

В.И.Ларин, Э.Б.Хоботова, Л.М.Егорова, А.А.Бородкина

СЕЛЕКТИВНОСТЬ РАСТВОРЕНИЯ α -ЛАТУНИ ПРИ ХИМИЧЕСКОЙ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ИОНИЗАЦИИ В ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ

Изучен процесс химического и электрохимического травления α -латуни в хлоридных растворах. Как количественные показатели равномерности травления латуни определены коэффициенты селективности растворения компонентов сплава. Присутствие дополнительного количества ионов хлора в виде NH_4Cl способствует равномерному химическому травлению α -латуни в растворах хлорида железа (III). Показано, что равномерное электрохимическое растворение α -латуни протекает в кислой среде в присутствии ионов хлора и окислителя — Fe^{3+} .

ВВЕДЕНИЕ. В основе технологического процесса изготовления печатных плат лежит операция травления меди и ее сплавов. Накоплено большое количество экспериментальных данных по механизмам процесса травления и использованию различных травильных растворов [1]. Среди медных сплавов латуни являются технически важными и представляют интерес как объект коррозионно-электрохимических исследований.

Для латуней более изучен процесс их электрохимического растворения [2—4]. Ранее было показано [2, 3], что при растворении α -латуни в солянокислых растворах процесс контролируется стадией диффузии медной составляющей в объем раствора. Причем цинк растворяется с образованием двухвалентных ионов, а медь — одновалентных.

Растворение латуней как сплавов, образованных компонентами с разными электрохимическими свойствами, начинается с преимущественной ионизации наиболее электроотрицательной компоненты — цинка. В случае α -латуни селективное растворение цинка из объема сплава быстро затухает и латунь растворяется равномерно [3, 4]. Таким образом, в начальный момент растворения латуней ионизация Zn протекает в условиях смешанной кинетики; в стационарных условиях латуни растворяются по механизму объемной твердофазной диффузии [3, 4].

Изучение селективности растворения компонентов сплава и изменения свойств травильных растворов в ходе самого процесса травления меди и латуней может способствовать оптимизации состава травильного раствора, совер-

шению процесса травления и продлению сроков службы травителей.

Цель работы — определение условий равномерного химического и электрохимического растворения α -латуни в хлоридных растворах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ. Химическое травление латуни изучали в растворах FeCl_3 с добавками NH_4Cl и HCl различной концентрации. Электрохимическую ионизацию α -латуни исследовали в растворах HCl , NaCl , FeCl_3 заданной концентрации.

Скорость травления определяли с помощью гравиметрического метода с использованием вращающегося дискового электрода (ВДЭ), изготовленного из латуни марки Л-62 (α -латунь). Концентрации ионов Cu(II) и Zn(II) определяли атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре Сатурн при длине волны для цинка — 213,9, для меди — 324,8 нм. Элементный состав латуни и морфологические особенности ее поверхности изучали методом электронно-зондового микроанализа (ЕРМА) на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390 LV. Исследование морфологии и шероховатости поверхности электродов после электрохимической ионизации проводили на сканирующем зондовом микроскопе NT-206 с зондом CSC-37 кантилевер.

Минералогический состав осадков малорастворимых соединений, образующихся в отработанных травильных растворах, определяли с помощью рентгенофазового анализа на порошковом дифрактометре Siemens D 500 в медном излучении с графитовым монохроматором [5]. Первичный поиск фаз выполнен по картотеке PDF-1 [6], после чего расчет рентгенограмм уточнен по

методу Ритвельда с использованием программы FullProf [7].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. *Равномерность растворения α-латуни во времени.* Количественными показателями, с помощью которых можно судить о равномерности или избирательности растворения сплавов, является коэффициент селективности растворения Z . Для выбора состава травильного раствора, обеспечивающего равномерность травления сплава в течение всего цикла, необходимо сравнение значений коэффициентов селективности меди и цинка в исходных и отработанных травильных растворах. Коэффициенты Z_{Zn} и Z_{Cu} для α-латуни были рассчитаны на основании результатов атомно-абсорбционного анализа растворов по концентрациям ионов меди и цинка, перешедшим в раствор, и по данным о точном составе α-латуни. Были определены значения Z за различные периоды травления при его проведении из отдельных порций раствора, моль/л: $1.5FeCl_3 + 1.0NH_4Cl$ (табл. 1).

Исходя из данных табл. 1 можно сделать вывод, что селективное растворение медной компоненты сплава, проявляющееся в начальный интервал травления, во времени уменьшается, растворение становится более равномерным. В течение первых 30 мин Z компонентов сплава различались в 6.8 раз. После 75 мин травления коэффициенты селективности растворения меди и цинка практически равны. Величины концентраций свидетельствуют о преобладающем растворении медной составляющей. Это можно объяснить ступенчатой ионизацией медной составляющей сплава, первоначально до Cu(I), образующей устойчивые хлоридные комплексы в растворе. Второй ступенью является окисление соединений меди (I) с участием растворенного кислорода [8]. В отличие от меди ионы цинка образуют малоустойчивые комплексы с ионами хлора.

В табл. 2 приведены результаты атомно-абсорбционного анализа при растворении меди в растворах $FeCl_3$ с хлоридными добавками различной природы. Время травления — 20, мин. Для раствора состава, моль/л: $1.5FeCl_3 + 1.0NH_4Cl$ Z_{Cu} превышает Z_{Zn} в 3.43 раза. В присутствии соляной кислоты неравномерность растворения компонентов сплава усиливается: Z_{Cu} превышает Z_{Zn} в 4.98 раза. Ранее [9] была пока-

Т а б л и ц а 1

Значения коэффициентов селективности растворения (Z) компонентов α-латуни при травлении в течение различных интервалов времени в растворе состава $1.5FeCl_3 + 1.0NH_4Cl$ (pH 3.4)

τ , мин	$C_{Cu^{2+}}$, моль/л	Z_{Cu}	$C_{Zn^{2+}}$, моль/л	Z_{Zn}
15	0.064	1.32	0.03	0.756
30	0.075	0.82	0.057	0.12
45	0.11	0.85	0.08	1.17
60	0.15	0.85	0.11	1.18
75	0.20	0.96	0.13	1.05
90	0.20	0.96	0.13	1.05
105	0.26	0.897	0.18	1.10
120	0.26	0.897	0.18	1.10
135	0.28	0.95	0.183	1.05

Т а б л и ц а 2

Значения коэффициентов селективности растворения (Z) компонентов α-латуни при травлении в течение 20 мин в растворах различного состава [9]

Состав раствора, моль/л	Z	
	Cu	Zn
$1.0FeCl_3 + 2.0HCl$	2.24	0.45
$1.5FeCl_3 + 1.0NH_4Cl$	1.85	0.54

зана целесообразность использования хлоридной добавки NH_4Cl по сравнению с HCl как с позиций обеспечения равномерности травления, так и меньшей летучести раствора.

На практике травильные растворы используются для больших партий латунных изделий вплоть до их истощения. Состав отработанного травильного раствора при этом существенно отличается от исходного: уменьшаются концентрации свободных ионов хлора, Fe(III), увеличиваются концентрации ионов Fe(II), Cu(II), Zn(II). Поскольку растворение медной компоненты обеспечивается взаимодействием с ионами — окислителями Fe(III) и образованием хлоридных комплексов Cu(I), то по мере отработки раствора оно замедляется. Для цинка основным фактором растворения является кислотность растворов, которая практически не меняется в ци-

кле травления. На фоне уменьшения Z_{Cu} наблюдается рост Z_{Zn} . Спустя 45 мин с начала процесса растворение сплава становится более равномерным. В конце цикла травления суммарный коэффициент селективности растворения цинка больше такового для меди. Обращение коэффициентов селективности компонентов сплава за цикл травления делает необходимым использование хлоридсодержащей добавки. Она обеспечивает растворение медной компоненты на фоне нарастания Z_{Zn} . Без добавок ионов хлора травление в растворах $FeCl_3$ во времени из равномерного быстро переходит в избирательное по цинку.

Истощение травильных растворов. При полном истощении травильных растворов в них образуются малорастворимые соединения. Для уточнения их природы и степени растворимости получены твердофазные соединения в нескольких отработанных травильных растворах с исходным составом, моль/л: $FeCl_3 + NH_4Cl$. Для примера приведен состав осадка, выпавшего из раствора состава, моль/л: $1.5FeCl_3 + 2.0NH_4Cl$. Объем раствора 50 мл, масса образовавшегося осадка 16.35 г. Для уточнения минералогического состава осадков проведен рентгенофазовый анализ. С варьированием концентрации NH_4Cl минералогический состав осадков изменяется незначительно. Ввиду малого количества образца для анализа полученная рентгенограмма является слабой, несмотря на большое время накопления. Образец осадка является неоднородным, в его составе найдены $(NH_4)_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$ [6]. В аммонийных комплексах (I) и (III) ионы металла координированы ионами хлора и молекулами воды, ионы аммония находятся во внешней сфере. Эти фазы являются хорошо закристаллизованными, для них средний размер кристаллитов составляет 137 и 241 нм соответственно, тогда как фаза (II) — нанокристаллическая со средним размером кристаллитов 4.4 нм. Эта оценка получена при уточнении по методу Ритвельда и свидетельствует о высокой дисперсности фазы (II), которая, согласно этой оценке, состоит из кристаллитов, построенных из нескольких элементарных, поэтому может быть отнесена как к нанокристаллическим веществам, так и к стеклам.

Окончательный состав, полученный в результате уточнения по методу Ритвельда, % вес.: фаза (I) – 22.4, фаза (II) – 32.9, фаза (III) – 44.7.

Ранее [9] был исследован осадок, выпадающий из травильного раствора аналогичного состава при его истощении: фаза (I) – 45.2, фаза (II) – 24.0, фаза $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ – 30.0 % вес. Сравнение результатов показывает, что осадок имеет переменный состав с преобладанием фаз (I) и (II). В осадке имеются соединения меди и железа, а соединений цинка нет.

Практическое отсутствие в осадке $Cu(I)$ подтверждает протекание двухстадийного окисления меди и накопление ионов $Cu(II)$ в растворе. Это отличительная черта растворов на основе $FeCl_3$. В хлоридсодержащих растворах, не содержащих сильного окислителя, медь накапливается в виде хлоридных комплексов $Cu(I)$, которые достаточно быстро распадаются с образованием осадка из малорастворимых соединений. Таким образом, целесообразность использования двухкомпонентных травильных растворов, помимо равномерности травления сплава, подтверждается их большей емкостью по ионам компонентов сплава.

Образующийся осадок — рыхлый, состоит из отдельных хлопьев, что подтверждается микрофотографиями, полученными на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390 LV (рис. 1).

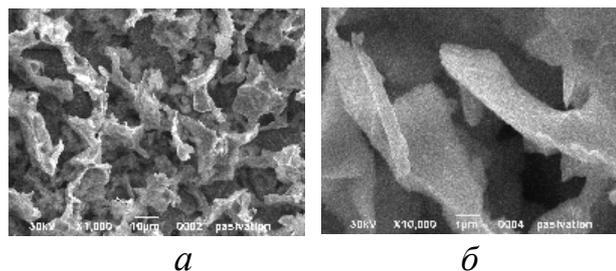


Рис. 1 Поверхность электрода из α -латуни после травления в растворе 1.5 М $FeCl_3 + 2.0$ М NH_4Cl при увеличении в 1000 (а) и 10000 (б).

После выпадения осадка в образовавшемся фильтрате атомно-абсорбционным методом определены концентрации ионов металлов, моль/л: Cu^{2+} – 0.19; Zn^{2+} – 0.15. С учетом массы осадка и его минералогического состава рассчитана концентрация меди в отработанном травильном растворе до выпадения твердой фазы – 0.45 моль/л. Так как соединения цинка в осадок не выпадают, можно сделать вывод о том, что за данный интервал времени (150 мин) меди из латуни растворилось в 3 раза больше, чем цинка. Полученные результаты подтверждают сделанные ранее

заклучения о преобладающем растворении меди.

Селективность электрохимического растворения компонентов α -латуни. К избирательной коррозии цинка склонны все латуни даже в очень разбавленных хлоридных растворах. Наблюдается обесцинкование как однофазных, так и двухфазных латуней, за исключением латуни 90 [10]. Селективность растворения компонентов α -латуни оценивали по величине коэффициентов селективности растворения Z (их значения представлены в табл. 3).

Т а б л и ц а 3

Количественные показатели селективности ионизации α -латуни при электрохимическом растворении в потенциостатическом режиме в течение 120 мин в хлоридных электролитах различного состава

$C_{\text{раствора}},$ МОЛЬ/Л	$E, \text{ В}$	Концентрация ионов, моль/л		Коэффициенты селективности	
		Cu^{2+}	Zn^{2+}	Z_{Cu}	Z_{Zn}
0.5 HCl	1.1	$4.0 \cdot 10^{-3}$	$6.5 \cdot 10^{-3}$	0.39	2.66
0.5 NaCl	0.9	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$0.27 \cdot 10^{-3}$	3.50	0.30
0.1 FeCl ₃	1.2	$4.9 \cdot 10^{-3}$	$4.2 \cdot 10^{-3}$	0.73	1.40

В растворе 0.5 М NaCl выражено селективное растворение медной компоненты сплава, Z_{Cu} превышает Z_{Zn} в 11.7 раз. В растворах HCl Z_{Zn} превышает Z_{Cu} в 6.8 раз. Этот факт можно объяснить тем, что для цинка основным фактором растворения является кислотность раствора.

В растворах хлорида железа (III) наблюдается превышение Z_{Zn} над Z_{Cu} только в 1.9 раз, то есть процесс становится более равномерным. Из этого можно заключить, что равномерности электрохимического растворения α -латуни способствует присутствие ионов хлора, ионов окислителя и кислая среда раствора.

Данные табл. 3 подтверждают результаты электронно-зондового микроанализа поверхности латунного электрода, после травления в хлоридных растворах (табл. 4).

Морфология поверхности α -латуни после электрохимического травления в хлоридных растворах. Модификация поверхности латунного электрода изучена при электрохимическом травлении в растворах NaCl, FeCl₃ и HCl в потенциостатическом режиме в течение 120 мин. Выбор

Т а б л и ц а 4

Массовые доли (dm) и соотношение меди и цинка (Cu/Zn) в поверхностном слое α -латуни

Электролит, моль/л	$dm, \%$		Cu/Zn
	Cu	Zn	
0.5 NaCl	18.21	44.44	0.50
0.5 HCl	54.86	29.14	1.88
0.1 FeCl ₃	63.25	21.40	2.95

концентраций растворов обусловлен наименьшим значением $j_{\text{п}}$ (максимум пика А1 на анодной ветви) на анодной ветви поляризационных кривых, полученных в потенциодинамическом режиме. Поляризационные измерения проводили на потенциостате ПИ-50-1 с программатором ПР-8. Получены циклические вольтамперограммы (ЦВА) при растворении латуни в растворах NaCl, HCl и FeCl₃ различных концентраций (0.1, 0.25, 0.5, 1.0, 2.0 М) в интервале потенциалов E -0.2 — 2.0 В с разверткой потенциала $2 \cdot 10^{-2}$ В/с. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод, вспомогательным — платиновая пластина.

Методом атомно-силовой микроскопии исследовали морфологию поверхности дисковых электродов ($S = 6.4 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2$) на полях: 2.5×2.5 км. Показатели шероховатости, характеристики поверхности образцов, а также 3D-карты поверхности приведены на рис. 2—4.

Особенности топографии и показатели шероховатости поверхности α -латуни, подвергшейся анодной поляризации при потенциале $E_{\text{п}} + 0.9$ В в 0.5 М растворе NaCl, приведены на рис. 2, 3. На рис. 2, а показаны точки зондирования. Анализируя топографию латунного образца, можно отметить достаточную равномерность поверхности латунного электрода (рис. 2 а, б). Глубина протравливания колеблется в пределах 1.86—2.1 нм. На поверхности формируются эллиптические структуры кристаллитов. Из этих кристаллитов образуются более крупные структуры произвольной формы, повторяющие микрорельеф подложки.

Особенности топографии и показатели шероховатости поверхности α -латуни, подвергшейся анодной поляризации при потенциале $E_{\text{п}} = +1.2$ В в растворе 0.1 М FeCl₃, представлены на рис. 3.

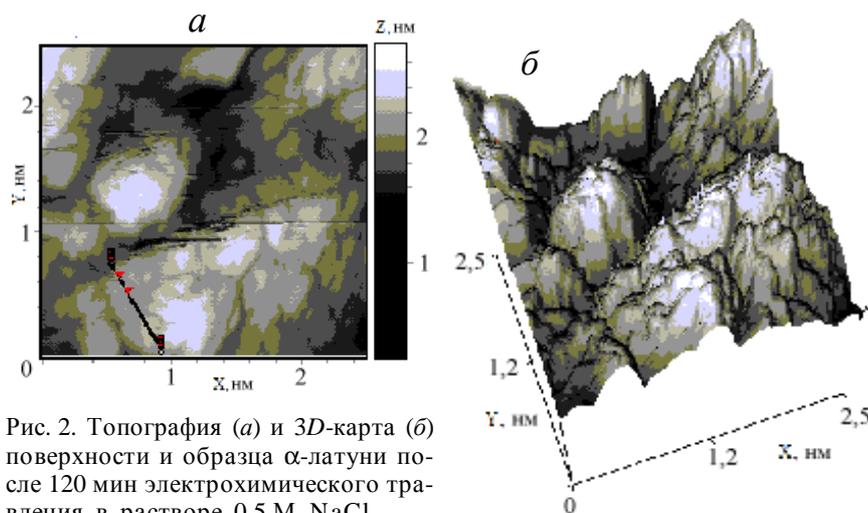


Рис. 2. Топография (а) и 3D-карта (б) поверхности и образца α -латуни после 120 мин электрохимического травления в растворе 0.5 М NaCl .

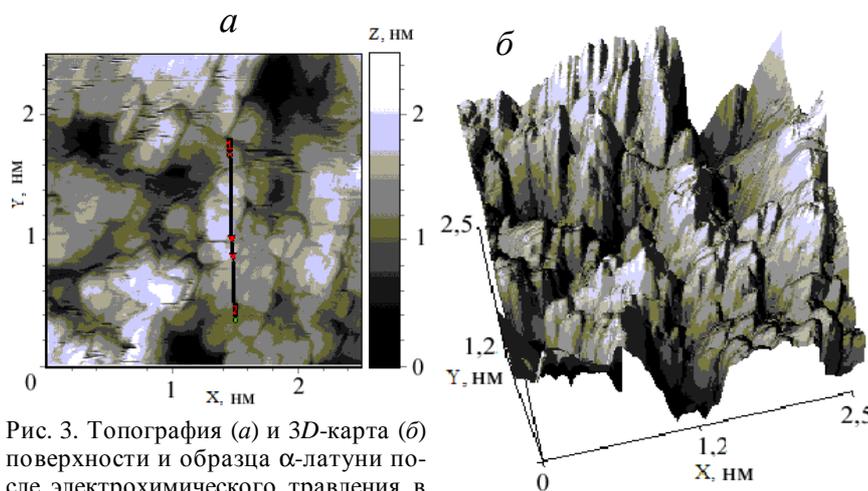


Рис. 3. Топография (а) и 3D-карта (б) поверхности и образца α -латуни после электрохимического травления в растворе 0.1 М FeCl₃.

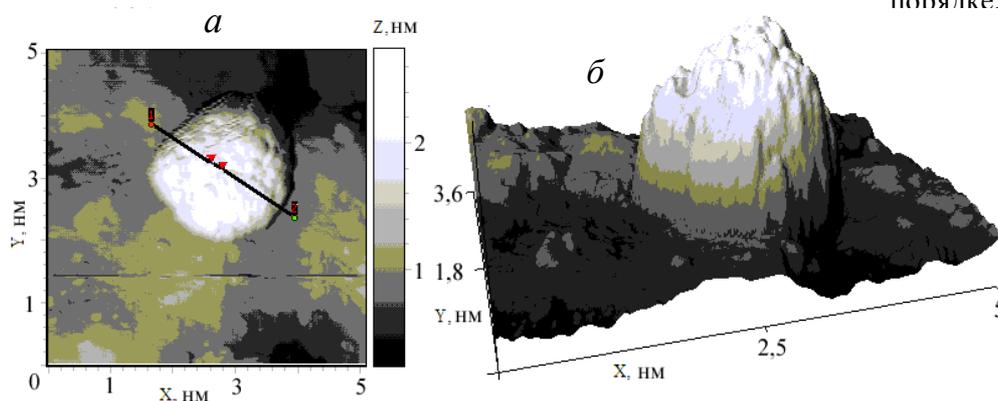


Рис. 4. Топография (а) и 3D-карта (б) поверхности образца α -латуни после электрохимического травления в растворе 0.5 М HCl после сканирования 5.1×3.6 мкм.

Глубина протравливания латунного электрода — 1.7–1.8 нм, то есть меньше, чем при обработке в растворе NaCl. Данные показатели позволяют судить о более равномерной топографии поверхности данного образца. Совокупность зерен, которые образуются на поверхности, имеют форму эллипса и образуют плотную пленку на поверхности электрода, которая повторяет микрорельеф подложки. На образце наблюдаются глубокие проколы, что очевидно связано с условием формирования пленки.

Представляет интерес топография поверхности латунного образца после травления в 0.5 М HCl (рис. 4). Отличительной чертой поверхности латуни является присутствие крупных зерен в виде пиков, характеризующихся более тонкой субструктурой (внутреннее строение зерен металла, характеризующее типом и взаимным расположением дефектов кристаллической решетки) по сравнению с субструктурой латуни после травления в растворе FeCl₃. Подобные агломераты расположены на поверхности образца в произвольном порядке. Их присутствие является

результатом обесцинкования α -латуни в кислой среде. Глубина протравливания латунного электрода колеблется в пределах 2.5—2.6 нм, то есть максимальна по сравнению с глубиной протравливания в растворах NaCl и FeCl₃.

ВЫВОДЫ. Проведено сравнение количественных пока-

зателі селективності іонізації компонентів α -латуні в хлоридних розчинах різного складу при хімічному травленні. Показано зміну селективності розчинення компонентів α -латуні при тривалому хімічному травленні в розчинах хлориду заліза (III) в бік більш рівномірного травлення, а також визначено природу малорастворимих сполук, що утворюються при істощенні розчину. Визначено, що найбільш інтенсивно обесцинковані поверхні утворюються при електрохімічному травленні сплаву в розчинах HCl. Обґрунтовано умови рівномірного електрохімічного травлення α -латуні: кисла середовище і наявність іонів хлору і Fe(III), що характерно для розчинів FeCl₃.

РЕЗЮМЕ. Вивчено процес хімічного і електрохімічного травлення α -латуні в хлоридних розчинах. Як кількісні показники рівномірності травлення латуні визначено коефіцієнти селективності розчинення компонентів сплаву. Наявність додаткової кількості іонів хлору у вигляді NH₄Cl сприяє рівномірному хімічному травленню α -латуні у розчинах хлориду заліза (III). Показано, що рівномірне електрохімічне розчинення α -латуні відбувається в кислому середовищі у присутності іонів хлору і окислювача – Fe³⁺.

SUMMARY. The chemical and electrochemical etching process of α -brass in chloride solutions was studied. As the quantitative indexes of brass etching evenness

the coefficients of alloy components dissolution selectivity were determined. The presence of additional quantity of chlorine ions as NH₄Cl promotes the even brass chemical etching in ferric chloride solutions. The possibility of even electrochemical α -brass in acid medium with presence chlorine ions and Fe³⁺ was shown.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баранов Е.А., Шевченко С.Л., Калачик Т.С. Регенерация отработанных травильных растворов в производстве печатных плат. -М.: ЦНИИ "Электроника", 1981.
2. Пчельников А.П., Ситников А.Д., Полушин А.В. и др. // Электрохимия. -1980. -**16**, вып. 4. -С. 477—482.
3. Вязовикина Н.В., Маршаков И.К., Тутукина Н.М. // Там же. -1981. -**17**, вып. 6. -С. 838—842.
4. Маршаков И.К., Пчельников А.П., Лосев В.В. // Там же. -1983. -**19**, вып. 3. -С. 356—360.
5. Бокій Г.Б., Порай-Кошиц М.А. Рентгеноструктурный анализ. -М.: Изд-во МГУ, 1964. -Т. 1.
6. JCPDS PDF-1 File. International Committee for Diffraction Data, release 1994. PA, USA.
7. Rodriguez-Carvajal J., Roisnel T. FullProf. 98 and WinPLOTR: New Windows 95/NT Applications for Diffraction. Commission for Powder Diffraction, International Union of Crystallography, Newsletter No.20 (May-August) Summer 1998.
8. Хоботова Э.Б., Ларин В.И. // Укр. хим. журн. -1996. -**62**, № 10. -С. 107—112.
9. Ларин В.И., Егорова Л.М., Хоботова Э.Б. и др. // Там же. -2010. -**76**, № 1-2. -С. 39—44.
10. Чан Фьюнг Зунг, Тутукина Н.М., Маршаков И.К. // Конденсированные среды и межфазные границы. -2009. -**11**, № 4. -С. 349—353.

Харьковский национальный
автомобильно-дорожный университет

Поступила 04.04.2013