

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

УДК 621.794.42:546.56

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ПОВЕДЕНИЯ α – ЛАТУНИ В РАСТВОРАХ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

© 2009 В. И. Ларин, Л. М. Егорова*, Э. Б. Хоботова*, М. А. Добрян, О. И. Юрченко

Исследованы процессы химического растворения латуни Л-62 в растворах различного состава. Определена селективность растворения сплава и модификация структуры его поверхности после травления.

Ключевые слова: латунь, химическое растворение, селективность, структура поверхности, модификация.

Процессы химического и электрохимического растворения меди и ее сплавов используются при размерном травлении меди в различных отраслях промышленности. Механизм коррозионного разрушения твердых растворов остается недостаточно изученным. Спорным является вопрос о появлении слоя благородного компонента на поверхности разрушающейся фазы. Существуют две версии механизма его возникновения. Одни исследователи считают, что разрушение интерметаллических фаз происходит селективно вследствие растворения неблагородного компонента, а благородный остается на поверхности. Другие утверждают, что твердые растворы разрушаются равномерно с ионизацией обоих компонентов, а затем ионы благородного восстанавливаются и образуют отдельную фазу [1].

Растворение латуни как бинарного сплава, в зависимости от условий может происходить селективно или равномерно [2-5]. В случае селективного растворения в коррозионную среду переходит преимущественно неблагородный компонент, а благородный накапливается на поверхности образца сплава либо в виде собственной фазы, либо промежуточных фаз. В литературе отмечено, что образование фазы чистого благородного компонента может произойти также за счет восстановления его ионов из коррозионной среды, где они появляются вследствие равномерного разрушения сплава. Этот процесс называют псевдоселективной коррозией. [4].

Одним из возможных механизмов селективного растворения бинарных сплавов является диффузионный. При достижении стационарных условий процесса его селективность уменьшается и растворение становится равномерным [6-8]. В работе [9] приводятся данные по изучению начальной стадии селективного растворения цинка из сплава Cu-Zn (30 % ат.) в растворе NaCl + HCl определенной концентрации. Авторами показано, что начиная с 0,2 с этот процесс лимитируется нестационарной диффузией атомов Zn в объем сплава.

Растворение латуни может протекать по двум параллельным механизмам: электрохимическому и химическому. Химическое растворение может сопровождаться образованием труднорастворимых продуктов коррозии меди CuCl и Cu₂O [10].

Целью работы являлось исследование химического растворения латуни Л – 62 в растворах различного состава. Растворение сплава изучали методом вращающегося дискового электрода (ВДЭ). Диски изготавливались из латуни марки Л-62. Установка позволяла варьировать скорость вращения электрода в интервале 0–90 об·с⁻¹. Скорость растворения латуни определяли с помощью гравиметрического и атомно-абсорбционного методов исследования. Атомно-абсорбционный анализ проводили с использованием спектрофотометра «Сатурн» при длине волны для цинка – 213,9 нм, для меди – 324,8 нм.

Элементный состав латуни и ее измененных поверхностных слоев, а также модификацию структуры ее поверхности после травления изучали по методу электронно-зондового микроанализа (EPMA) на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390 LV с системой рентгеновского микроанализа INCA. Точный состав сплава Л-62 приведен в таблице 1. Примеси алюминия и кремния суммарно составляют 0,43 % вес.

* Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет

Определение природы соединений, образующихся на поверхности латуни при ее растворении в электролитах разного состава, проводили с помощью рентгенофазового анализа, выполненного на порошковом дифрактометре Siemens D500 в медном излучении с графитовым монокроматором. Поиск фаз выполнен по картотеке PDF-1 [11].

Согласно результатам гравиметрических измерений построены графические зависимости скорости растворения (v) латуни Л-62 от концентраций исходных травильных растворов (C), выбор состава которых обусловлен практическим использованием в процессах размерного травления (рис. 1, 2).

Таблица 1. Элементный состав латуни Л-62

Элемент	Массовый %
Cu	61.3
Zn	37.94
Al	0.24
Si	0.19

Ход изменения скорости растворения латуни Л-62 различный в электролитах разной природы. В основном он определяется эффективностью процессов окисления-восстановления компонентов латуни и комплексобразования ионов меди и цинка с лигандами раствора. Выделение приоритетного фактора можно осуществить при сравнении кривых $v - C$ для растворов NaCl и FeCl₃. В растворах NaCl с увеличением концентрации ионов хлора скорость растворения латуни уменьшается (рис. 1, кривая 1).

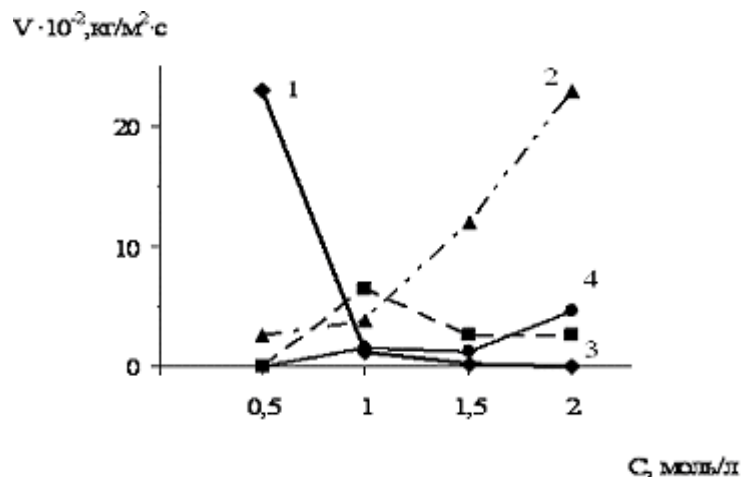


Рис. 1. Зависимость скорости растворения латуни Л-62, $\text{кг/м}^2 \cdot \text{с}$ от концентрации травильных растворов: 1 – NaCl; 2- NH_4OH ; 3- NH_4Cl ; 4- 2,0 М $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$

Можно предположить, что причиной снижения скорости травления является блокирование поверхности малорастворимыми соединениями меди(I).

Качественно противоположные изменения скорости растворения при увеличении концентрации растворов хлорида железа(III) (рис. 2). Присутствие дополнительного фактора - ионов железа(III), обладающих высокой окислительной способностью, приводит к существенному возрастанию скорости растворения латуни с ростом их концентрации. Таким образом, из двух факторов, способствующих увеличению скорости растворения латуни: увеличения концентрации лигандов (Cl^-) для комплексов ионов меди и цинка и увеличения концентрации ионов-окислителей (Fe^{3+}), ведущим является второй фактор. Скорость растворения латуни в растворе FeCl₃ на два порядка выше по сравнению с другими электролитами.

Экстремальный характер имеет графическая зависимость скорости растворения латуни Л-62 от концентрации электролита NH_4Cl (рис. 1, кривая 3). Пологий максимум приходится на концентрацию раствора 1,0 моль/л. Отличие данной зависимости от ниспадающей зависимости $v - C_{\text{NaCl}}$ можно объяснить присутствием в растворе молекул аммиака, образующих с ионами

меди(II) устойчивые комплексные катионы. Более ярко влияние природы лигандов в комплексах меди(II) прослеживается на кривых $v - C$ для аммиачных растворов.

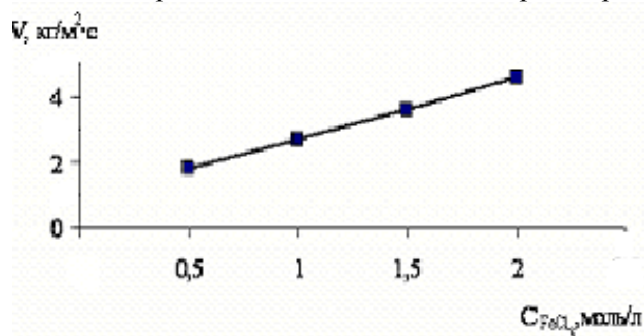


Рис. 2. Зависимость скорости растворения латуни Л-62, кг/м²·с от концентрации травильных растворов FeCl₃

В работах [12-13], было показано, что комплексы $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$ и $[Cu(NH_3)_3(H_2O)_3]^{2+}$ оказывают каталитическое влияние на процесс растворения меди. Образование устойчивых аммиачных комплексов меди(II) способствует растворению меди из латуни. Начиная с концентрации аммиака 1,0 моль/л, скорость растворения сплава резко возрастает (рис. 1, кривая 2). Как промежуточный вариант можно рассматривать зависимость $v - C$ для смешанных растворов $NH_3 + NH_4Cl$, имеющую небольшой максимум (рис. 1, кривая 4). Увеличение скорости растворения латуни начинается с концентрации NH_4Cl 1,5 моль/л. По величине скорость растворения в однокомпонентном 2,0 моль/л растворе аммиака примерно в пять раз выше, чем в растворах с компонентами NH_4Cl и $NH_3 + NH_4Cl$ той же концентрации. Она равна величине v для раствора 0,5 моль/л NaCl.

Особенностью исследований коррозии сплавов является определение доли компонентов изучаемого сплава в продуктах коррозии. Это достигается применением различных химических и физико-химических методов анализа коррозионной среды после исследований. По результатам атомно-абсорбционного анализа построены графические зависимости концентраций ионов металлов, перешедших в травильный раствор, от его исходной концентрации, представленные на рисунках 3-5.

В растворах Na_2SO_4 до концентрации 0,8 моль/л протекает обесцинкование сплава, а при концентрациях от 0,8 моль/л до 2 моль/л преобладает процесс избирательного растворения меди. Концентрации ионов, перешедших в жидкую фазу, очень малы.

Селективность растворения цинка проявляется в растворе NaCl на фоне незначительных концентраций ионов цинка и меди в жидкой фазе.

С возрастанием концентраций растворов $FeCl_3$ увеличиваются концентрации ионов меди и цинка в жидкой фазе, что отображено на рис. 3. Концентрации ионов одного порядка и ход их изменения с ростом концентрации электролита идентичен. В присутствии ионов железа(III) медь первоначально окисляется до ионов Cu(I), которые в жидкой фазе образуют комплексы с ионами хлора. Устойчивость хлоридных комплексов Zn(II) гораздо ниже, чем Cu(I), что проявляется в несколько меньшей величине концентраций ионов Zn(II).

Экспериментальные результаты по травлению сплава Л-62 в растворах хлорида аммония различной концентрации (рН 4,1 – 4,7) приведены на рис. 4. Интенсивное обесцинкование латуни протекает до концентрации NH_4Cl 1,0 моль/л. При дальнейшем увеличении концентрации электролита растворение обоих компонентов сплава резко уменьшается. Именно с этим и связано падение скорости растворения сплава, начиная с концентрации NH_4Cl 1,0 моль/л (рис. 4). По аналогии с раствором NaCl можно предположить протекание процесса пассивации поверхности сплава.

Графическая зависимость на рис. 5 демонстрирует, что в растворах жидкого аммиака (рН 10,4 – 10,8) из сплава Л-62 избирательно растворяется медь. Селективность растворения меди сохраняется при увеличении концентрации аммиака.

Растворение цинка из сплава Л-62 в той или иной степени происходит во всех изученных растворах, но наиболее в растворах NaCl и NH_4Cl определенной концентрации. В данном слу-

чае обогащение медью поверхностного слоя будет более интенсивным в противоположность растворам Na_2SO_4 и FeCl_3 , в которых избирательно растворяется медь.

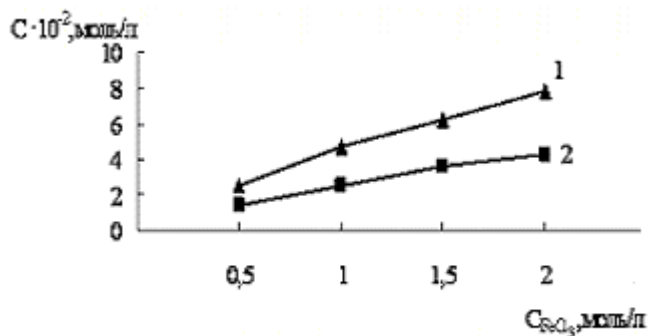


Рис. 3. Зависимость концентрации ионов, моль/л: 1 - Cu^{2+} ; 2 - Zn^{2+} , образующихся при растворении латуни Л-62 в растворах FeCl_3 различной концентрации при $\omega = 74$ об/с

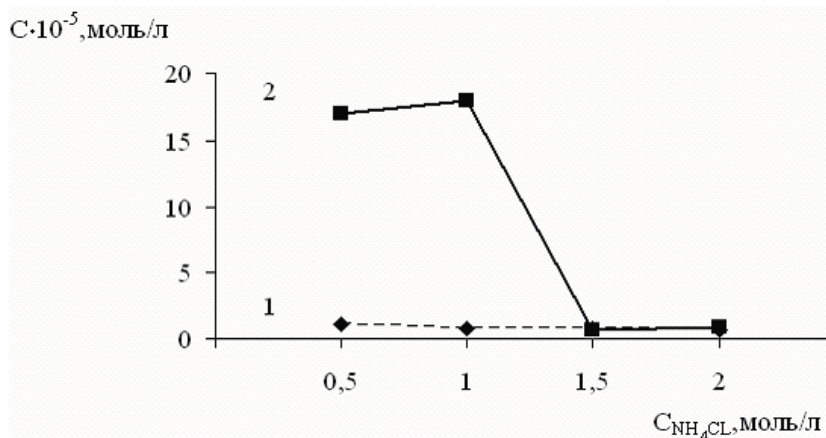


Рис. 4. Зависимость концентрации ионов, моль/л: 1 - Cu^{2+} ; 2 - Zn^{2+} , образующихся при растворении латуни Л-62 в растворах NH_4Cl различной концентрации при $\omega = 74$ об/с

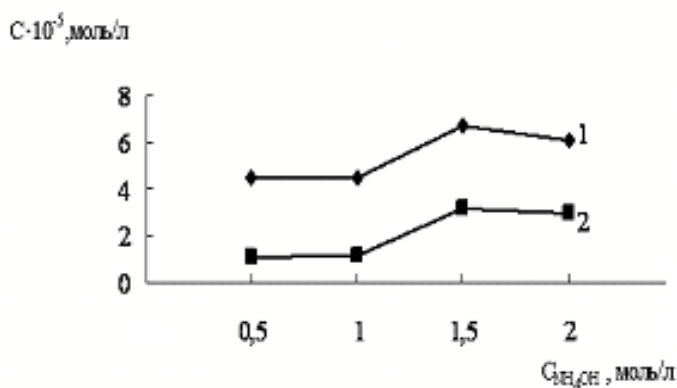


Рис. 5. Зависимость концентрации ионов, моль/л: 1 - Cu^{2+} ; 2 - Zn^{2+} , образующихся при растворении латуни Л-62 в растворах NH_4OH различной концентрации при $\omega = 74$ об/с

Для количественной характеристики вида разрушения интерметаллических фаз используют коэффициент избирательного растворения Z , который показывает, во сколько раз отношение коли-

чество компонента А к компоненту В в растворе электролита больше соответствующего отношения в сплаве. При равномерном растворении этот коэффициент равен единице, а при селективном - стремится к бесконечности (в раствор переходит только А) или к нулю (в раствор переходит только В) [1].

В таблице 2 представлены значения коэффициента селективности растворения цинка и меди в исследуемых растворах. Например, Z_{Zn} рассчитывали по формуле:

$$Z_{Zn} = \frac{(Zn/Cu)_{\text{раствор}}}{(Zn/Cu)_{\text{сплав}}}, \quad (1)$$

где отношение концентраций $(Zn/Cu)_{\text{раствор}}$ определялось методом атомно-абсорбционной спектрометрии, а $(Zn/Cu)_{\text{сплав}}$ равно отношению содержания компонентов в сплаве. Аналогично рассчитывали Z_{Cu} .

Таблица 2. Коэффициент селективности растворения цинка и меди в исследуемых растворах

Раствор	Концентрация раствора, моль/л	Коэффициент селективности	
		Z_{Zn}	Z_{Cu}
Na ₂ SO ₄	0.5	3.6	0.28
	1.0	0.95	1.07
	1.5	0.68	1.3
	2.0	0.79	1.27
NaCl	0.5	18	0.056
	1.0	11.7	0.088
	1.5	13.1	0.078
	2.0	14.9	0.098
FeCl ₃	0.5	0.9	1.08
	1.0	0.87	1.17
	1.5	0.95	1.08
	2.0	0.9	1.1
NH ₄ Cl	0.5	25	0.04
	1.0	40	0.03
	1.5	1.4	0.7
	2.0	2.1	0.5
NH ₄ OH	0.5	0.4	2.5
	1.0	0.44	2.3
	1.5	0.78	1.3
	2.0	0.8	1.27

В растворах сульфата натрия при концентрациях 0,5-0,8 моль/л происходит обесцинкование, а при концентрациях выше 0,8 моль/л начинается процесс избирательного растворения меди.

Рассчитанные значения коэффициентов селективности цинка и меди подтверждают, что обесцинкование сплава характерно для травления в растворах NaCl и NH₄Cl. С ростом концентрации NH₄Cl Z_{Zn} экстремально изменяется: первоначально возрастает, а затем резко снижается. С ростом концентрации указанных электролитов селективность растворения меди возрастает, но все же остается на низком уровне.

Для электролита FeCl₃ прослеживается корреляция графических зависимостей скорости растворения латуни и перехода в раствор ее компонентов в зависимости от концентрации исходного раствора. С ростом концентрации травильных растворов FeCl₃ Z компонентов изменяются незначительно. Используя расчетные данные по Z , нельзя сделать однозначный вывод о селективности растворения какого-либо компонента. Для выяснения данного обстоятельства были проведены прямые измерения содержания компонентов сплава с помощью электронно-зондового микроанализа. Обнаружено достаточно выраженное обесцинкование поверхностного слоя латуни после длительного травления в растворе FeCl₃, а именно: содержание цинка уменьшилось с 37,94% до 27,74%, а меди - увеличилось с 61,63% до 66,44%. При химической

обработке латуни в агрессивном травильном растворе FeCl_3 на ее поверхности наблюдается четкое доменообразование (рис. 6).

Монотонное увеличение скорости растворения латуни с ростом концентрации FeCl_3 косвенно свидетельствует о практическом отсутствии плотных слоев пассивирующих соединений на поверхности сплава. Это было подтверждено методом рентгенофазового анализа, показавшего присутствие лишь следовых количеств соединений CuAlO_2 и, возможно, Cu_2O на поверхности сплава.

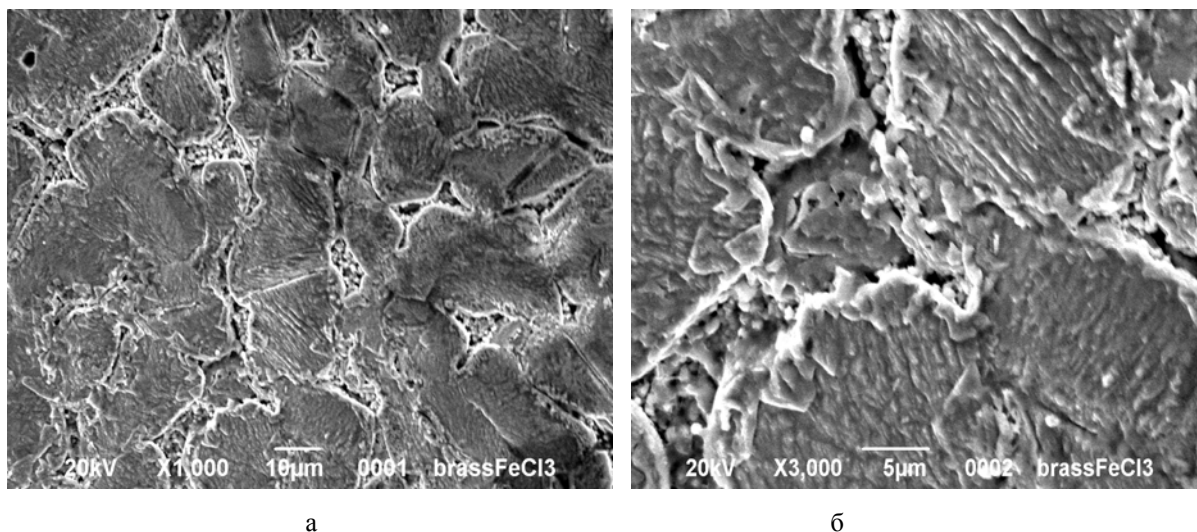


Рис. 6. Микрофотографии поверхности латуни Л-62, подвергнутой растворению в растворе FeCl_3 при $\omega = 74 \text{ об}\cdot\text{с}^{-1}$. Увеличение: а – 1000; б- 3000

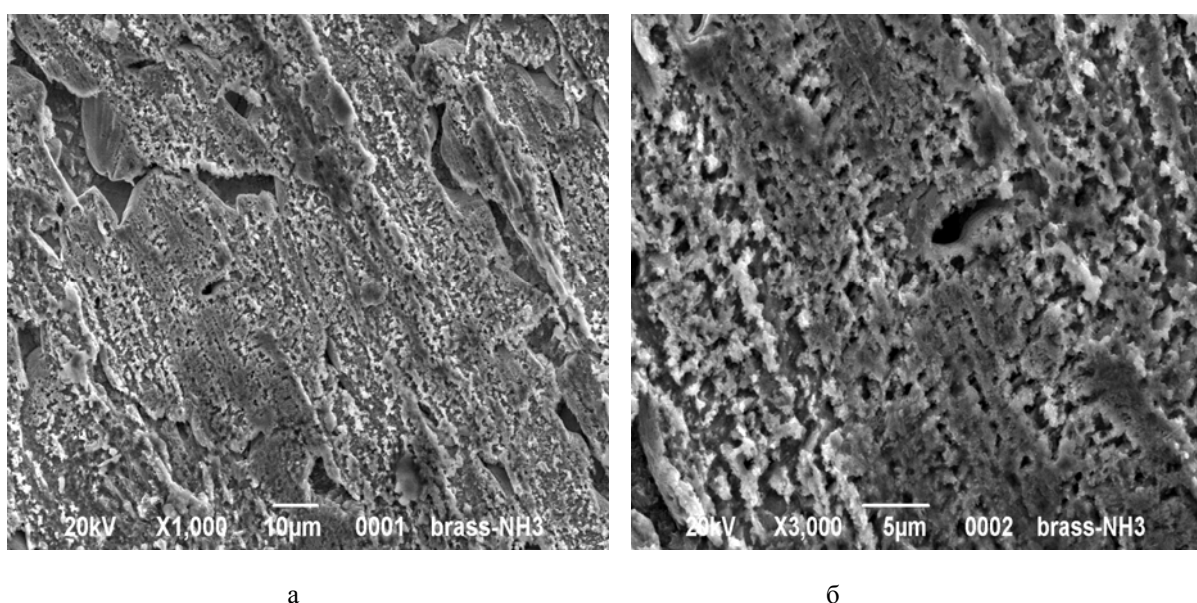


Рис. 7. Микрофотографии поверхности латуни Л-62, подвергнутой растворению в аммиачном растворе при $\omega = 74 \text{ об}\cdot\text{с}^{-1}$. Увеличение в количестве раз: а – 1000; б – 3000

Избирательное растворение Cu из сплава Л-62 происходит в аммиачных растворах. Однако с ростом концентрации аммиака наблюдается существенное уменьшение Z_{Cu} и увеличение Z_{Zn} . Таким образом, увеличение скорости растворения латуни (рис. 1) в подобных условиях можно связать с увеличением растворения цинкового компонента. Пассивации поверхности не происходит. Рентгенофазовый анализ показал присутствие на поверхности латуни соединений, не образующих плотных слоев с высокой адгезией. Обнаружено присутствие следовых количеств $\text{ZnCl}_2\cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ либо $\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, не исключаются также $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$ и $\text{AlCl}_3\cdot 4\text{Al}(\text{OH})_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. В состав трех из обнаруженных соединений входит элемент примеси к

латуни – алюминий. На микрофотографиях (рис. 7) видны следы поверхностных соединений в виде мелких кристаллов белого цвета. Растворение не приводит к столь выраженному образованию доменов, как это наблюдается в растворах FeCl_3 .

В смешанных растворах $\text{NH}_3+\text{NH}_4\text{Cl}$ растворяются оба компонента латуни, однако преобладает растворение меди. Об этом свидетельствуют результаты элементного анализа поверхностного слоя латуни после длительного растворения в двухкомпонентном растворе $\text{NH}_3+\text{NH}_4\text{Cl}$: по сравнению с первоначальной величиной содержание меди снизилось на 14,4%, а цинка – на 7,6%.

Полученные результаты пополняют базу данных по растворению латуни в электролитах разного состава. Они имеют большое значение в практическом использовании, так как позволяют подобрать состав травильного раствора, обеспечивающего травление сплава с заданными характеристиками: равномерное (без выраженной селективности определенного компонента); высокоскоростное; не меняющее структуры поверхности и т. д.

Литература

1. Э.Б. Хоботова, В.И. Ларин, В.В. Даценко. Продукты химической и электрохимической обработки поверхности меди и ее сплавов // Укр. хім. журн. – 2005, т. 71, № 5, с. 42-46.
2. В.И. Ларин, Э.Б. Хоботова. Электрохимическое растворение и пассивация меди и ее сплавов в различных растворах (обзорная) // Укр. хім. журн., 2005, т. 71, № 7, с. 58-67.
3. Э.Б. Хоботова, В.И. Ларин, В.В. Даценко, М.А. Добриян. Химическое и электрохимическое растворение меди и ее сплавов в растворах различного состава // Вісник Харківського національного ун-ту. Серія "Хімія", 2005, № 648, вип. 12(35), с. 220-223.
4. Хоботова Э.Б., Ларин В.И., Добриян М.А., Даценко В.В. Исследование химического и электрохимического растворения меди и α -латуни в растворах хлорида железа (III) // Вісник Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут".- Харків: НТУ"ХП".- 2008.-№32.- С.114-116.
5. Хоботова Э.Б., Егорова Л.М., Ларин В.И., Добриян М.А., Даценко В.В. Исследование химического и электрохимического растворения меди и α -латуни в растворах хлорида меди // Науковий вісник Чернівецького університету.-Вип. 401: Хімія.- Чернівці, 2008.- С. 191-192.
6. Э.Б. Хоботова, В.И. Ларин, Л.М. Егорова, В.В. Даценко, М.А. Добриян «Химическое растворение меди и ее сплавов в растворах различного состава и оптимизация технологических процессов травления металлов». – Х: ХНАДУ, 2008.- 224 с.
7. В.И. Ларин, Э.Б. Хоботова, В.В. Даценко, Л.М. Егорова, М.А. Добриян. "Электрохимическое растворение меди и её сплавов в растворах различного состава и создание технологических процессов регенерации отработанных травильных растворов». – Х.: ХНУ имени В.Н. Каразина, 2009.- 204 с.
8. Хоботова Э.Б., Ларин В.И., Добриян М.А., Даценко В.В. Исследование химического и электрохимического растворения меди и α -латуни в растворах хлорида железа (III) // Вісник Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут".- Харків: НТУ"ХП".- 2008.-№15.- С.114-116.

Поступила в редакцию 15 июня 2009 г.

В. І. Ларін, Л. М. Егорова, Е. Б. Хоботова, М. О. Добриян, О. І. Юрченко. Вивчення особливостей поведінки α – латуні в розчинах різного складу.

Вивчено процеси хімічного розчинення латуні Л-62 у розчинах різного складу. Визначено селективність розчинення сплаву і модифікацію структури його поверхні після травлення.

Ключові слова: ЛАТУНЬ, ХІМІЧНЕ РОЗЧИНЕННЯ, СЕЛЕКТИВНІСТЬ, СТРУКТУРА ПОВЕРХНІ, МОДИФІКАЦІЯ.

V. I. Larin, L. M. Egorova, E. B. Khobotova, M. A. Dobriyan, O. I. Yurchenko. Peculiarities of α – brass behaviour in solutions with different compositions.

The processes of the 62Cu-38Zn brass chemical dissolution in solutions with different compositions have been examined. The selectivity of alloy dissolution and modification of its surface structure after etching have been determined.

Keywords: BRASS, CHEMICAL SOLUTION, SELECTIVITY, SURFACE STRUCTURE, MODIFICATION

Kharkov University Bulletin. 2009. №870. Chemical Series. Issue 17(40).