

УДК 621.794.42:546.56

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПАССИВАЦИИ ПРИ РАСТВОРЕНИИ МЕДИ В РАСТВОРАХ ХЛОРИДА ЖЕЛЕЗА (III) В РАЗЛИЧНЫХ РЕЖИМАХ**

© 2008 Э. Б. Хоботова, В. И. Ларин, Л. М. Егорова, В. В. Даценко, М. А. Добрян

Изучены процессы модификации поверхностных соединений на меди при ее химическом и электрохимическом растворении в растворах хлорида железа(III). Показано, что при варьировании режима ионизации металла изменяются толщина, структура и проводимость соединения  $\text{CuCl}$ .

Травление меди, используемое в технологии изготовления плат печатного монтажа, сопровождается нежелательным процессом пассивирования поверхности металла его нерастворимыми соединениями (шламами). Данное явление снижает скорость и качество травления. Для выяснения условий травления меди в отсутствие шламов необходимо изучение процессов пассивации меди при ее химическом и электрохимическом растворении в растворах различного состава.

В литературе имеются сведения [1, 2] о химических и электрохимических процессах образования пассивирующих соединений на меди в кислых и аммиачных хлоридсодержащих растворах, определено место локализации реакции и последовательность формирования поверхностных пленок. В работах [3-5] показано, что при пассивировании меди в медноаммиачных растворах образуется многослойная пленка, составляющими которой являются  $\text{CuCl}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Определено [6-8], что образование всякого нового поверхностного слоя препятствует завершению формирования и модифицированию структуры и активности предшествующего соединения. Приведены отличия в «старении» и изменении при анодной поляризации осадков:  $\text{CuCl}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$  уплотняются, а  $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$  – разрыхляется, причем процесс уплотнения более медленный, чем разрыхление.

В работах [8, 9] показаны отличия пассивирующих слоев, образовавшихся в химических и электрохимических реакциях. Определено, что электрохимически сформировавшиеся пленки более плотные, менее растворимые и реакционно активные, чем образованные при химических взаимодействиях с компонентами раствора. Адгезия к поверхности меди и уплотнение анодно образованных слоев увеличиваются с ростом анодного потенциала, скоростью его сканирования и увеличением концентрации аммиака и  $\text{Cl}^-$ -ионов в растворе.

Целью настоящего исследования являлось изучение процессов пассивирования меди в растворах хлорида железа (III) при ее химическом и электрохимическом растворении и модифицирования поверхностных соединений под действием различных факторов.

Методом исследования выбрана цикловольтамперометрия с вращающимся дисковым медным электродом. Скорость вращения электрода варьировалась от 0 до 90 об/с. Все электрохимические измерения проводились на потенциостате ПИ-50-1.1 с программатором ПР-8. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод, вспомогательным – платиновый. Все значения потенциала  $E$  приведены относительно водородного электрода. Стандартная исходная обработка поверхности электрода заключалась в механической зачистке и шлифовке, обезжиривании и химической полировке в растворе  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

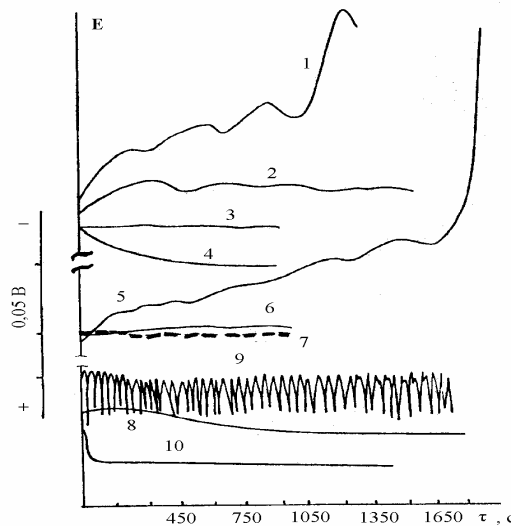
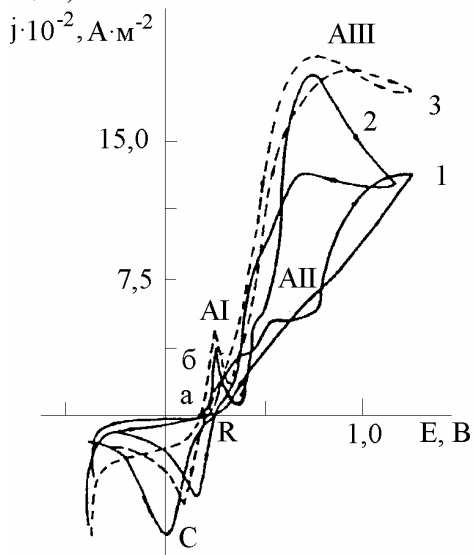
Фазовые поверхностные пленки, образующиеся на меди при анодном растворении, изучались методами рентгенографии. Использовался рентгенофазовый метод Дебая-Шерера. Поликристаллический образец помещался на пути медного отфильтрованного излучения ( $\lambda_{\text{Cu-K}\alpha} = 1,54175 \text{ \AA}$ ) в камеру DSK установки УСП-20. Рентгенографирование каждого образца дублировалось при и без вращения, на медных шлифах и на удаленных с поверхности электрода спрессованных и сформированных с помощью клея БФ осадках. Данный метод дал представление о качественном составе пассивирующих слоев, так как по интенсивности спектральных линий на фотопленке можно сделать лишь относительный вывод о количестве той или иной фазы, что отражено в тексте понятиями «мало» и «много». Идентификация соединений проводилась при помощи базы данных JCPDS [10].

Для исследования состава и свойств комплексов  $\text{Cu}$  (II) и  $\text{Fe}$  (III) с лигандами различной природы использовали методы расчета равновесного состава комплексных частиц метало-

ионов по методу [11] с использованием ступенчатых констант диссоциации хлоридных комплексов металло-ионов, определенных для растворов с высокой ионной силой [12-14].

**Изменение свойств поверхностных соединений на меди во времени**

На рис. 1 представлены цикловольтамперограммы, снятые на меди в растворах FeCl<sub>3</sub>. В большинстве случаев на анодных и катодных ветвях наблюдаются экстремумы плотности тока, обозначенные AI, AII, AIII и C. Соответствующий трем анодным пикам один катодный (C) значительно смещен по оси потенциалов в отрицательную область. Результаты рентгенографических исследований показали, что основным пассивирующим соединением является CuCl (таблица 1).



**Рис. 1.** Циклические вольтамперограммы для меди в растворах FeCl<sub>3</sub>, моль·л<sup>-1</sup>: 1 – 0.06; 2 – 0.27; 3 – 0.43 при  $S = 6.66 \cdot 10^{-3} \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$  и  $\omega = 0 \text{ об} \cdot \text{с}^{-1}$ .

**Рис. 2.** Хронопотенциограммы для медного электрода, полученные при  $j_c = 14.7 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$  и предварительной выдержке 960 с при потенциалах: (1 – 4) – стационарном; (5 – 7) –  $E_{\text{ПАИ}}$ ; (8 – 10) –  $E_{\text{ПАII}}$  в растворах FeCl<sub>3</sub>, моль·л<sup>-1</sup>: 1, 5 – 0.07; 2, 6 – 0.09; 3, 7 – 0.27; 8 – 0.30; 9 – 1.0; 4, 10 – 2.0.

Ранее в работе [15] авторами было показано, что при формировании на поверхности меди малорастворимого слоя CuCl наблюдается затруднение анодного растворения меди. Однако толщина данного слоя в зависимости от времени предварительного травления меняется нелинейно. Так, при часовой выдержке электрода в растворе увеличивается плотность тока растворения, в связи с чем можно предположить, что одной из причин является утоньшение пленки CuCl.

**Таблица 1.** Результаты рентгенофазового анализа поверхностных пленок, образующихся на меди в различных условиях при  $\omega = 0 \text{ об} \cdot \text{с}^{-1}$

Номер образца	$C_{\text{FeCl}_3}$ , моль·л <sup>-1</sup>	E, В	Соединение		
			Cu	CuCl	неидентифицированные фазы
1	0.15	1.19	мало	много	-
2	0.15	0.33-0.39	много	мало	-
3	0.15	0.07-0.19	много	мало	твердые растворы на основе CuCl
4	2.98	0.79-1.59	мало	много	-
5	2.98	0.27-0.29	мало	много	-
6	2.98	стационарный 0.01	много	мало	-

Подтверждением этому служат катодные E, τ – кривые при  $j = 14.7 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$ , снятые на медном электроде после его предварительной выдержки в растворах FeCl<sub>3</sub> (рис. 2). Восстановление стационарно сформированного слоя CuCl происходит по-разному в зависимости от времени травления и содержания FeCl<sub>3</sub> в растворе. Для рассматриваемой концентрации FeCl<sub>3</sub>

0.09 моль·л<sup>-1</sup> представлены кривые 2, 6. Для катодного восстановления слоя CuCl, который был образован при  $E_C$  и потенциале пассивации, следующей за первым пиком ( $E_{ПАI}$ ), характерны различные изменения его в зависимости от концентрации раствора FeCl<sub>3</sub>. При низких  $C_{FeCl_3}$  потенциал смещается во времени в отрицательную область (кривые 1, 2, 5; рис. 2), при промежуточных концентрациях FeCl<sub>3</sub> – остается практически постоянным (кривые 3, 6, 7; рис. 2). Высокие концентрации FeCl<sub>3</sub> вызывают сдвиг потенциала в анодную область во времени (кривая 4), то есть восстановление подобного слоя затруднено, что может свидетельствовать о его уплотнении с повышением концентрации FeCl<sub>3</sub>. Плотный слой CuCl может образовываться в концентрированных растворах FeCl<sub>3</sub> как при химическом ( $E_{смай.}$ ), так и при анодном ( $E_{ПАI}$ ) растворении.

Предварительная выдержка медных электродов при  $E_{ПАII}$  приводит к последующему смещению потенциала в положительную область (кривые 8, 10; рис. 2), независимо от того, насколько велика концентрация FeCl<sub>3</sub>. При высоком анодном потенциале слой CuCl становится настолько компактным, что влияние Fe<sup>3+</sup> - ионов не проявляется.

Для пленки CuCl, образовавшейся в растворе 1.0 моль·л<sup>-1</sup> FeCl<sub>3</sub>, характерны осцилляции потенциала при катодном восстановлении. Это явление сохраняется и для слоя, сформировавшегося при травлении, и для плотного слоя из области  $E_{ПАII}$  (кривая 9; рис. 2).

Увеличение концентрации FeCl<sub>3</sub> до 1.0 – 2.0 моль·л<sup>-1</sup> приводит к обращению отличий  $j, E$  – кривых при выдержке электрода и без нее, а именно: предварительное травление вызывает уменьшение до незначительной величины (в 1.0 моль·л<sup>-1</sup>) или отсутствие (в 2.0 моль·л<sup>-1</sup>) первого максимума  $j$ , увеличение значения второго максимума  $j$ , рост крутизны хода  $j, E$  – кривых с увеличением времени травления, отсутствие зависимости вида  $j, E$  – кривых и их расположения по оси потенциала от продолжительности выдержки при  $E_{стац.}$ .

**Таблица 2.** Зависимость стационарного потенциала медного электрода от концентрации Fe<sup>3+</sup>-ионов в растворах FeCl<sub>3</sub> + NaCl после 120 с травления (I) и от концентрации растворов FeCl<sub>3</sub> без выдержки при травлении (II)

Концентрация раствора хлорида железа (III), моль·л <sup>-1</sup>	$E_{стац.}$ , В		
	I $\omega = 0$ об·с <sup>-1</sup>	II $\omega = 0$ об·с <sup>-1</sup>	III $\omega = 74$ об·с <sup>-1</sup>
0.02	-	0.220	0
0.05	0.040	0.150	-0.015
0.10	0.078	0.025	-0.040
0.15	0.096	-	-
0.25	0.134	-0.018	-0.115
0.50	0.165	-	-0.275
1.00	0.218	0	-0.320
2.00	-	0.015	-0.160
3.00	-	0.020	-0.180
3.70	-	0.100	-0.175

Как показано в [16] сам стационарный потенциал медного электрода во времени первоначально смещается в катодную область, а затем стабилизируется. В таблице 2 приведены значения стационарного потенциала через 120 с выдержки при травлении для разных концентраций растворов хлорида железа (III). С ростом  $C_{FeCl_3}$   $E_{стац.}$  смещается в область положительных потенциалов, что объясняется лишь уплотнением поверхностных пассивирующих слоев, так как в условиях роста концентрации ионов Fe<sup>3+</sup> не может происходить замедления травления. Противоположным образом меняется  $E_{стац.}$  в растворах FeCl<sub>3</sub> при одновременном росте концентраций Fe<sup>3+</sup> и Cl<sup>-</sup>-ионов. Первоначальное резкое падение  $E_{стац.}$  объяснимо разрыхляющим и растворяющим действием Cl<sup>-</sup>-ионов по отношению к CuCl. В данном случае влияние Cl<sup>-</sup>-ионов превалирует над эффектом ионов Fe<sup>3+</sup>. С ростом концентрации FeCl<sub>3</sub>  $E_{стац.}$  опять возрастает. Характерная зависимость сохраняется и при интенсивном вращении медного электрода. Расчет равновесных распределительных диаграмм железохлоридных комплексов показал [17], что в концентрированных растворах FeCl<sub>3</sub>, начиная с  $C_{Fe^{3+}} = 1.0$  моль·л<sup>-1</sup>, значительно снижается

доля незакомплексованных  $\text{Cl}^-$ -ионов, в результате чего действие  $\text{Fe}^{3+}$ -ионов выходит на первый план.  $E_{\text{стац.}}$  при этом смещается в анодную область.

120-секундная выдержка медного электрода в растворе  $1,0 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ FeCl}_3$  значительно повышает  $E_{\text{стац.}}$ :  $0,218 \text{ В}$  против  $0 \text{ В}$ .

Для объяснения всех приведенных данных можно воспользоваться представлениями о твердофазной диффузии [18, 19]. Внедрившиеся катионы могут существенно изменить свойства поверхностных слоев, например, усилить полупроводниковые свойства  $\text{CuCl}$  - полупроводника  $n$ -типа [20, 21]. Атомы примесей с валентностью на единицу больше валентности атомов основного вещества являются донорами, а с меньшей валентностью – акцепторами. Данное правило [22] справедливо для катионов полупроводников с ионным характером связи ( $\text{CuCl}$ ). Таким образом, захват ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  может привести к изменению  $n$ -типа проводимости хлорида меди (I).

При нарушении стехиометрического состава пленки  $\text{CuCl}$  ионами  $\text{Fe}^{3+}$ , внедряющимися в твердую фазу из раствора, значительно усиливаются полупроводниковые свойства поверхностного соединения [20 - 22]. Примеси, находясь на границе зерна, могут «залечивать» дефекты и уменьшать структурные различия между телом зерна и его границей [23].

Таким образом, внедренные по дефектам кристаллической решетки примеси могут оказывать влияние на свойства, в том числе, и проводимость поверхностных слоев на меди. Особенно это касается случаев так называемого «залечивания» дефектов кристаллической решетки, когда гетеро-ионы прочно фиксируются в пленке. Образуется структура с нарушенной стехиометрией. Согласно работе [24] нестехиометрические поверхностные соединения меди имеют электрическую проводимость на два порядка выше, чем стехиометрические; значительно выше и скорость протекающих электрохимических процессов, плотности тока.

Малая концентрация  $\text{FeCl}_3$  не может обеспечить достаточной диффузии и, следовательно, содержания  $\text{Fe}^{3+}$ -ионов в твердой фазе. Проводимость слоя  $\text{CuCl}$  остается неизменной за исключением длительной выдержки в течение 1 часа. Наблюдается рост анодных токов в области второго максимума и более крутой ход  $j, E$  – кривой в области активного растворения меди в  $0,09 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  растворе  $\text{FeCl}_3$ , что свидетельствует не только об утоньшении слоя, но и об усилении его проводящих свойств.

Высокие концентрации  $\text{FeCl}_3$  обеспечивают достаточное содержание обоих видов ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cl}^-$ , за счет чего, вероятно, увеличивается проводимость пленки  $\text{CuCl}$ , а не уменьшается ее толщина. Подобное заключение можно сделать, исходя из катодных  $E, \tau$  – кривых (рис. 2). При увеличении содержания  $\text{FeCl}_3$  кривые не только смещаются в анодную область, но и меняют свой вид. Если для  $1,0 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ FeCl}_3$  характерны периодические колебания потенциала при восстановлении слоя  $\text{CuCl}$ , то для  $2,0 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ FeCl}_3$  потенциал смещается во времени в положительном направлении. Причем толщина слоя  $\text{CuCl}$  практически не изменяется при увеличении времени выдержки при  $E_c$ . Отсутствие экстремальной зависимости  $j$  от  $E$  в области потенциалов анодного формирования  $\text{CuCl}$  и три другие вышеперечисленные отличия свидетельствуют о том, что уже в ходе травления на поверхности меди образуется слой  $\text{CuCl}$  с нарушенным стехиометрическим составом.

Ионы  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cl}^-$  разными механизмами воздействуют на поверхностную пленку  $\text{CuCl}$ . Ферри-ионы имеют способность внедряться в твердую фазу и окислять  $\text{CuCl}$ . Хлорид-ионы в своем избытке растворяют  $\text{CuCl}$ , а также могут препятствовать внедрению  $\text{Fe}^{3+}$ -ионов в твердую фазу за счет их связывания в растворе в комплексы.

### **Влияние концентраций компонентов раствора на поверхностное фазообразование на меди**

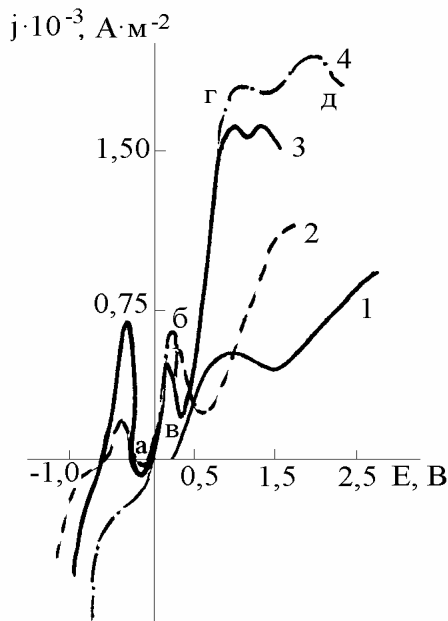
С целью изучения влияния  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cl}^-$ -ионов на анодное поведение меди использовали две серии растворов. В первой из них изменялось содержание  $\text{FeCl}_3$  (рис. 3 и 4), то есть переменными являлись  $C_{\text{Fe}^{3+}}$  и  $C_{\text{Cl}^-}$ . Во второй серии (рис. 5) изменялась лишь концентрация ферри-ионов, концентрация же  $\text{Cl}^-$  поддерживалась на постоянном уровне  $3,0 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  добавлением  $\text{NaCl}$ . Сравнение полученных данных (рис. 4 и 5) свидетельствует о существенном влиянии концентрации  $\text{Cl}^-$ -ионов на ход поляризационных кривых. Основные моменты таковы:

- увеличение  $C_{\text{Cl}^-}$  (рис. 4) приводит к росту плотности тока. Максимумы  $j$  становятся выше, а минимумы – глубже, увеличиваются также углы наклонов участка активного растворения. По-

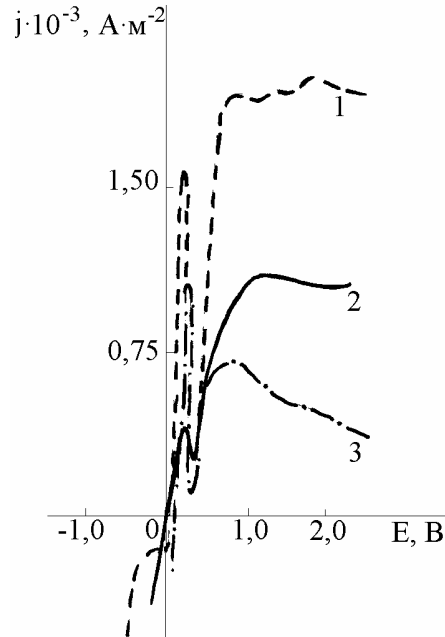
следнее свидетельствует об участии  $\text{Cl}^-$  - ионов в реакции анодного растворения пленки  $\text{CuCl}$ . Сравнение кривых 1, 2 и 4 (рис. 3) наглядно показывает возрастание плотности тока, более крутой ход  $j, E$  – кривых с ростом  $C_{\text{FeCl}_3}$ . Аналогичные наблюдения дает и сравнение кривых 2 (рис. 3 и 5), полученных для  $C_{\text{Fe}^{3+}} = 0.10 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ , но различных  $C_{\text{Cl}^-}$ ;

- при увеличении  $C_{\text{Cl}^-}$  заметен сдвиг потенциалов начала пассивации и стационарного в катодную область (рис. 3, 4). В общем случае, при этом имеет место изменение  $E_{\text{стац.}}$  от 0.23 до 0.106 В и  $E$  начала пассивации от 0.98 до 0.19 В.

Сдвиг  $j, E$  – кривых в катодную область с ростом  $C_{\text{FeCl}_3}$  (рис. 5) заметен лишь при малых концентрациях железа (III); при концентрации  $\text{Fe}^{3+}$  -ионов выше  $0.10 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$  кривые полностью совпадают.



**Рис. 3.** Анодные поляризационные кривые для меди в растворах  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$ : 1 – 0.02; 2 – 0.10; 3 – 0.25; 4 – 0.50 в отсутствие перемешивания.



**Рис. 4.** Анодные поляризационные кривые для меди в растворах  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$ : 1 – 1.01; 2 – 3.10; 3 – 3.68 в отсутствие перемешивания.

Увеличение  $C_{\text{FeCl}_3}$  выше  $2.0 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$  (рис. 4, кривые 2, 3) приводит к обратному изменению хода поляризационных кривых, главную роль при этом играют диффузионные ограничения по отводу продуктов реакции. Высокая вязкость концентрированных растворов вызывает снижение величины плотности тока. Одновременно уменьшается глубина минимума  $j$ , вызванного пассивированием хлоридом меди (I).

Разграничить влияние ионов раствора также можно, создав одинаковую концентрацию  $\text{Fe}^{3+}$ , но разную  $\text{Cl}^-$ . Так, на рис. 6 представлены поляризационные  $j, E$  – кривые, снятые на меди в растворе  $1.0 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} \text{ FeCl}_3 + 2.8 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} \text{ NaCl}$ . Содержание  $\text{Cl}^-$  в данном растворе соответствует насыщению. Выдержка электрода 30 мин при  $E_{\text{стац.}}$  приводит практически к полному снятию пленки  $\text{CuCl}$ , плотности тока велики (кривые 1, 2; рис. 6).

В растворе  $1.0 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} \text{ FeCl}_3$ , то есть при недостатке свободных  $\text{Cl}^-$  и меньшем числе железо-хлоридных комплексов, пленка  $\text{CuCl}$  присутствует, но ее стехиометрический состав нарушен. Результатом является отсутствие периода пассивирования хлоридом меди (I). Аналогичный эффект получается при выдержке электрода в  $3.1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} \text{ FeCl}_3$  (сравните кривые 4 и 5, рис. 6).

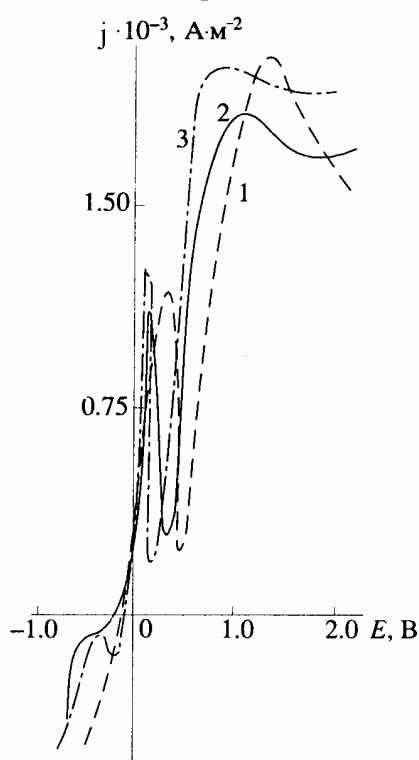
Таким образом, в разбавленных растворах  $\text{FeCl}_3$  мала константа скорости твердофазной диффузии  $\text{Fe}^{3+}$  -ионов, поэтому главную роль играет окисляющая и растворяющая способность  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cl}^-$  -ионов. По мере роста концентрации  $\text{FeCl}_3$  преобладающее влияние на протекание

анодных процессов начинает оказывать диффузия ферри-ионов и повышение проводимости поверхностных пленок.

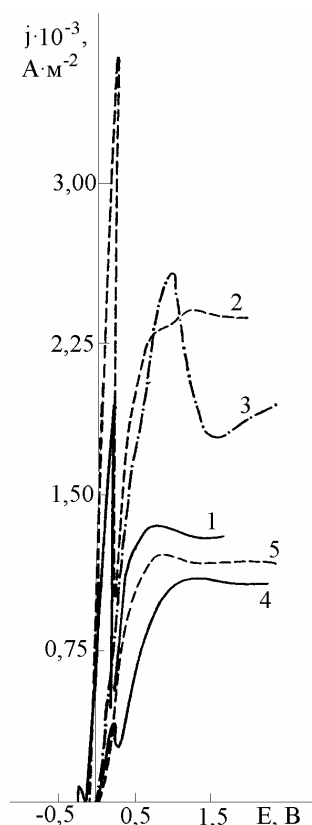
Установление концентрационного градиента диффузии  $\text{Fe}^{3+}$ -ионов в твердом слое  $\text{CuCl}$  во время развертки потенциала является условием для дальнейшего роста  $\text{CuCl}$  по химическому механизму согласно реакции



в результате чего пленка  $\text{CuCl}$  не исчезает в избытке  $\text{Cl}^-$ -ионов, а наклон участка активного растворения постепенно уменьшается. С этим же связано и уменьшение токов поляризационной кривой при увеличении  $C_{\text{FeCl}_3}$ . Совместное действие вышеназванных факторов определяет появление пика АП при высокой концентрации  $\text{Fe}^{3+}$ -ионов. Таким образом, в концентрированных растворах  $\text{FeCl}_3$  процесс образования  $\text{CuCl}$  протекает с явно выраженными последующими физическими изменениями, в числе которых можно предположить уплотнение структуры и усиление  $n$ -типа проводимости.



**Рис. 5.** Анодные поляризационные кривые для меди в растворах, моль·л<sup>-1</sup>: 1– 0.05  $\text{FeCl}_3$  + 2.85  $\text{NaCl}$ ; 2 – 0.10  $\text{FeCl}_3$  + 2.70  $\text{NaCl}$ ; 3– 1,0  $\text{FeCl}_3$  в отсутствие перемешивания.



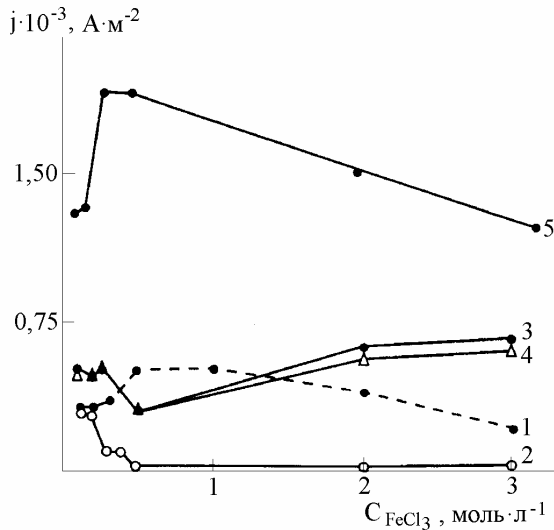
**Рис. 6.** Анодные поляризационные кривые для меди в растворах  $\text{FeCl}_3$ , моль·л<sup>-1</sup>: 1, 2 – 1.0 + 2.8  $\text{NaCl}$ ; 3 – 1.0; 4,5 – 3.10. Предварительная выдержка при  $E_C$ , мин: 1, 4 – 0; 2, 3, 5 – 30.  $\omega = 0$  об·с<sup>-1</sup>.

Скорость развертки потенциала ( $S$ ) определенным образом меняет вид  $j, E$  – кривых. При малых  $C_{\text{FeCl}_3}$  наблюдается уменьшение пика АП с ростом  $S$ , то есть при недостатке  $\text{Cl}^-$ -ионов процесс образования рыхлого слоя  $\text{CuCl}$  замедлен. Достаточное обеспечение  $\text{Cl}^-$ -ионами даже при высоких  $S$  усиливает первый анодный процесс и ликвидирует второй.

Высокие концентрации  $\text{FeCl}_3$  вызывают обращение  $j, E$  – кривых, а именно: увеличение пика АП с ростом  $S$  и исчезновение АП. То есть при более быстром протекании электрохимического процесса (или нахождении электрода в растворе  $\text{FeCl}_3$  менее длительное время) образуется меньше осадка  $\text{CuCl}$  по реакции (1), что особенно наглядно при высоком содержании ионов железа.

Интересна зависимость величины катодного заряда ( $Q_C$ ) от концентрации растворов  $\text{FeCl}_3$ . С ростом содержания  $\text{FeCl}_3$  величина  $Q_C$  сначала уменьшается, а затем растет, перелом наблюда-

ется при  $0.36 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ FeCl}_3$ . Вид зависимости сохраняется при любых  $S$ . Возрастание  $Q_C$  в концентрированных растворах, вероятно, объясняется параллельным восстановлением низковалентных частиц меди (I), образующихся при травлении меди. Так как в концентрированном растворе  $\text{FeCl}_3$  диффузия ионов от электрода в объем раствора мала, то в приэлектродном слое накапливается много комплексов меди (I). При малых  $C_{\text{FeCl}_3}$  диффузия облегчена, поэтому возможно восстановление не только  $\text{CuCl}_2^-$ , но и  $\text{Fe}^{3+}$ -ионов, поступающих из объема раствора к поверхности электрода. Конкурирование затруднения диффузии и возрастающей пассивации  $\text{CuCl}$  приводит к снижению  $Q_C$  при определенной  $C_{\text{FeCl}_3}$  ( $0.36 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ).



**Рис. 7.** Зависимость токов пассивации  $j_{\text{ПАI}}$  (1),  $j_{\text{ПАII}}$  (3),  $j_{\text{ПАIII}}$  (5) и полной пассивации  $j_{\text{ППAI}}$  (2),  $j_{\text{ППAII}}$  (4) от концентрации растворов  $\text{FeCl}_3$  по данным цикловольтамперограмм, снятых при скорости развертки потенциала  $6.66 \cdot 10^{-3} \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ .

С ростом концентрации  $\text{FeCl}_3$   $j_{\text{ПАI}}$  сначала проходит через максимум при  $0.5 - 1.0 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ FeCl}_3$ , а затем уменьшается (кривая 1, рис. 7). В этой же области наблюдается наименьший ток полной пассивации.

При интенсивном вращении медного электрода ( $74 \text{ об} \cdot \text{с}^{-1}$ ) область максимума зависимости  $j_{\text{ПАI}} - C_{\text{FeCl}_3}$  сдвигается до  $0.25 - 0.50 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ FeCl}_3$ . Максимум в этом случае ниже, так как эффект сглажен из-за уменьшения толщины слоя  $\text{CuCl}$  при уносе рыхлой части осадка. Слой  $\text{CuCl}$ , образующийся по механизму растворения-осаждения [25], претерпевает изменения структуры от аморфной до кристаллической [26]. Причем, по мнению авторов работ [3, 27, 28], данные изменения характерны, как для растворов хлорида меди (II), так и для растворов  $\text{FeCl}_3$ . Поэтому характер зависимости  $j_{\text{ПАI}} - C_{\text{FeCl}_3}$  сохраняется и для растворов  $\text{FeCl}_3 + \text{NaCl}$ , в которых проявляется индивидуальное влияние  $\text{Fe}^{3+}$ -ионов. При потенциалах AI слой  $\text{CuCl}$  рыхлый, пористый, проницаемый для электролита. Внедрение в него посторонних ионов уменьшает количество свободных границ зерен, “залечивает” дефекты структуры. Наступление пассивации при меньших значениях  $j_{\text{ПАI}}$  с ростом  $C_{\text{FeCl}_3}$ , а также вышеупомянутое затруднение катодного восстановления объясняются образованием более плотных осадков  $\text{CuCl}$  в концентрированных растворах.

Обратный ход зависимости  $j_{\text{ПАII}} - C_{\text{FeCl}_3}$  можно связать с диффузией гетеро-катионов  $\text{Fe}^{3+}$  в слой  $\text{CuCl}$ . В данной области потенциалов осадок  $\text{CuCl}$  компактный, плотный, поэтому дополнительное включение  $\text{Fe}^{3+}$ -ионов сказывается в увеличении проводимости слоя  $\text{CuCl}$ . Пассивация наступает при более высоких значениях  $j_{\text{ПАII}}$ .

На рис. 7 приведены токи пассивации ( $j_{\text{П}}$ ) и полной пассивации ( $j_{\text{ПП}}$ ). Данные характеристики являются нестационарными. В зависимости от скорости развертки потенциала меняется не только величина  $j_{\text{П}}$  и  $j_{\text{ПП}}$ , но искажается весь характер зависимости  $j - C_{\text{FeCl}_3}$  (сравните кривые 1 и 2). Поэтому для потенциалов пассивации AI, AII и AIII приведены величины токов для меньшей скорости развертки ( $6.66 \cdot 10^{-3} \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ ). Характерно, что с уменьшением скорости развертки зависимости  $j_{\text{ПАI}} - C_{\text{FeCl}_3}$  и  $j_{\text{ППAI}} - C_{\text{FeCl}_3}$  становятся противоположными друг другу (кривые 1, 2). С ростом  $j_{\text{ПАI}}$  снижается величина  $j_{\text{ППAI}}$ . Для зависимости  $j_{\text{ПАII}}$  и  $j_{\text{ППAII}}$  от  $C_{\text{FeCl}_3}$  этого не наблюдается, ход зависимости для них практически совпадает (кривые 3, 4). То есть ток после достижения потенциала пассивации  $E_{\text{AII}}$  не успевает уменьшиться при такой скорости развертки. Отсюда можно заключить, что процесс соответствующий пику AII, более медленный, чем пику AI.

При интенсивном вращении медного электрода пассивация хлоридом меди (I) не исчезает полностью. Снятие диффузионных ограничений позволило ускорить отвод продуктов реакции от поверхности электрода, поэтому пиков АI и АII не наблюдается (рис. 7). Рыхлый слой уносится при вращении, однако остается плотный хорошо сцепленный с поверхностью слой, о чем свидетельствуют наклоны  $j, E$  – кривых при  $\omega = 47 - 74 \text{ об}\cdot\text{с}^{-1}$ , намного меньшие, чем в зоне активного растворения. Согласно литературным данным [27, 28], ионизация меди в хлоридных растворах проходит через пленку  $\text{CuCl}$ , но в зависимости от условий ее толщина различна. В исследуемой системе при увеличении  $\text{Cl}^-$  зарегистрировано изменение угла наклона поляризационных кривых. Изменение  $\text{C}_{\text{Fe}^{3+}}$  при постоянстве концентрации  $\text{Cl}^-$  практически не влияет на наклон  $j, E$  – кривых.

Увеличение  $\omega$  приводит к сдвигу начала области пассивации к более катодным значениям потенциала. Так как образование  $\text{CuCl}$  идет в результате насыщения приэлектродного пространства ионами  $\text{CuCl}_2^-$ , образующимися электрохимически и в результате химического взаимодействия, то с ростом  $\omega$  насыщения достигнуть труднее.

Исходя из экспериментальных данных можно сделать следующие выводы:

- пассивирование поверхности меди малорастворимыми продуктами определяет общую скорость ионизации меди;
- уменьшение экранирования поверхности соединением  $\text{CuCl}$  возможно при интенсивном перемешивании, снижении  $\text{C}_{\text{Fe}^{3+}}$  и увеличении  $\text{C}_{\text{Cl}^-}$ ;
- при малых концентрациях соли  $\text{FeCl}_3$  основным лимитирующим кинетическим фактором является толщина поверхностного слоя, при высоких  $\text{C}_{\text{FeCl}_3}$  - диффузия ферри-ионов в твердую фазу, сопровождающаяся ее уплотнением и ростом проводимости;
- ускорение процессов твердофазной диффузии достигается анодной поляризацией.

#### Литература

1. Травление меди в медноаммиачных растворах / В.И. Ларин, Э.Б. Хоботова, С.Д. Горобец, В.Н. Баумер, В.В. Даценко // Журн. прикл. химии. – 1989. – Т. 62, № 9. – С. 2077 – 2082.
2. Изучение фазообразования на меди в аммиачных растворах / В.И. Ларин, Э.Б. Хоботова, С.Д. Горобец, В.Н. Баумер, В.В. Даценко // Электрохимия. – 1990. – Т. 26, № 2. – С. 165 – 170.
3. Кучеренко В.И., Флеров В.Н. О травлении медной фольги в растворах хлорного железа. - Журн. прикл. химии. – 1970. – Т. 43, вып. 7. – С. 1475 – 1478.
4. 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.
5. 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.
6. Хоботова Э.Б. Влияние режима потенциодинамического сканирования на пассивацию меди // Журн. прикл. химии. – 1992. – Т. 65, № 8. – С. 1761 – 1768.
7. Хоботова Э.Б. Анодная пассивация меди в щелочных растворах // Весн. Харьк. ун-та. – 1993. - № 378. – С. 13 – 27.
8. Хоботова Э.Б., Ларин В.И., Свашенко В.В. Изменение пассивирующих слоев на меди во времени и под действием анодной поляризации // Весн. Харьк. ун-та. – 1997. - № 395. – С. 284 – 288.
9. Хоботова Э.Б., Свашенко В.В., Ларин В.И. Электрохимическое и химическое пассивирование поверхности меди в медно-аммиачных растворах // Журн. прикл. химии. – 2000. – Т. 73, № 11. – С. 1843 – 1849.
10. Powder Diffraction File. Pennsylvania, 1977.
11. Бугаевский А.А., Холин Ю.В., Коняев Д.С. Расчет констант комплексообразования по данным спектрофотометрии на персональных ЭВМ // Журн. неорг. химии. – 1993. – Т. 38, № 2. – С. 350 – 356.
12. Sillen L.G., Martell A.E. Stability constants of metal – ion complexes. Supplement № 1. Inorganic ligands. – London, 1974. - 481 p.



13. Bjerrum J., Lukes I. The iron (III) – chloride system. A study of the stability constants and the distribution of the tetrachloro species between organic solvents and aqueous chloride solutions // *Acta Chem. Scand.* – 1986. - Vol. A 40, № 1. – P. 31 – 40.
14. The hydrolysis of metal ions. Part 9. Iron (III) in perchlorate, nitrate and chloride media (1 mol·dm<sup>-3</sup>) / G.H. Khoe, P.L. Brown, R.N. Sylva, R.G. Robins // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1986. - № 9. – P. 1901 – 1906.
15. Хоботова Э.Б., Ларин В.И. Электрохимическое поведение меди в растворах хлорида меди (II) // *Укр. хим. журн.* – 1996. – Т. 62, № 10. – С. 107 – 112.
16. Хоботова Э.Б. Солевое пассивирование меди в растворах хлорида железа (III) // *Изв. вузов. Химия и хим. технол.* – 1996. – Т. 39, № 6. – С. 40 – 42.
17. Хоботова Э.Б. Физико-химические закономерности химического и электрохимического растворения меди и ее сплавов в хлоридных растворах: Автореф. дис... д-ра хим. наук. – Х., 2003. – 33 с.
18. Герурикен С.Д., Дехтяр И.Я. Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе. – М.: Изд-во физ.-мат. литературы, 1960. – 564 с.
19. Копецкий Ч.В., Орлов А.Н., Фионова Л.К. Границы зерен в чистых материалах. – М.: Наука, 1987. – 158 с.
20. Кучеренко В.И., Сигал Л.Н., Флеров В.Н. О механизме травления меди в растворах хлорного железа // *Электрохимия.* – 1970. – Т.6, № 11. – С. 1694 – 1698.
21. Исследование импеданса медного электрода в растворах хлорной меди / В.В.Исаев, Ю.А. Шмелев, В.И. Кучеренко и др. // *Изв. вузов. Химия и хим. технол.* – 1977. – Т. 20, № 8. – С. 1247 – 1249.
22. Болтакс Б.И. Диффузия в полупроводниках. – М.: Изд-во физ.-мат. литературы, 1961. – 464 с.
23. Бокштейн Б.С., Бокштейн С.З., Жуховицкий А.А. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. – М.: Metallurgia, 1974. – 280 с.
24. Иванова Н.Д., Болдырев Е.И., Филатов К.В. Влияние проводимости оксидов меди на их электровосстановление в апротонных электролитах // *Укр. хим. журн.* – 1990. – Т. 56, № 8. – С. 841 – 843.
25. Колотыркин Я.М., Алексеев Ю.В. О механизме саморегулирования процесса растворения (коррозии) пассивного металла в водных растворах электролитов // *Электрохимия.* – 1995. – Т. 31, № 1. – С. 5 – 10.
26. Crousier J., Pardessus L., Crousier J.-P. Voltammetry study of copper in chloride solution // *Electrochim. Acta.* – 1988. – Vol. 33, № 8. – P. 1039 – 1042.
27. Кучеренко В.И., Морозова Н.В., Флеров В.Н. Влияние присадок различных хлоридов на скорость травления меди в растворах хлорного железа. – *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* – 1970. – Т.13, вып. 8. – С. 1172 – 1175.
28. Влияние фазовых пленок на скорость травления меди в медно-хлоридных растворах / В.В. Исаев, Г.В. Королев, В.И. Кучеренко, В.Н. Флеров // *Защита металлов.* – 1977. – Т.13, № 4. – С. 444 – 445.

*Поступила в редакцию 5 июня 2008 г.*

Kharkov University Bulletin. 2008. № 820. Chemical Series. Issue 16(39). E. B. Khabotova, V. I. Larin, L. M. Egorova, V. V. Datsenko, M. A. Dobriyan. The study of passivation processes under the copper dissolution in ferric (III) chloride solutions in different regimes.

The processes of modification of surface compounds on copper during its chemical and electrochemical dissolution in ferric (III) chloride solutions were examined. The thickness, structure and conductivity of CuCl were shown to vary with the variation of metal ionization regime.