطح الحديد المغموس في محلول البورات مدة ساعة عند ترددات مختلفة بدلالة كمون الإلكترود.

يلخص الجدول رقم (11) نتائج تأثير التردد في بنية نصف الناقل الإلكترونية.

الجدول(4) نتائج تأثير التردد في البنية الإلكترونية لنصف الناقل

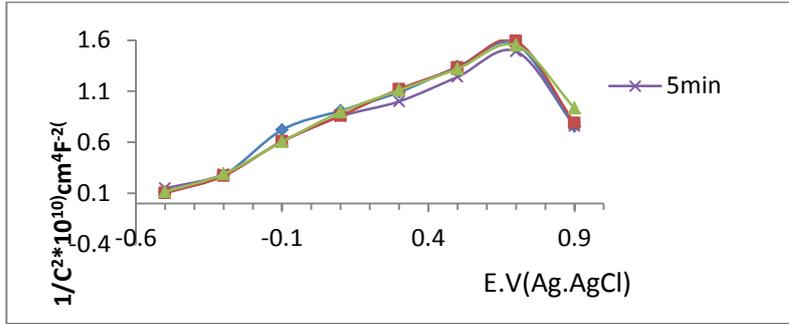
f/Hz	$1/C^2 * 10^{10} \text{ cm}^4 \text{ F}^{-2}$	$N_D (10^{21}, \text{ cm}^{-3})$	$C (\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$E_{\text{FB}}(\text{V})$
1000	0.05	2.04	43.7	-0.53±0.01
1585	0.09	1.25	34.2	
2512	0.15	0.71	25.9	
3981	0.26	0.47	19.7	
6310	0.86	0.29	13.4	

يشير الميل الموجب في الشكل (10) الى أنّ فلم الأكسيد المنشكل على سطح الحديد هو نصف ناقل من النوع n [1,2,12]. أي أن عدد شواغر (Vacancies) الذرات المانحة (o^-, o^{2-}) تزيد على عدد شواغر الذرات المتقبلة (Fe^{2+}, Fe^{3+}) [7,11]. ومن ثمّ فإن فلم أكسيد الحديد (II) نصف ناقل أنيوني لغلبة الشواغر الأنيونية فيه على الشواغر الكاتيونية [7] والمستقل عن الكمون المطبق كما في الشكل (6). تشير منحنيات (M-S) عند ترددات مختلفة إلى الشكل غير المتبلور (المبعثر) لفلم الأكسيد وهي مزية لأنصاف النواقل غير المنتظمة [3,4]. ومن ناحية أخرى تشير النتائج الموضحة بالجدول رقم (4) إلى انخفاض سعة نصف الناقل (فلم الأكسيد) بازدياد التردد، يفسر ذلك انخفاض الحركة الأيونية لشحنات الطبقة السطحية (معدن - محلول)، ومن ثمّ انخفاض كثافة الذرات المانحة (N_D) [8]. إنّ كمون الطبقة السطحية الفاصلة بين الإلكترود والمحلول (E_{FB}) يبقى ثابتاً في أثناء جريان التفاعل الكهركيميائي وفق التفاعل والشروط المدروسة بقيمة وسطية (E_{FB}) بحدود (-) 0.53V، وهي بعيدة بعض الشيء عن كمون الدارة المفتوحة (-0.2V, -0.3V)، وهذا منطقي لثبات الشروط المدروسة لكل من الإلكترود والمحلول في أثناء حدوث التفاعل [11]. يعود السلوك غير الخطي في منحنيات (M-S) إلى:

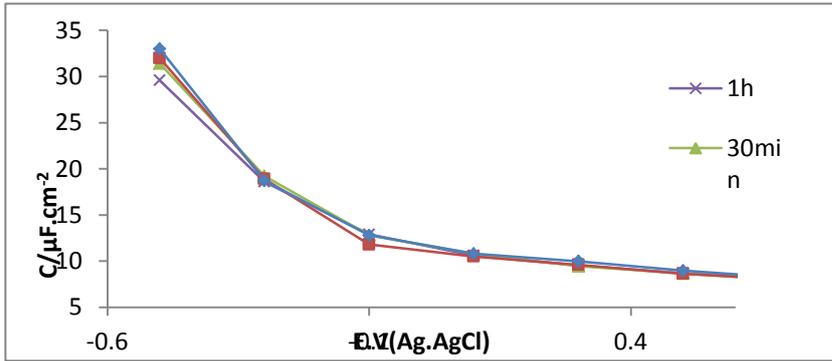
1- التوزع غير المتجانس للذرات المانحة على سطح الإلكترود.

- 2- تغيير كمون طبقة هولمبولتز تبعاً لخواص السطح.
 3- خواص السطح بحسب أنواع الذرات المانحة كما في تفاعلات تشكل الأكسجين (O, O^{2-}) [11].

2-4-3- دراسة تأثير زمن تشكل الأكسيد (نصف الناقل) في البنية الإلكترونية
 يُستقطب إلكترود الحديد في محلول البورات الموقفي عند قيمة كمون $+0.5V$ لأزمنة مختلفة وتُسجل منحنيات (M-S) الموضحة بالشكل رقم (12).



الشكل (12) تحليل (M-S) لسطح الحديد المستقطب في محلول البورات لأزمنة مختلفة عند كمون $+0.5V$ والتردد $1000Hz$ بدلالة كمون الإلكترود



الشكل (13) دراسة تغيير سعة نصف الناقل (فلم الأكسيد) المتشكل على سطح الحديد المستقطب في محلول البورات لأزمنة مختلفة عند قيمة كمون $+0.5V$ والتردد $1000Hz$ بدلالة كمون الإلكترود

تُلخّص نتائج تأثير زمن تشكّل نصف الناقل في بنيته الإلكترونية في الجدول رقم (5):

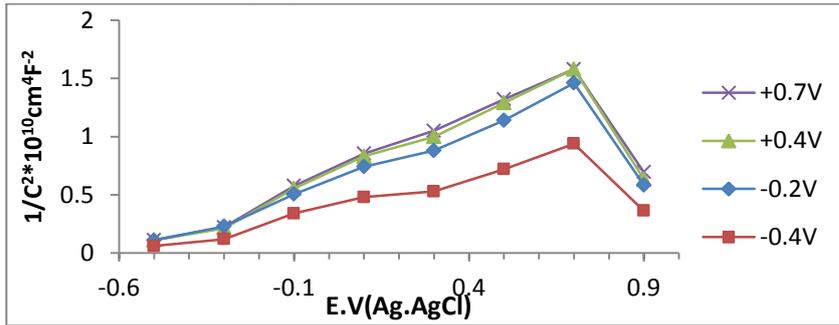
الجدول (5) تأثير زمن الاستقطاب في بنية نصف الناقل الإلكترونية

t(min)	$1/C^2 \cdot 10^{10} (\text{cm}^4 \text{F}^{-2})$	$N_D (10^{21}, \text{cm}^{-3})$	C ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	$E_{\text{FB}}(\text{V})$
5min	0.74	0.64	8.19	-0.53±0.01
15min	0.77	0.61	8.01	
30min	0.82	0.57	7.94	
60min	0.85	0.55	7.88	

يوضح الجدول (5) انخفاض سعة نصف الناقل بازدياد مدة الغمس ، يعزى ذلك إلى ضعف الانتشار الأيوني عند الطبقة المشحونة السطحية للحديد في المحلول، ومن ثمّ تناقص كثافة الذرات المانحة، بينما يبقى كمون الطبقة السطحية بحدود (-0.53V) لثبات خواص الإلكترود والمحلّول في أثناء التفاعل [11].

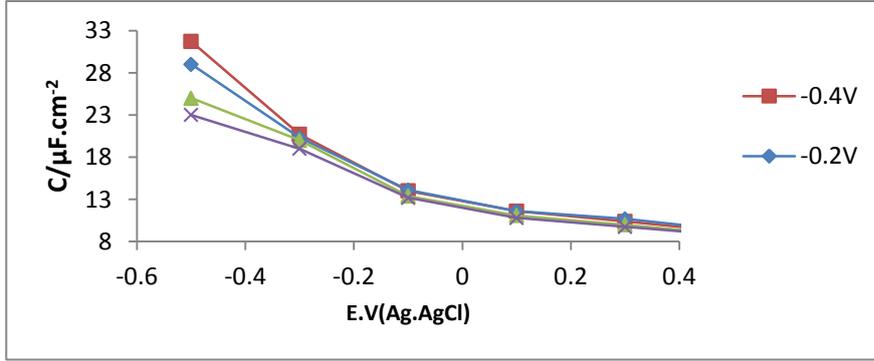
3-4-3- دراسة تأثير كمون التشكّل في بنية نصف الناقل الإلكترونية:

يُغمس الإلكترود في محلول البورات الموقى مدة ربع ساعة استقطاب عند قيم كمونات مختلفة (-0.4, -0.2, +0.4, +0.7V)، وتقاس السعة الكهربائية كتابع لكمون الإلكترود فنحصل على المنحنيات الموضحة بالشكل رقم (14).



الشكل (14) تحليل (M-S) لإلكترود الحديد المستقطب مدة ربع ساعة في محلول موقى من البورات عند كمونات مختلفة

كما يوضح الشكل رقم (15) تغير السعة بدلالة كمون إلكتروود الحديد المستقطب مدة ربع ساعة في محلول موقفي من البورات عند كمونات مختلفة.



الشكل (15) تغير السعة بدلالة كمون إلكتروود الحديد المستقطب مدة ربع ساعة في محلول موقفي من البورات عند كمونات مختلفة.

كما يوضح الجدول رقم (6) تغير كمون تشكل الأفلام الخاملة على بنيتها الإلكترونية.

الجدول (6) تأثير تغير كمون تشكل الأفلام الخاملة على بنيتها الإلكترونية

E/V	$1/C^2 * 10^{10} (\text{cm}^4 \text{F}^2)$	$N_D (10^{21}, \text{cm}^{-3})$	C ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	$E_{\text{FB}}(\text{V})$
-0.4	0.36	1.07	19.1	-0.5±0.01
-0.2	0.58	0.68	19.3	
+0.4	0.63	0.60	18.8	
+0.7	0.69	0.58	18.7	

ينتضح من الجدول (6) تناقص سعة نصف الناقل C وكثافة الذرات المانحة N_D بازدياد كمون التشكل، ويعزى ذلك إلى ازدياد ثخانة فلم الأكسيد المتشكل.

4-4-3- حساب ثخانة فلم الأكسيد:

ترتبط ثخانة فلم الأكسيد على سطح الحديد بسعة الطبقة المضاعفة بالعلاقة الآتية [12]:

$$\delta_{\text{org}} = \frac{\epsilon \epsilon_0}{C_{\text{dl}}} \quad (6)$$

حيث:

ϵ_0 : ثابت العزل الكهربائي للفراغ $8.85 \times 10^{-14} \text{ Fcm}^{-1}$. ϵ_r : ثابت العزل النسبي
لأكسيد الحديد [1]. δ_{org} : ثخانة فلم الأكسيد (nm) C_{dl} : سعة الطبقة
المضاعفة ($\mu\text{F.cm}^{-2}$).

حُسبت ثخانة فلم الأكسيد عند أزمنة استقطاب مختلفة لإلكترود الحديد في محلول
البورات (5-15-30-60)min.

يوضح الجدول (7) قيم السعة وثخانة فلم الأكسيد عند أزمنة استقطاب مختلفة

الجدول (7) سعة فلم أكسيد الحديد (II) وثخانته عند أزمنة استقطاب مختلفة

t(min)	$C_{\text{dl}} (\mu\text{F.cm}^{-2})$	$\delta_{\text{org}}(\text{nm})$
5	8.19	324
15	8.01	331
30	7.94	334
60	7.88	337

ينضح من الجدول (7) تناقص سعة الطبقة المضاعفة نتيجة تناقص ثابت العزل
الكهربائي النسبي، بسبب ازدياد ثخانة الفلم وفق العلاقة (6)، حيث تزداد ثخانة الفلم
بازدياد زمن الاستقطاب بفروقات ضئيلة. بلغت ثخانة الفلم ($\delta=330 \pm 4 \text{ nm}$) نتيجة
انتشار ذرات O^{2-} على سطح الإلكترود وامتزاز إلكتروناته الحرة مشكلاً طبقة
ممانعة تحميه من التأكل.

3-4-5- حساب معامل انتشار شواغر الأكسجين

يؤدي الاستقطاب الأنودي للحديد في محلول البورات إلى ازدياد ثخانة فلم الأكسيد
كما لوحظ في نتائج التحليل الكهركيميائي والمجهري، نتيجة انتشار الذرات المانحة
داخل طبقة الأكسيد. يوضح نموذج العيب النقطي (PDM) عدم اعتماد التيار
الأيوني المار في الحديد على كمون تشكل الفلم، ولكنه يعتمد على انتقال الشواغر

الأيونية (vacancies ions) أو ذرات الأكسجين أو أيونات المعدن بالتأثير الكهراكدي في نصف الناقل على حسب نوع نصف الناقل n أو p [7,13] . تساوي قيمة تيار الحال المستقرة عند تشكل فلم الأكسيد في مجال كمون التشكل في نصف الناقل من النوع n (فلم الأكسيد) ($5 \cdot 10^{-8} \text{ A.cm}^{-2}$) كما في الفقرة (1-2) .
بالاعتماد على علاقة نيرنست – بلانك [7] يمكن تعيين معامل الانتشار الأكسجين D_0 :

$$D_0 = - J_0 RT / 2 F w_2 H \quad (7)$$

حيث:

J_0 : معامل التدفق للحالة المستقرة لشواغر الأكسجين. w_2 : قيمة تجريبية ($1.32 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$) .
 H : قوة الحقل الكهربائي ($2.44 \cdot 10^6 \text{ Vcm}^{-1}$). R, T : ثابت الغازات العام ودرجة الحرارة المطلقة على التوالي. F : ثابت فرادي (96500 mol^{-1}).
يمكن تعيين معدّل التدفق لشواغر الأكسجين من كثافة التيار الخامل في الحال المستقرة من العلاقة [7]:

$$J_0 = - j_{ss} / 2e \quad (8)$$

حيث:

e : شحنة الإلكترون ($1.602 \cdot 10^{-19}$). j_{ss} : ($0.5 \cdot 10^{-8} \text{ Acm}^{-2}$) (من الفقرة 1-2) .
بالتعويض في العلاقة (8) يكون معدّل التدفق $j_0 = 2.5 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ ، بتعويض قيمة معدّل التدفق في العلاقة (7)، فإنّ معامل انتشار شواغر الأكسجين يساوي $D_0 = 0.01 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ، وهي قيمة قريبة من القيمة المنشورة في [7]. وهي قيمة صغيرة مما يؤكد التوافق مع قيم مقاومة انتقال الشحنة المرتفعة، ومن ثمّ يؤكد حماية فلم الأكسيد لإلكتروود الحديد من التآكل.

4- الاستنتاجات

- 1- يتشكل فلم أكسيد الحديد عند غمسه في محلول البورات الموقى pH=9.3 في مجال الكمون (-0.4,+0.9V)، ويُشكل طبقة ممانعة تحمي الحديد من التآكل، وهو يوافق شروط تثبيت الحديد وفق ما ورد في مخطط بوربيكس (ضبط pH والكمون) لمراحل تشكل أكاسيد الحديد وفق المرجع [11].
- 2- بيّنت نتائج الدراسة الكهركيميائية والمجهرية أنّ فلم أكسيد الحديد نصف ناقل من النوع n. تتخفض كثافة ذراته المانحة (O^-, O^{2-}) وسعتها C، وتزداد مقاومته (R) بازدياد زمن الاستقطاب وكمون التشكل نتيجة ازدياد ثخانة الفلم كما نوقش في النص. وافقت هذه النتائج ما توصل إليه في المرجع [14] عند قيمة pH=8.4، يعود هذا التوافق إلى بقاء الحديد في مجال pH الذي يتشكل عنده أكسيد الحديد الخامل.
- 3- بلغت أعلى مقاومة لفلم أكسيد الحديد عند مجال كمون استقطاب من +0.5V إلى +0.7V الغمس ساعة عند التردد 6310Hz وفق الشروط المدروسة.
- 4- حُسبت ثخانة الفلم وهي من رتبة (330nm)، ومعامل انتشار ذرات الأكسجين وهو من رتبة ($10^{-18} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$) وهي قيمة صغيرة دليل على انخفاض الذرات المانحة للإلكترونات على سطح فلم الأكسيد ومن ثمّ ازدياد مقاومته، تقارب قيمة معامل الانتشار المحسوبة تلك التي في المرجع [7] مما يؤكد صحتها. يدل ذلك على المقاومة الجيدة لفلم الأكسيد القادر على حماية سطح الإلكترود من التآكل في مجال كمون التشكل المدروس.

5- المراجع العلمية

- 1- H.,Gareth. The Electrochemistry of Corrosion. Original work of J.G.N Thomas, Beginners Guide to Corrosion February 2003.
- 2- H., Taleb, Ibrahim .Corrosion Inhibition of Mild Steel using Fig Leaves Extract in Hydrochloric Acid Solution. American University of Sharjah, Department of Chemical Engineering, P.O. Box 26666, Sharjah, United Arab Emirates. 12 October. pp 6442 - 6455.2011.
- 3-L. Hamadou, etal,Characterisation of passive films formed on low carbon steel in borate buffer solution (pH 9.2) by electrochemical impedance spectroscopy. Laboratoire de Mate´riaux, Electrochimie et Corrosion, Universite´ Mouloud MAMMERI de,Tizi-Ouzou, B.P. 17 (15000), Algeria. 23 February.pp 1510–1519.2005.
- 4- Y, Xia,etal, Formation of Passive Films of Carbon Steel in Borate Buffer and Their Degradation Behavior in NaCl Solution by SECM. Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, PR China .pp 3057 – 3073, 2013.
- 5- g., zhan, etal. A comparison of pitting susceptibility of Q235 and HRB335 carbon steels used for reinforced concrete New Century Concrete of Guangdong Foundation Co., Ltd, Guangzhou 510660, China 3(1).,pp11-17.2013.
- 6- M.J. Graham, Passivity of Iron, Institute for Microstructural Sciences National Research Council of Canada.,Ottawa, Canada K1A 0R6,2002.
- 7- M, Metikoš Huković,etal., Surface Modification of Iron for Corrosion Protection: Kinetics of Anodic Film Formation and Electroreduction. Department of Electrochemistry, Faculty of Chemical Engineering and Technology, University of Zagreb, P.O. Box 177, 10000 Zagreb, Croatia October, 9232 - 9247, 2012.
- 8- j., wang,etal.. Electrochemical and Passivation Behavior of Duplex Stainless Steel in Simulated Concrete Pore Solution. College of

- Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Tai yuan 030024, Shanxi, China; 12 November, pp 11515 – 11527., 2017.
- 9- Q.D. Zhong,etal., Semiconducting Behavior of Carbon Steel in Electrolyte Solution.Key Lab of Modern Metallurgy & Materials Processing, School of Materials Science and Engineering, Shanghai University,Shanghai, 200072, China, 9 September,pp1-5, 2008.
 - 10- K., Daub.etal .A Study of Gamma Radiation Induced Carbon Steel Corrosion. The University of Western Ontario, London,pp 1-300,2013.
 - 11- W., Jon,Electronic Properties of Passive Films on Carbon Steel Rebar in Simulated Concrete Pore Solutions. Oregon State University , June 5, 2015.
 - 12 -K., Ambrish Singh,. Dapsone: A Novel Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Acid Media. Institute of Technology Banaras Hindu University, Varanasi 221005, India ,pp 43-51.2010.
 - 13- D,Digby. *et al.* Macdonald, The Passive State in Our Reactive Metals-Based Civilization. Department of Materials Science and Engineering, Center for Electrochemical Science and Technology,Pennsylvania State University, University Park, PA 16802, USA, pp 1143–1185.2012.
 - 14- LL, *et al.*, Chemical composition and Mott-Schottky analysis of passive film formed on G3 alloy in bicarbonate/carbonate bufier solution. (Tsinghua University Beijing 100084, China). 18 June 2010.