

Сравнение коррозионных свойств массивных образцов меди и ансамбля нанопроводов электроосажденной меди в пирофосфатном электролите

В. А. Мырзак^{a,b}

^aИнститут прикладной физики АН Молдовы,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, e-mail: dikusar@phys.asm.md

^bИнститут химии АН Молдовы,
ул. Академией, 3, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова

На основе различных электрохимических методов (измерение ОСП, поляризационные измерения и электрохимическая импедансная спектроскопия) показано, что коррозия меди в пирофосфатном растворе является коррозией с кислородной деполяризацией. Измерение сопротивления коррозии методом электрохимического импеданса ансамбля нанопроводов меди, электроосажденной в поры темплата из Al_2O_3 , показало, что на сопротивление коррозии существенно влияет диаметр пор темплата.

Ключевые слова: коррозия меди, кислородная деполяризация, импедансная спектроскопия.

УДК 541.138.2+621.9.047.7

ВВЕДЕНИЕ

В [1, 2] было показано, что при получении ансамбля нанопроводов меди методом темплатного синтеза [3] из пирофосфатного электролита с применением импульсного тока во время длительной паузы наблюдается коррозия с кислородной деполяризацией, скорость которой имеет размерный эффект (увеличивается с уменьшением диаметра пор шаблона). В [4] этот эффект подтвержден измерением ОСП (стационарных потенциалов обесточенного электрода) при изучении коррозии как в пирофосфатном электролите, так и в модельном хлорид-сульфатном растворе. Однако метод измерений скоростей коррозии с применением ОСП не всегда дает однозначные результаты. В настоящей работе сравниваются различные методы определения скорости коррозии поверхности массивных образцов меди с различной площадью при различных методах ее получения (металлургическая медь, электролитически осажденная из пирофосфатного электролита) и ансамбля нанопроводов меди, электроосажденной из пирофосфатного раствора в мембраны с различным диаметром пор [1–3].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения нанопроводов использовали коммерческие мембраны (Whatman Company) из оксида алюминия с номинальным диаметром пор 20, 100 и 200 нм, толщиной 56–60 мкм и пористостью около 50%. С одной стороны мембраны наносили серебро для контакта методом вакуумного напыления. В качестве массивного образца меди использовали медную проволоку с диаметром 3 мм. Предварительно ее отполировали и

обезжирили ацетоном, обработали в концентрированной соляной кислоте, промыли дистиллированной водой и высушили.

Гальваническое осаждение меди в поры мембраны проводили при плотности тока в импульсе 1 А/дм^2 , продолжительности импульса 0,5 с и длительности паузы 2 с из пирофосфатного электролита состава, г/л: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ – 12,5; $Na_4P_2O_7 \cdot 5H_2O$ – 100, pH = 8. Осаждение меди на массивные образцы (толщина слоя = ~ 5 мкм) с различной площадью поверхности проводили из этого же пирофосфатного электролита при постоянной плотности тока $0,2 \text{ А/дм}^2$. Температура осаждения во всех случаях была $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

Измерение потенциала открытой цепи (ОСП), поляризационные исследования и снятие спектров электрохимического импеданса проводили в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке при помощи потенциостата PARSTAT 2273. Медный электрод использовали в качестве рабочего, и Ag/AgCl электрод в насыщенном растворе KCl ($E = 0, 222 \text{ В}$) – как электрод сравнения. Анодом служила пластина металлургической меди. Анодные и катодные поляризационные кривые получены в потенциодинамическом режиме. Рабочий электрод был линейно поляризован от +1 до -1 В при скорости сканирования 10 мВ/с .

В работах [5–10] показана эффективность применения спектров электрохимического импеданса для исследования скоростей коррозии меди в различных коррозионных средах. Спектры импеданса регистрировали при потенциале открытой цепи в диапазоне частот переменного тока 10^{-3} – 10^4 Гц как при измерениях на массивных образцах, так и для поверхностей, осажден-

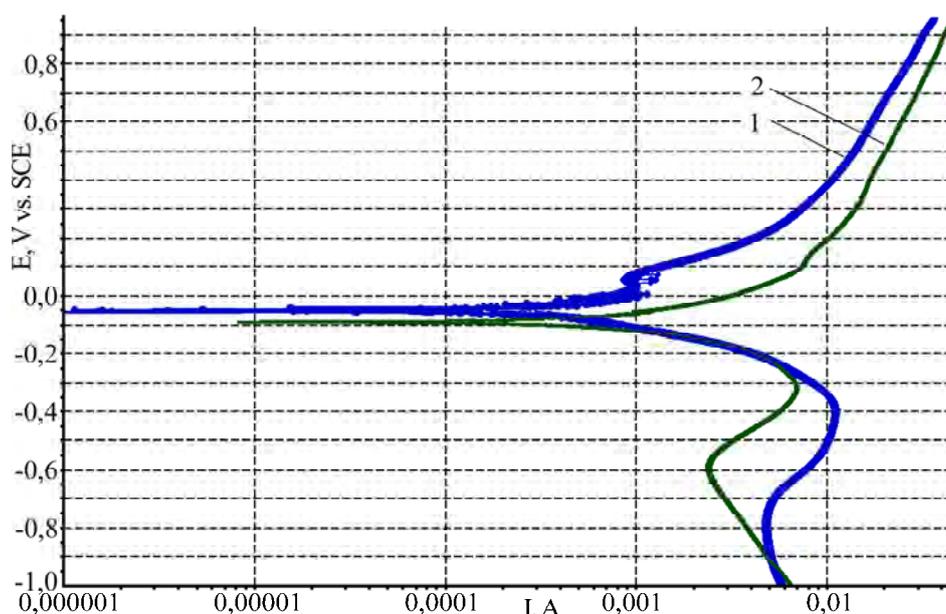


Рис. 1. Полулогарифмические поляризационные кривые для объемных образцов меди без гальванического покрытия с площадью поверхности $2,5 \text{ см}^2$ в пирофосфатном электролите в отсутствие аргона (1) и в присутствии аргона (2) при скорости сканирования $\nu = 10 \text{ мВ/сек}$.

ных в поры темплата с различным диаметром пор. Экспериментальные данные были смоделированы с использованием электрических эквивалентных схем, а значения компонентов схем получены с помощью программного обеспечения ZView2.

Поскольку коррозия меди в исследуемом растворе протекает с кислородной деполяризацией [1], уменьшение концентрации кислорода в системе должно снижать скорость коррозии. Поэтому для оценки последней проводили также измерения в присутствии и в отсутствие кислорода (пропускали аргон в течение 30 минут до измерений и во время снятия данных).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поляризационные кривые для объемного образца меди площадью $2,5 \text{ см}^2$ в пирофосфатном электролите без гальванического осаждения, до и после пропускания через раствор аргона, в полулогарифмических координатах представлены на рис. 1. В табл. 1 приведены значения коррозионных параметров ($E_{\text{кор}}$, $i_{\text{кор}}$), которые получены из поляризационных кривых экстраполяцией линейных участков анодной и катодной ветвей на потенциал коррозии $E_{\text{кор}}$, а также полученные ранее [4] значения ОСР.

Следует отметить, что эти значения коррозионного потенциала отличаются от значений, полученных измерением потенциала обесточенного электрода (ОСР), что объясняется тем, что поляризацию электрода начинали из анодной области потенциалов. На основе результатов, приведенных на рис. 1 и в табл. 1, можно заключить, что: а) $E_{\text{кор}}$ во всех случаях смещается в область более

положительных потенциалов относительно ОСР, что свидетельствует о дополнительной пассивации поверхности; б) при сравнении ОСР и $E_{\text{кор}}$ для металлургической и электроосажденной меди видно, что эти показатели смещаются в сторону более отрицательных потенциалов для электроосажденной меди, что свидетельствует об уменьшении скорости коррозии электроосажденной меди; измеренная плотность тока коррозии при этом также несколько снижается (табл. 1).

Таблица 1. Параметры коррозии, полученные из поляризационных кривых, для образцов меди с площадью поверхности $2,5 \text{ см}^2$ в пирофосфатном электролите

ОСР, В	$E_{\text{кор}}$, мВ	$i_{\text{кор}}$, 10^5 А/см^2
Без гальванического покрытия		
$-0,185 \pm 0,003$	$-42,45 \pm 8,23$	$9,4 \pm 2,5$
Без гальванического покрытия в присутствии аргона		
$-0,207 \pm 0,004$	$-85,67 \pm 4,50$	$7,4 \pm 1,0$
С гальваническим покрытием		
$-0,198 \pm 0,002$	$-76,83 \pm 7,00$	$6,5 \pm 1,7$
С гальваническим покрытием в присутствии аргона		
$-0,217 \pm 0,002$	$-98,00 \pm 1,23$	$8,2 \pm 1,4$

Сравнение коррозионных потенциалов в присутствии растворенного кислорода и при его удалении показывает (рис. 1, табл. 1), что удаление растворенного кислорода приводит к некоторому смещению коррозионного потенциала в отрицательную область и снижению плотности тока коррозии (для образцов без электроосажденной меди). В случае образцов с гальваническим покрытием потенциал коррозии также ста-

Таблица 2. Параметры электрических эквивалентных схем массивного образца меди с различными значениями площади поверхности в пирофосфатном электролите

Площадь образца S , см^2	ОСР, В	СРЕ-Т, $\text{мФ}/\text{см}^2$	R_2S , $\text{кОм}\cdot\text{см}^2$	R_3S , $\text{кОм}\cdot\text{см}^2$	L , 10^{-3} Гн
Без гальванического покрытия					
2,5	-0,209	0,50	1,9	0,68	16
С гальваническим покрытием					
2,5	-0,209	0,60	2,0	0,58	5,0
3,2	-0,212	0,50	2,7	0,70	
4,1	-0,207	0,54	2,0	0,62	
4,7	-0,214	0,53	2,9	0,88	
Средние значения	$-0,201 \pm 0,003$	$0,54 \pm 0,04$	$2,4 \pm 0,4$	$0,70 \pm 0,13$	

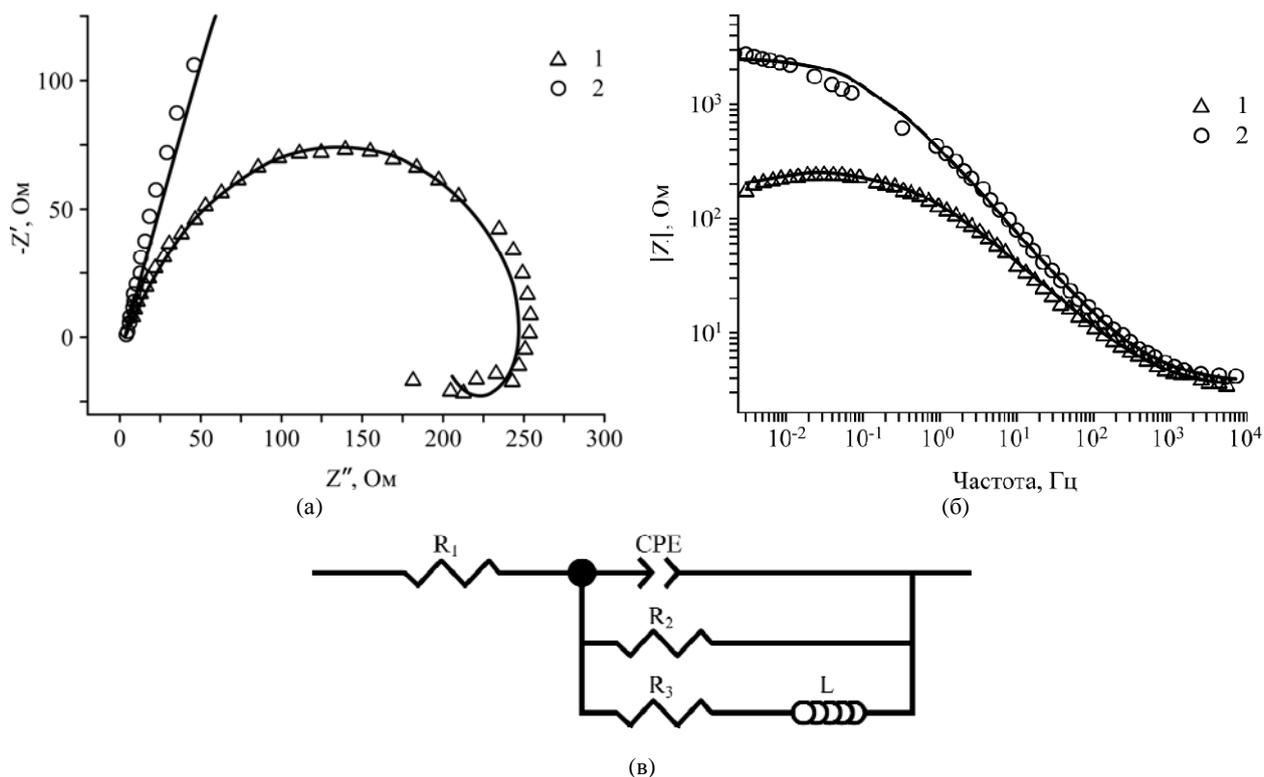


Рис. 2. Диаграммы Найквиста (а), Боде (б) и электрическая эквивалентная схема (в) массивного образца меди с площадью $2,5 \text{ см}^2$ в пирофосфатном электролите в отсутствие (1) и в присутствии аргона (2).

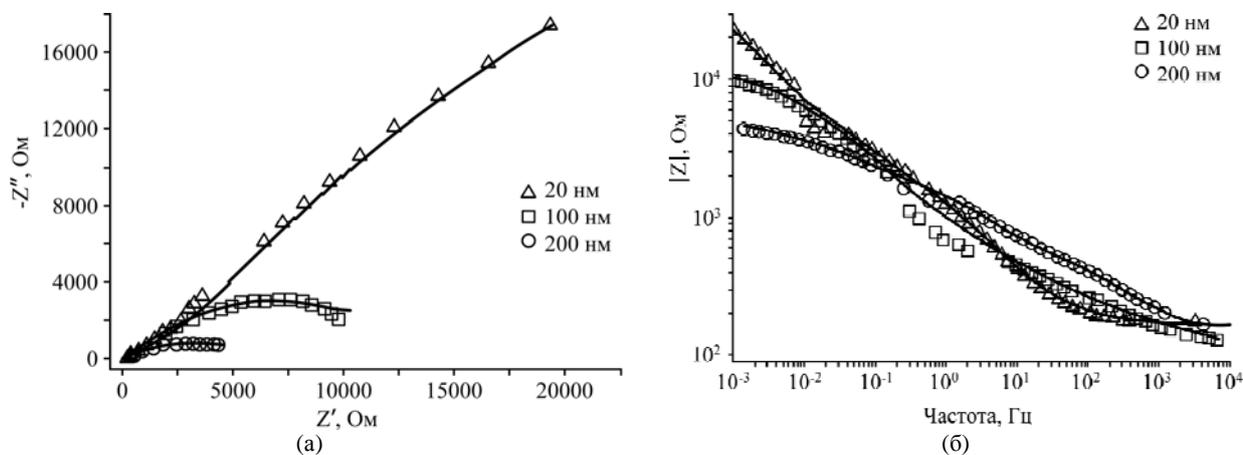


Рис. 3. Диаграммы Найквиста (а) и Боде (б) для мембран с номинальным диаметром пор 20, 100 и 200 нм через 24 часа после осаждения меди из пирофосфатного электролита.

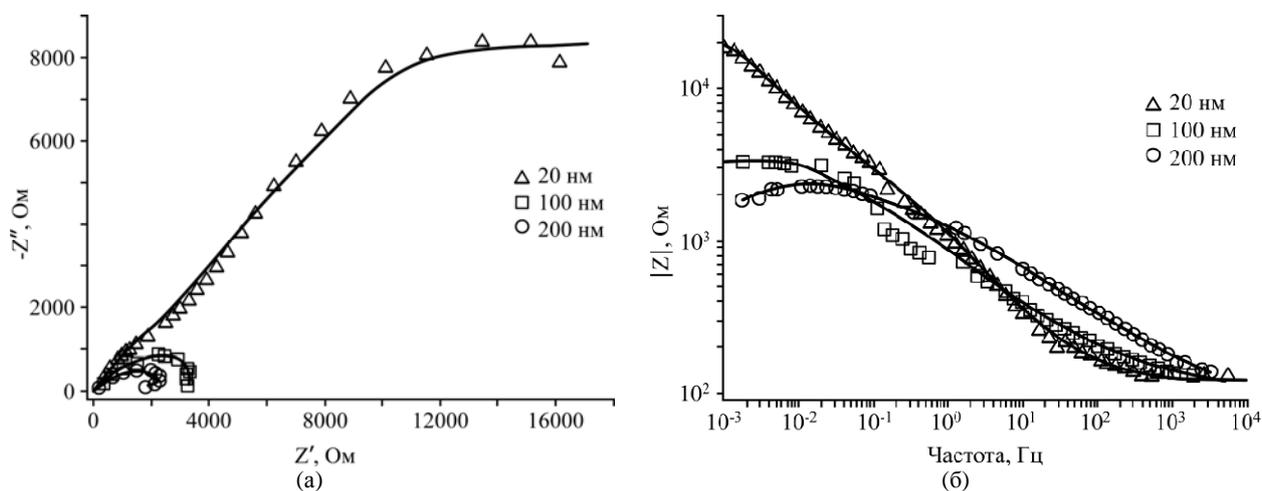


Рис. 4. Диаграммы Найквиста (а) и Боде (б) для мембран с номинальным диаметром пор 20, 100 и 200 нм (в присутствии аргона) через 26 часов после осаждения меди из пиррофосфатного электролита.

новится более отрицательным, а плотность тока несколько возрастает. Наличие окисленной поверхности не позволяет из полученных поляризационных кривых однозначно определить влияние растворённого кислорода на коррозию меди.

В табл. 2 приведены параметры электрических эквивалентных схем, полученные методом спектроскопии электрохимического импеданса в пиррофосфатном электролите на объемном образце меди с гальваническим покрытием меди и без покрытия. Соответствующие спектры представлены на рис. 2.

Эти параметры (табл. 2) не показывают существенных различий между образцами с гальваническим покрытием и с различной площадью поверхности, а также между гальванически осажденной из пиррофосфатного электролита медью и образцами без покрытия.

На рис. 2 приведены диаграммы Найквиста, Боде и электрическая эквивалентная схема соответствующих спектров импеданса массивных образцов меди площадью $2,5 \text{ см}^2$ в пиррофосфатном электролите и при пропускании через него аргона, то есть при удалении растворенного кислорода. Очевидно, что соответствующие спектры различаются кардинальным образом в зависимости от того, происходят измерения при наличии или отсутствии растворенного кислорода в растворе, и свидетельствуют о том, что коррозия действительно является коррозией с кислородной деполяризацией (снижается почти на порядок при измерениях в атмосфере аргона, рис. 2б).

В присутствии аргона диаграмма Найквиста имеет более широкий диапазон, чем в его отсутствие (рис. 2). Из диаграмм видно, что значения R_1 (при высоких частотах) почти идентичны, но R_2 (низкочастотные) существенно различаются (рис. 2б). Резкое увеличение сопротивления R_2 от 200 Ом (в отсутствие аргона) до 2480 Ом (в присутствии аргона) при одинаковой площади по-

верхности связано с уменьшением скорости коррозионного процесса в отсутствие кислорода. Этот результат говорит в пользу процесса коррозии с кислородной деполяризацией [1, 2, 4]. Таким образом, если поляризационные измерения применительно к исследованию коррозии меди в пиррофосфатном электролите не показали возможности однозначного выявления природы коррозионного процесса, то данные импедансных измерений наглядно демонстрируют, что в этом случае имеет место коррозия с кислородной деполяризацией.

На рис. 3 и 4 представлены диаграммы Найквиста и Боде для мембран с номинальным диаметром пор 20, 100 и 200 нм через 24 часа и через 26 часов (в присутствии аргона) после электроосаждения меди из пиррофосфатного электролита. Линии соответствуют результатам моделирования, точки – экспериментальным данным.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что сопротивление переменному току таких систем действительно очень сильно зависит от диаметра пор мембран, в которых была осаждена медь из пиррофосфатного раствора. Причем при уменьшении диаметра пор сопротивление резко увеличивается. Однако говорить о возможности объяснения этого эффекта размерным эффектом скорости коррозии было бы преждевременно, поскольку неизвестны площади поверхности образцов, контактирующих с раствором и имеющих различные диаметры пор. Кроме того, при удалении растворенного кислорода сопротивление переменному току (импеданс) не возрастает, а падает, что противоречит полученным данным по влиянию растворенного кислорода на электрохимический импеданс массивных образцов. Дальнейшие исследования с использованием определения коррозионных процессов с учетом поверхности, контактирующей с раствором, должны дать более ясные отве-

ты на поставленные вопросы, связанные с возможными размерными эффектами скорости коррозии наноматериалов и нанопокртытий.

ВЫВОДЫ

Таким образом, методом измерения спектров электрохимического импеданса показано, что коррозия гальванически осажденной меди в пиррофосфатном электролите является коррозией с кислородной деполаризацией. Это сделано на основе измерения скорости коррозии на массивных образцах в отсутствие и при наличии растворенного кислорода. Однако при измерениях (также на массивных образцах) скорости коррозии методом поляризационных кривых при наличии и отсутствии растворенного кислорода не происходит заметного изменения скорости коррозии по той причине, что снятие поляризационных кривых начиналось из анодной области. Показано влияние диаметра пор темплата на сопротивление коррозии нанокompозита, состоящего из матрицы Al_2O_3 с включенным в нее ансамблем нанопроводов меди, электроосажденной из пиррофосфатного раствора измерением спектров электрохимического импеданса, которое увеличивается с уменьшением диаметра пор.

ЛИТЕРАТУРА

1. Globa P.G., Sidelinikova S.P., Tsyntsaru N.I., Dikusar A.I. The Effect of Dissolved Oxygen on the Rate of Pulsed Electrodeposition of Copper and Bismuth under the Condition of Template Synthesis. *Russian J Electrochem.* 2011, **47**(3), 357–360.
2. Dikusar A.I., Globa P.G., Belevsky S.S., Sidelinikova S.P. About Limiting Rate of Dimensional Electrodeposition at Manufacturing of Mezo- and Nanomaterials in the Conditions of Template Synthesis. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2009, **45**(3), 171.
3. Hulteen J.C., Martin C.R. A General Template-based Method for the Preparation of Nanomaterials. *J Mater Chem.* 1997, **7**, 1075–1089.
4. Mirzac V.A., Globa P.G., Sidelinikova S.P., Dikusar A.I. The Size Effect of the the Corrosion Rate of a Copper Nanowire Array. Part I: The Corrosion Potential Variation. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2012, **48**(5), 412–417.
5. Sherifa E.M., Park S. Inhibition of Copper Corrosion in 3.0% NaCl Solution by N-Phenyl-1,4-phenylenediamine. *J Electrochem Soc.* 2005, **152**(10), 428–433.
6. Ma H., Chen S., Yin B., Zhao S., Liu X. Impedance Spectroscopic Study of Corrosion Inhibition of Copper by Surfactants in the Acidic Solutions. *Corrosion Science.* 2003, **45**, 867–882.
7. Tsai T., Wu Y., Yen S. A Study of Copper Chemical Mechanical Polishing in Urea-hydrogen Peroxide Slurry by Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Appl Surf Science.* 2003, **214**, 120–135.
8. Nakayama S. Mechanistic Study by Electrochemical Impedance Spectroscopy on Reduction of Copper Oxides in Neutral Solutions. *Electric Wire & Cable, Energy.* 2009, **68**, 62–67.
9. Gabrielli C., Moçotéguy P., Perrot H., Nieto-Sanz D., Zdunek A. An Investigation of Copper Interconnect Deposition Bath Ageing by Electrochemical Impedance Spectroscopy. *J Appl Electrochem.* 2008, **38**, 457–468.
10. Gładysz O., Łos P. Impedance Studies of Copper Electro-reduction on a Disc-shaped Ultramicroelectrode in Industrial Electrolytes. *J Appl Electrochem.* 2011, **41**, 713–719.

Поступила 12.12.12

Summary

By using different electrochemical methods (OCP measurement, polarization measurements and electrochemical impedance spectra) it is demonstrated that the corrosion of copper in pyrophosphate solution is the one with oxygen depolarization. Measurements by the electrochemical impedance method of the resistance of corrosion of the array of nanowires of the electrodeposited copper into the pores of the template from Al_2O_3 , have shown that the corrosion resistance is significantly affected by the pore size template.

Keywords: corrosion of copper, oxygen depolarization, impedance spectroscopy.