

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

УДК 621.794.42:546.56

ПРОДУКТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ МЕДИ И ЕЁ СПЛАВОВ

© 2003 Э.Б.Хоботова, В.И.Ларин, М.А.Добриян

Методами рентгенографии и поляризационных кривых изучено поверхностное фазообразование на меди и её сплавах при химической обработке. Показано, что твёрдофазные слои состоят из CuO и $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Изучено их катодное восстановление, определены продукты восстановления и толщина слоёв.

Обработка поверхности меди и её сплавов широко используется в различных отраслях. Химическое травление и полирование сопровождаются образованием на поверхности металла пассивирующих слоёв, природа которых не всегда определена. Вместе с тем, качество обработки зависит от химического состава поверхностных фазовых слоёв и их толщины. В литературе имеются сведения о пассивации меди в щелочных и кислых растворах соединениями Cu_2O , CuO и $\text{Cu}(\text{OH})_2$ [1-6], в солянокислых растворах CuCl и Cu_2O [7-9] и в медноаммиачных хлоридных растворах – последовательным образованием CuCl , Cu_2O , $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ [10-12]. Сведений об образовании твёрдых поверхностных слоёв на меди в растворах пероксида водорода [13] и фосфорной кислоты [14] гораздо меньше, а для сплавов они практически отсутствуют, хотя подобные растворы используются на производстве.

Целью работы являлось определение природы и толщины образующихся твёрдофазных плёнок на меди и её сплавах при их химическом растворении. Использовали медь марки М-99, латунь Л-68 и сплав МНЦ 15-20 (нейзильбер: 13.5–16.5% Ni + Co и 18–22% Zn).

Эксперименты по восстановлению пассивирующих слоёв проводили с помощью метода поляризационных кривых в потенциостатическом и потенциодинамическом режимах на потенциостате ПИ-50-1 с программатором ПР-8, вспомогательным платиновым электродом и хлорсеребряным электродом сравнения. В качестве рабочего электрода использовали впрессованный в тефлон стержень из исследуемого металла. До опыта электрод полировали, обезжиривали спиртом и в течение 1 мин протравливали в разбавленном растворе H_2O_2 . Все значения E приведены относительно стандартного водородного электрода. В качестве электролита использовали раствор состава, моль· dm^{-3} : 2.1 H_2O_2 + 0.06 H_2SO_4 + 0.8 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Катодное восстановление проводили в стандартном тетраборатном буферном растворе при 25 °C.

Природу поверхностных соединений определяли рентгенофазовым анализом на установке УСР-2.0 с камерой DSK в медном отфильтрованном излучении. Идентификацию соединений проводили при помощи базы данных JCPDS [15]. Результаты рентгенофазового анализа приведены в таблице 1. Согласно им при химическом растворении меди и её сплавов на их поверхностях формируются соединения Cu_2O , CuO и $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Причём стационарный потенциал меди более положительный, чем латуни и нейзильбера. На основании его значения (0.53 В) можно предположить, что на поверхности металла образуется соединение CuO [16] по реакции



Таблица 1. Результаты рентгенофазового анализа поверхностных твёрдофазных слоёв, полученных при химическом растворении меди, её сплавов, и продуктов их катодного восстановления

№ опыта	E, В.	Соединение			
		Cu	Cu ₂ O	CuO	Cu(OH) ₂
Медь М-99					
1	0.55 (стаци.)	-	-	Много	Мало
2	-1.2	Мало	Мало	Много	Мало
3	-1.5	Мало	Много	Много	Мало
4	-1.8	Много	Много	Мало	-
Латунь Л-68					
5	0.50 (стаци.)	-	-	Много	Мало
6	-1.2	Мало	Мало	Много	Мало
7	-1.5	Много	Мало	Мало	-
8	-1.8	Много	Мало	Мало	-
Нейзильбер МНЦ 15-20					
9	0.45 (стаци.)	-	-	Много	Много
10	-1.0	Мало	Мало	Много	Много
11	-1.2	Мало	Мало	Много	Мало
12	-1.5	Много	Мало	Мало	Мало
13	-1.8	Много	Мало	Мало	-

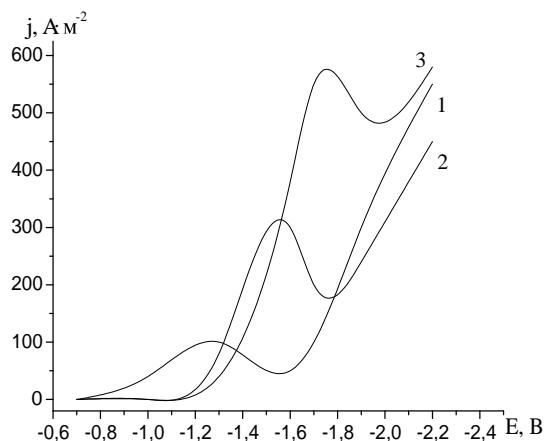


Рис. 1. Катодные вольтамперограммы для меди в тетраборатном растворе при скорости развертки потенциала $S = 10^{-2}$ В·с⁻¹ и предварительном выдерживании меди в растворе полирования пероксида водорода в течение, с: 1 – 30; 2 – 60; 3 – 90.

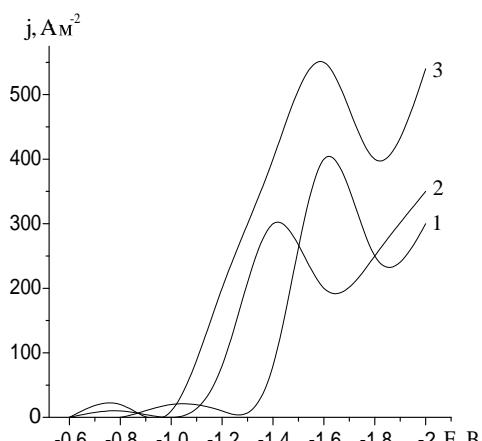
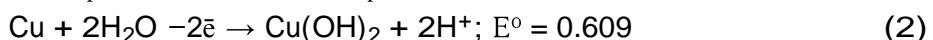


Рис. 2. Катодные вольтамперограммы для латуни Л-68 (1) и нейзильбера МНЦ 15-20 (2, 3) в тетраборатном растворе при $S = 10^{-2}$ В·с⁻¹ и предварительном выдерживании образцов в растворе полирования пероксида водорода в течение, с: 1, 2 – 90; 3 – 180.

Линии, соответствующие CuO, на рентгенограммах более интенсивные, чем линии для Cu₂O и Cu(OH)₂ (соответственно, в таблице используются термины «много» и «мало»). Гидроксид Cu (II) может образовываться как по реакции



при непосредственном окислении меди [16], так и в последовательном превращении из CuO [1, 2]. Стационарные потенциалы меди и её сплавов меньше, чем E° реакции (2), поэтому Cu(OH)₂ образуется мало, что подтверждают данные рентгенофазового анализа.

При катодном восстановлении пассивирующих слоёв на меди на j,E -кривых наблюдаются один катодный пик для меди и два – для её сплавов (рис. 1, 2).

Катодные пики восстановления поверхностных соединений становятся выше с увеличением времени химического полирования. Это однозначно свидетельствует об утолщении фазовых плёнок при химической обработке поверхности. Потенциалы восстановления (E_k) лежат в области $-(1.2 \dots 1.7)$ В. Визуально на поверхности меди в области E_k наблюдается образование осадка чёрного цвета, а при дальнейшем сдвиге потенциала в катодную область – выделение водорода. Соединениями чёрного цвета могут быть высокодисперсные медь ($E < -1.5$ В) и Cu_2O ($E < -1.2$ В).

Для латуни и нейзильбера катодные j,E -кривые (рис. 2) характеризуются наличием двух пиков восстановления. Для сплава МНЦ 15-20 j,E -кривые сдвинуты в анодную область. Первый пик фиксируется при $E_k > -0.9$ В, а второй – в области $-(1.2 \dots 1.7)$ В. Визуально после первого пика тока на поверхности электродов не наблюдается никаких изменений, а после второго пика появляется осадок чёрного цвета. Можно предположить, что первый катодный пик соответствует катодному восстановлению соединений $\text{Zn} (\text{II})$ и $\text{Ni} (\text{II})$. Рентгенофазовый анализ осадка с поверхности сплавов, выдержаных при более катодном потенциале ($E = -0.96$ В), показал отсутствие соединений цинка и никеля. Высота первого катодного пика (j_k) зависит от содержания цинка в латуни и никеля – в нейзильбере, что подтверждается данными таблицы 2.

Восстановление CuO и Cu(OH)_2 до Cu_2O и Cu протекает при более отрицательных потенциалах (область второго катодного пика). Об этом свидетельствуют и данные таблицы 1. Причём нейзильбер является единственной металлической фазой, на которой в существенном количестве образуется соединение Cu(OH)_2 (таблица 1, образец №9).

Таблица 2. Зависимость величины пика тока восстановления (j_k) поверхностных соединений от количества Zn в латуни и Ni в нейзильбере

$j_k, \text{A}\cdot\text{м}^{-2}$	Содержание Zn в латуни	$j_k, \text{A}\cdot\text{м}^{-2}$	Содержание Ni в нейзильбере
10	20	13	13.5
12	32	16	15.5
18	38	20	16.5

Согласно данным таблицы 1 восстановление поверхностных фаз до меди и Cu_2O происходит при более отрицательных потенциалах латуни и нейзильбера, чем меди. Для меди характерно неполное восстановление до Cu_2O (сравните образцы № 3, 4 и 7, 8 или 3, 4 и 12, 13).

Таким образом, при химической обработке в растворе пероксида водорода поверхностные твёрдые фазы на меди и её сплавах, в основном, состоят из соединений меди CuO и Cu(OH)_2 , восстанавливющихся в последовательности, обратной их образованию. Сначала восстанавливается Cu(OH)_2 , а затем CuO . Этому соответствует исчезновение линий Cu(OH)_2 на рентгенограммах образцов №7, 8, 13 (таблица 1) и снижение их интенсивности для образцов №11, 12, в то время как линии CuO интенсивные (образец №11).

Можно предположить, что структура поверхностного слоя не слоистая, а “мозаичная”. Образование Cu(OH)_2 может идти в направлении от поверхности металла к внешней стороне осадка в результате протекания реакции (2) и в обратном направлении за счёт гидратации CuO на стороне осадка, обращённой к раствору. Авторы работы [17] считают, что контролирующим скорость наращивания слоя процессом является первый. Итогом двух противоположно направленных процессов является образование смешанной структуры поверхностного слоя. Его компонент Cu(OH)_2 обладает гораздо более высокой ионной проводимостью, чем CuO [18]. Этот фактор является определяющим для проникновения через слой ионов $\text{Zn} (\text{II})$ и $\text{Ni} (\text{II})$.

Толщина поверхностного слоя нарастает во времени, из чего можно заключить, что преобладающим процессом является рост слоя, а не его растворение в пероксидном электролите. Относительную толщину слоя можно рассчитать по формуле

$$h = \frac{M \cdot Q}{Z \cdot F \cdot \rho}, \text{ мкм}, \quad (3)$$

где M – молярная масса поверхностного соединения (среднее арифметическое из M_{CuO} и $M_{\text{Cu(OH)}_2}$ (88.5); ρ - плотность поверхностного слоя (определялась аналогично M), равная $4,9 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$; $Z = 2$; F – число Фарадея; Q – количество электричества, пошедшее на восстановление поверхностного слоя (определен по площади пика восстановления).

Рассчитанные величины толщины поверхностных слоёв приведены в таблице 3. Наименьшая толщина слоя на чистой меди, наибольшая – на латуни.

Таблица 3. Толщина поверхностных слоёв на меди, латуни и нейзильбере при различном времени выдержки в растворах химического полирования

Время химической обработки, с	Толщина поверхностного слоя, мкм, на		
	меди	латуни	нейзильбере
30	0.1	0.23	0.17
60	0.15	0.30	0.22
90	0.38	0.45	0.40

Так как полное катодное восстановление поверхностных слоёв не происходит, то их реальная толщина несколько больше рассчитанной. За счёт образования твёрдофазных слоёв соединений меди собственно и происходит химическое полирование и сглаживание шероховатости поверхности, так как компоненты сплавов не участвуют в процессе полирования, а именно: **Ni** в растворе пероксида водорода не растворяется, а чистый **Zn** – быстро растворяется, за счёт чего шероховатость может увеличиться. Исходя из наибольшей толщины пассивирующего слоя на латуни, можно заключить, что качество её полирования наиболее высокое.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГФФК МОН Украины, проект 03.07.117.

Литература

1. Tromans D., Sun R.-R. Anodic behavior of copper in weakly alkaline solutions. *J. Electrochem. Soc.* 1992. Vol. 139. № 7. P. 1945 – 1951.
2. Brisard G.M., Rudnicki J.D., McLarnon F., Cairns E.J. Application of probe beam deflection to study the electrooxidation of copper in alkaline media. *Electrochim. Acta.* 1995. Vol. 40. № 7. P. 859 – 865.
3. Metikos-Hukovic M., Babic R., Paic I. Copper corrosion at various pH values with and without the inhibitor *J. Appl. Electrochem.* 2000. Vol. 30. № 5. P. 617 – 624.
4. Da Costa S.F., Agostinho S.M., Rubim J.C. Spectroelectrochemical study of passive films formed on brass electrodes in 0,5 M H_2SO_4 aqueous solutions containing benzotriazole (БТАН). *J. Electroanal. Chem.* 1990. Vol. 295. № 1-2. P. 203 – 214.
5. Tromans D., Ahmed T. Active/ passive behavior of copper in strong sulfuric acid. *J. Electrochem. Soc.* 1998. Vol. 145. № 2. P. 601 – 608.
6. Xu H.-C., Seshadri G., Kelber J.A. Effect of sulfur on the oxidation of copper in aqueous solution. *J. Electrochem. Soc.* 2000. Vol. 147. № 2. P. 558 – 561.
7. Введенский А.В., Маршаков И.К. Термодинамика и кинетика коррозии меди в разбавленных растворах и обессоленной воде. *Задачи металлов.* 1983. Т. 19. № 2. С. 282 – 287.
8. Gu Z.N., Fahidy T.Z. An experimental study of anodic dissolution of copper in aqueous sodium chloride via laser-induced image processing. *J. Appl. Electrochem.* 1989. Vol. 19. № 3. P. 354 – 360.
9. Хоботова Э.Б., Ларин В.И. Электрохимическое поведение меди в растворах хлорида меди (II). *Укр. хим. журн.* 1996. Т. 62. № 10. С. 107 – 112.
10. Хоботова Э.Б. Влияние режима потенциодинамического сканирования на пассивацию меди. *Журн. прикл. химии.* 1992. Т. 65. № 8. С. 1761 – 1768.
11. Хоботова Э.Б., Баумер В.Н. Продукты анодного и химического растворения меди в аммиачных растворах. Природа пассивирующих осадков. *Электрохимия.* 1993. Т. 29. № 5. С. 616 – 621.

12. Хоботова Э.Б., Глушко В.И. Продукты анодного и химического растворения меди в аммиачных растворах. Временной эффект при образовании пассивирующих слоев. Электрохимия. 1994. Т. 30. № 5. С. 616 – 624.
13. Weis A. Azen von Leiterplatten auf der Basis von Wasserstoffperoxid und Schweifelsaure. Galvanotechnik. 1990. Bd. 81. № 10. S. 3669 – 3673.
14. Галушко В.П., Мешко В.Д., Ковтун В.Н. Периодические явления при анодном растворении меди в ортофосфорной кислоте. Укр. хим. журн. 1972. Т. 38. № 11. С. 1100 – 1103.
15. Powder Diffraction File. Pennsylvania, 1977.
16. Справочник по электрохимии. Под ред. А.М. Сухотина.Л.: Химия, 1981. 488 с.
17. Shoesmith D.W., Lee W. The dissolution of cupric hydroxide films from copper surfaces. Electrochim. Acta. 1977. Vol. 22. № 12. Р. 1411 – 1417.
18. Лазарев В.Б., Красов В.Г., Шаплыгин И.С. Электропроводность окисных систем и плёночных структур. М.: Наука, 1979. 490 с.
19. Кричмар С.И., Шапунов Л.А., Галушко В.П. О дифференциальной ёмкости медных анодов в H_3PO_4 . Журн.физ.химии. 1956. Т.30. №7. С. 1452-1454.

Поступила в редакцию 18 ноября 2003 г.

Kharkov University Bulletin. 2003. №596. Chemical Series. Issue 10(33). Khobotova E.B., Larin V.I., Dobriyan M.A. Products of chemical treatment of copper and its alloys surface.

The surface phases of copper and its alloys during their chemical treatment were studied by methods of roentgenography and polarization curves. It was shown that the solid phase layers consist of CuO and $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Their cathodic reduction were studied. The products of reduction and the thickness of layers were determined.