

УДК 621.794.42:546.56

ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ПАССИВИРУЮЩИХ СОЕДИНЕНИЙ НА МЕДИ В АММИАЧНЫХ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2003 Э.Б. Хоботова, В.И.Ларин, В.В. Даценко

Методом цикловольтамперометрии изучена многослойная пассивация меди в аммиачных хлоридных растворах. Зарегистрировано увеличение проводимости поверхностных слоев в результате граничной диффузии ионов Cu(II) и их концентрирования в поликристаллических осадках. Эффект усиливается при увеличении степени разрыхления слоя, многократном сканировании потенциала и возможности протекания встречной диффузии ионов Cu(II) . Наибольший эффект наблюдается для соединения $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu(OH)}_2$. Приведены зависимости токов пассивации от номера цикла сканирования потенциала.

Развитие теории пассивации металлов и сплавов требует выяснения ряда вопросов, связанных с модификацией поверхностных слоев, изменением их физико-химических свойств. Это особенно актуально для повышения качества обработки поверхности металла, например, при травлении меди. Одной из причин модификации поверхностных пленок является диффузия чужеродных катионов по границам зерен твердой фазы. Для поликристаллических тел коэффициент граничной диффузии намного превышает коэффициент диффузии в объеме зерна. В литературе имеются сведения об уплотнении и повышении проводимости пассивирующих пленок на меди в результате диффузии катионов раствора по границам зерен. Так, для кислых хлоридных растворов в работах [1-3] зафиксировано увеличение проводимости слоя CuCl при длительной выдержке меди в растворах CuCl_2 и FeCl_3 в результате захвата ионов Cu(II) и Fe(III) и образования нестехиометрических поверхностных соединений. Кроме того, в подобных условиях возможно изменение n -типа проводимости CuCl . Примеси, находясь на границе зерна, могут также «залечивать» дефекты и уменьшать структурные различия между телом зерна и его границей [4-6]. Аналогичные результаты получены авторами работ [7,8] при изучении пассивации меди соединением Cu_2O в растворах щелочей. Ионы NH_4^+ могут проникать в поверхностный слой Cu_2O , образуя в твердом растворе замещения центры с положительным эффективным зарядом [9].

В настоящей работе рассмотрены вопросы изменения свойств поверхностных соединений, образующих многослойное пассивирующее покрытие, при растворении меди в аммиачных хлоридсодержащих растворах. Как установлено в работах [10-12], на меди при ее электрохимическом растворении с ростом потенциала последовательно образуются соединения CuCl , Cu_2O , $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu(OH)}_2$, чему на цикловольтамперограммах отвечают пики тока, соответственно обозначенные AI, AII, AIII. Выбор состава раство-

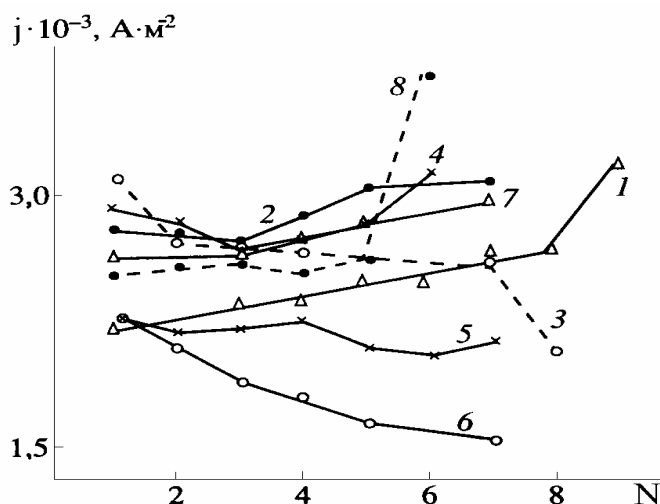


Рис. Зависимость токов пассивации $j_{\text{ПАI}}$ (1), $j_{\text{ПАII}}$ (2-4), $j_{\text{ПАIII}}$ (7, 8) и полной пассивации $j_{\text{ППАII}}$ (5, 6) от номера цикла N при многократном потенциостатическом сканировании в условиях: скорость развертки потенциала, $\text{В} \cdot \text{с}^{-1}$: 1, 4, 6, 8 – $3.33 \cdot 10^{-3}$; 2, 3, 5, 7 – $1.66 \cdot 10^{-3}$; $E_{\text{с.нач.}}$, В: 1, 2, 4-8 – (-0.14); 3 – (-0.13); $E_{\text{с.кон.}}$, В: 1, 2, 5, 7 – (-0.7); 3 – (-0.13); 4, 6, 8 – (-0.14); E_a , В: 1, 2, 4 – 8 – +1.4; 3 – +0.7 в растворе, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$: $0.5 \text{CuCl}_2 + 1.0 \text{NH}_4\text{Cl} + 0.5 \text{NH}_3$.

ра обусловлен оптимальными характеристиками травления меди.

В качестве метода исследования была выбрана цикловольтамперометрия в потенциодинамическом режиме при отсутствии вращения медного электрода. На рис. представлены зависимости токов пассивации и полной пассивации для различных анодных процессов на меди в аммиачных растворах от номера цикла при последовательном многократном снятии цикловольтамперограмм на одном и том же электроде в обновляющихся порциях раствора. Сканирование в указанных условиях не обеспечивает полного восстановления пассивирующих слоев в каждом цикле, происходит постепенное накопление поверхностных соединений. Многократное циклирование до высоких значений анодного потенциала ($E_a = 1.64$ В), при которых образуются ионы меди (II), благоприятствует их концентрированию в пассивных слоях. Это обеспечивает рост проводимости поверхностных соединений. Токи пассивации при этом увеличиваются с номером цикла. Подобное явление характерно для осадков CuCl (рис., кривая 1), Cu_2O (кривые 2, 4), $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ (кривые 7, 8), полученных для медленных (кривые 2, 7) и средних скоростей разверток потенциала (кривые 4, 8) и независимо от $E_{\text{сканиров.}}$, то есть степени катодного восстановления в каждом цикле (сравните кривые 2, 4 и 7, 8). Если $E_a = 0.7$ В (кривая 3), то $j_{\text{пдп}}$ уменьшается, так как в данном случае недостаточна концентрация образующихся Cu^{2+} -ионов, диффундирующих в слой Cu_2O .

Больше всего сказывается увеличение проводимости на слое $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, так как при высоких положительных потенциалах наблюдается встречная диффузия Cu^{2+} -ионов, облегченная за счет разрыхления слоя $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ при длительных анодных процессах.

$j_{\text{пдп}}$ уменьшается с номером цикла (рис., кривые 5, 6), то есть более позднее наступление пассивации с увеличением проводимости слоя Cu_2O не означает, что минимум пассивации станет менее глубоким. На величину тока полной пассивации, главным образом, оказывает влияние уплотнение слоя, его меньшая проницаемость для электролита, то есть чисто механические затруднения.

В работе [9] было показано влияние режима анодной поляризации на свойства пассивирующих соединений. В частности, выдержка электродов в потенциостатических условиях приводила к уплотнению слоя Cu_2O в гораздо большей степени, чем проведение потенциодинамического сканирования. Этим можно объяснить кажущееся противоречие выше представленных данных и результатов по восстановлению слоя Cu_2O на электродах, выдержанных при определенных E_a [9]. В последнем случае наблюдалось затруднение катодного восстановления. Величина заряда катодного восстановления пассивирующих слоев определяется, в основном, механическими затруднениями, уплотнением поверхностных осадков, "залечиванием" их структурных дефектов, меньшим доступом электролита в щели и разрывы сплошности слоя.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГФФИ МОН Украины (проект 03.07.117).

Литература

1. Кучеренко В.И., Морозова Н.В., Флеров В.Н. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1970. Т. 13. 8. С. 1172 – 1175.
2. Исаев В.В., Шмелев Ю.А., Кучеренко В.И. и др. Изв. вузов. Химия и хим. технол. 1977. Т. 20. 8. С. 1247 – 1249.
3. Хоботова Э.Б., Горобец С.Д. Журн. прикл. химии. 1991. Т. 64. 4. С. 785–789.
4. Бокштейн Б.С., Бокштейн С.З., Жуховицкий А.А. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. М.: Металлургия, 1974. 280 с.
5. Хоботова Э.Б., Красноперова А.П. Журн. прикл. химии. 1994. Т. 67. 11. С. 1808 – 1811.
6. Хоботова Э.Б., Красноперова А.П. Электрохимия. 1996. Т. 32. 5. С. 610 – 615.
7. Ord J.L., Desmet D.J., Huang Z.Q. J. Electrochem. Soc. 1987. Vol. 134. 4. P. 826 – 832.
8. Городынский А.В., Кублановский В.С., Колбасов Г.Я. и др. Докл. АН УССР. Сер. Б. 1989. 1. С. 35 – 38.
9. Цыганкова Л.Е., Жмырова Л.В., Вигдорович В.И. и др. Изв. вузов. Химия и хим. технол. 1985. Т. 28. 10. С. 88 – 91.

10. Хоботова Э.Б. Журн. прикл. химии. 1992. Т. 65. 8. С. 1761 – 1768.
11. Хоботова Э.Б., Глушко В.И. Электрохимия. 1994. Т. 30. 5. С. – 616 – 624.
12. Хоботова Э.Б., Свашенко В.В., Ларин В.И. Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73. 11. С. 1843 – 1849.

Поступила в редакцию 15 октября 2003 г.

Kharkov University Bulletin. 2003. №596. Chemical Series. Issue 10(33). E.B.Khobotova, V.I.Larin, V.V.Datsenko. The changing of properties of copper passive compounds in ammonia chloride solutions.

The multilayer passivation of copper in ammonia chloride solutions has been investigated by cyclic voltammetry method. The increase of surface layer conduction as a result of grain boundary diffusion of Cu(II) ions and its concentration in polycrystalline precipitates has been registered. The effect becomes stronger under the increase of layer porosity, the repeated potential scanning when Cu(II) contrary diffusion is possible. The strongest effect is for the $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ compound. The $j_{\text{passivation}} - N_{\text{scanning}}$ dependences are given.