

УДК 544.6:691.73

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ТЕХНОЛОГИИ ТРАВЛЕНИЯ α -ЛАТУНИ**В.В. Даценко, доц., к.х.н., Л.М. Егорова, доц., к.х.н.,
Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет**

Аннотация. Рассмотрен процесс анодного растворения сплава α -латуни в зависимости от состава и концентрации электролитов NaCl, NaClO₄, Na₂SO₄, NaNO₃. Обоснован ряд анионов по интенсификации активного анодного окисления α -латуни $SO_4^{2-} < Cl^- < ClO_4^- < NO_3^-$. Определены области пассивации и полной пассивации α -латуни в хлоридных и сульфатных растворах.

Ключевые слова: α -латуни; анодное растворение; пассивация.

ЕКОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ТЕХНОЛОГІЇ ТРАВЛЕННЯ α -ЛАТУНІ**В.В. Даценко, доц., к.х.н., Л.М. Єгорова, доц., к.х.н.,
Харківський національний автомобільно-дорожній університет**

Анотація. Розглянуто процес анодного розчинення сплаву α -латуні в залежності від складу та концентрації електролітів NaCl, NaClO₄, Na₂SO₄, NaNO₃. Обґрунтовано ряд аніонів з інтенсифікації активного анодного окислення α -латуні $SO_4^{2-} < Cl^- < ClO_4^- < NO_3^-$. Визначено області пасивації і повної пасивації α -латуні у хлоридних і сульфатних розчинах.

Ключові слова: α -латунь; анодне розчинення; пасивація.

ENVIRONMENTAL ASPECTS OF α -BRASS ETCHING TECHNOLOGY**V. Datsenko, Assoc. Prof., Ph. D. (Chem.), L. Ehorova, Assoc. Prof., Ph. D. (Chem.),
Kharkiv National Automobile and Highway University**

Abstract. The process of anodic dissolution of α -brass alloy, depending on the composition and concentration of electrolyte NaCl, NaClO₄, Na₂SO₄, NaNO₃ is considered. The number of anions to intensify the active anodic oxidation of α -brass $SO_4^{2-} < Cl^- < ClO_4^- < NO_3^-$ is substantiated. The regions of the passivation and full α -brass passivation in chloride and sulphate solutions are determined.

Key words: α -brass; anodic dissolution; passivation.

Введение

В настоящее время медные сплавы являются технически важными сплавами в машиностроительной, электронной, авиационной и других отраслях промышленности. Сложности, возникающие при анодной обработке поверхности медных сплавов, требуют детального изучения анодного поведения латуни в растворах электролитов различного состава. Современное развитие промышленности, сельского хозяйства связано с необходимостью использования чистых вод и по-

следующего сброса в водные объекты очищенных до соответствующего качества сточных вод. Антропогенное воздействие на водные объекты настолько высоко, что механизм самоочищения водоемов становится малоэффективным, большое количество водотоков относится к загрязненным и чрезвычайно загрязненным.

Техногенную опасность существенно повышает сброс в промышленный сток больших объемов концентрированных технологических растворов. Такие растворы сбрасывают

предприятия радиоэлектронной и приборостроительной отраслей промышленности, где используется технологии травления металлов. Кроме того, в окружающую среду залпом поступает большое количество токсичных соединений меди (I), (II). Наносится непоправимый ущерб окружающей природной среде.

Решение этих проблем связано с совершенствованием известных методов очистки природных и сточных вод и поисков новых технических решений, которые позволят уменьшить антропогенную нагрузку на водные объекты, вовлечь в водооборот некондиционные воды, обеспечить экологическую безопасность потребителей воды и повысить уровень жизни населения в части обеспечения высококачественной водой.

Для предотвращения негативных последствий необходимо создание технологических схем, которые обеспечивают утилизацию ценных компонентов и регенерацию отработанных травильных растворов. В связи с этим очень важным является исследование процессов химического и электрохимического растворения сплавов меди в растворах различного состава.

Анализ публикаций

Несмотря на большое количество теоретического материала по анодному растворению сплавов [1–11], остается много нерешенных вопросов. В частности, нет однозначной трактовки активного растворения сплавов, сопровождающегося изменением поверхностного слоя. Анодное окисление латуни в стационарных условиях лимитируется растворением медной компоненты [1–3], с чем связано селективное растворение цинка. Увеличение числа вакансий в поверхностных слоях латуни и искажение их кристаллической структуры приводит к росту активности медной составляющей и изменению электрохимических свойств латуни. При достижении стационарных условий процесса селективность уменьшается, и растворение становится равномерным [5–7].

В литературе недостаточно представлены экспериментальные данные, характеризующие анодное растворение сплава Cu–Zn в водных растворах NaNO_3 , NaClO_4 , NaCl и Na_2SO_4 . При исследовании пассивирующих

металлов и сплавов особенно важны поляризационные измерения, с помощью результатов которых можно трактовать механизмы процессов растворения металлов и сплавов, влияние различных факторов на их электрохимическое растворение. В связи с этим актуально изучение закономерностей и механизма анодного окисления системы Cu–Zn.

Цель и постановка задачи

Целью работы является исследование закономерностей анодного окисления α -латуни в растворах различного состава.

Задачи работы состоят в изучении влияния состава и концентрации электролитов NaCl , NaClO_4 , Na_2SO_4 и NaNO_3 на анодные процессы на α -латунях.

Материалы и методика исследования

В работе использованы латуни состава Cu_{39}Zn и Cu_{38}Zn и растворы электролитов NaCl , NaClO_4 , Na_2SO_4 , NaNO_3 различной концентрации. Составы образцов латуни определены методом электронно-зондового микроанализа. Элементные составы образцов следующие, %: для Cu_{39}Zn Cu – 60,954; Zn – 38,99; для Cu_{38}Zn Cu – 61,3; Zn – 37,97; Al – 0,24; Sn – 0,19. Согласно проведенному анализу образцы латуни полностью соответствуют марке α -латуни.

Анодное растворение латуни Cu_{39}Zn и Cu_{38}Zn в водных электролитах NaCl , NaClO_4 , Na_2SO_4 , NaNO_3 исследовано поляризационными методами с использованием потенциостата ПИ-50-1.1 и программатора ПР-8. Параметры потенциодинамического режима: интервал изменения потенциала (E), В – $-0,2 \div +2,0$; скорость развертки потенциала (S), В/с – $2 \cdot 10^{-2}$; температура электролита (t), $^{\circ}\text{C}$ – 25; электрод сравнения – хлорсеребряный электрод, вспомогательным – платиновый. Значения потенциалов E электродов приведены относительно стандартного водородного электрода. Точность поддержания потенциала $\pm 3 \cdot 10^{-3}$ В. Погрешность установления поляризующего тока ± 2 %.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Параметры анодной ионизации сплавов Cu_{39}Zn и Cu_{38}Zn в растворах NaNO_3 , NaClO_4 ,

NaCl, Na₂SO₄ определены на основании анодных поляризационных кривых (рис. 1-4), полученных на стационарном электроде $\omega = 0$ об/с.

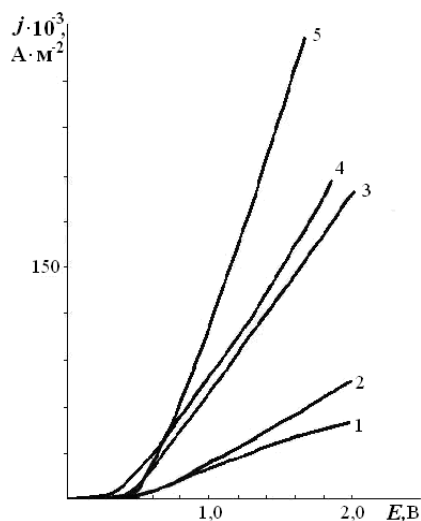


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые для сплава Cu₃₉Zn в растворах NaNO₃ концентрации, моль/л: 1 – 0,1; 2 – 0,25; 3 – 0,5; 4 – 1,0; 5 – 2,0

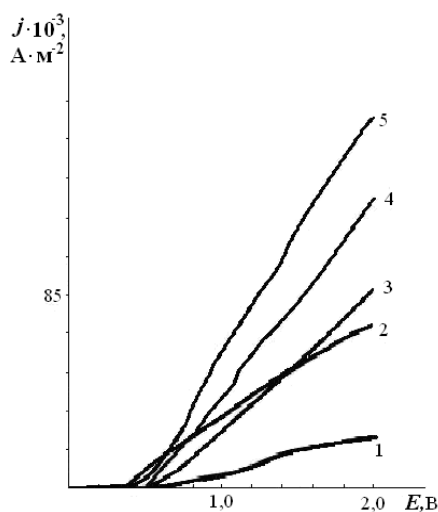


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые для сплава Cu₃₉Zn в растворах NaClO₄ концентрации, моль/л: 1 – 0,1; 2 – 0,25; 3 – 0,5; 4 – 1,0; 5 – 2,0

Характер растворения сплава α -латуни в электролитах NaNO₃, NaClO₄ практически идентичен (рис. 1, 2), но отличается от хлоридных и сульфатных растворов (рис. 3, 4). В то же время наблюдается аналогия протекания растворения сплава в хлоридных и сульфатных растворах (рис. 3, 4), а именно пассивация поверхности латуни. Активность растворения α -латуни в NaNO₃, NaClO₄ (рис. 1, 2) увеличивается с повышением плотности тока j во всем заданном интервале

потенциалов ($E = 0-2,0$ В), а в электролитах NaCl, Na₂SO₄ зарегистрированы экстремумы j (рис. 3, кривые 1-5 и рис. 4, кривые 4-7).

Активное растворение латуни в растворах при $C_{Cl^-} = 0,5-2,0$ моль/л рис. 3 (кривые 1-5) наблюдается в интервале потенциалов $E = 0-0,8$ В, при более высоких E наступает пассивация поверхности α -латуни. В сульфатных растворах при концентрациях $C_{SO_4^{2-}} = 0,1-0,5$

моль/л (рис. 4, кривые 1-3) активное растворение наблюдается на протяжении исследуемого интервала потенциалов.

В растворах при $C_{SO_4^{2-}} = 0,75-1,5$ моль/л (рис. 4, кривые 4-7) происходит активное растворение до $E = 0,8-1,3$ В, при дальнейшем повышении E наблюдаются максимумы плотности тока j , свидетельствующие о наступлении пассивации поверхности анода. Появление максимумов j на соответствующих кривых (рис. 3, 4) вызвано образованием поверхностного пассивного слоя.

Различие протекания растворения α -латуни в рассмотренных электролитах объясняется тем, что тенденция нитрат- и перхлорат-ионов к комплексообразованию незначительна и в объеме раствора устойчивых комплексов с катионами металлов не образуется. Вследствие активирующего действия ClO₄⁻ и NO₃⁻ ионов компоненты α -латуни в растворах NaClO₄ и NaNO₃ не переходят в пассивное состояние. Присутствие же в растворе Cl⁻ и SO₄²⁻ ионов (при высоких концентрациях) способствует пассивации поверхности α -латуни.

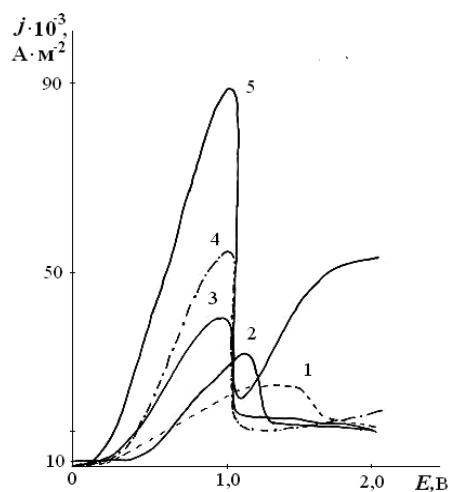


Рис. 3. Анодные поляризационные кривые для сплава Cu₃₈Zn в растворах NaCl концентрации, моль/л: 1 – 0,1; 2 – 0,25; 3 – 0,5; 4 – 1,0; 5 – 2,0

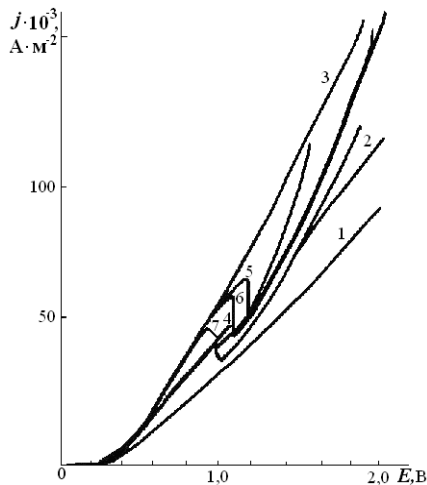


Рис. 4. Анодные поляризационные кривые для сплава Cu_{39}Zn в растворах Na_2SO_4 концентрации, моль/л: 1 – 0,1; 2 – 0,25; 3 – 0,5; 4 – 0,75; 5 – 1,0; 6 – 1,25; 7 – 1,5

В растворах NaNO_3 , NaClO_4 и NaCl (рис. 1-3) увеличение углов наклона j , E -кривых пропорционально увеличению концентрации анионов в растворе, что сопровождается ростом скорости растворения металлической фазы [6].

В сульфатных растворах (рис. 4) увеличение углов наклона j , E -кривых наблюдается только в растворах с концентрацией SO_4^{2-} ионов 0,1-0,5 моль/л (кривые 1-3), а при дальнейшем увеличении содержания аниона (кривые 5-7) угол наклона практически не меняется.

Более активное растворение латуни наблюдается в нитратных растворах (рис. 1), что подтверждают зависимости $\frac{\Delta j}{\Delta E}$ от концентрации электролита (рис. 5). Кривая 1 (рис. 5) имеет больший угол наклона участка активного растворения в области концентраций $C_{\text{NO}_3^-} = 0,25-0,5$ моль/л и более высокие значения $\frac{\Delta j}{\Delta E}$ с ростом концентрации аниона по сравнению с кривыми 2-4 на этом же рисунке. На кривых 1, 3 (рис. 5) в области концентраций электролита 0,1-0,25 моль/л имеются участки с постоянным значением $\frac{\Delta j}{\Delta E}$, что свидетельствует о равномерном ускорении растворения сплава при отмеченных концентрациях аниона независимо от его природы.

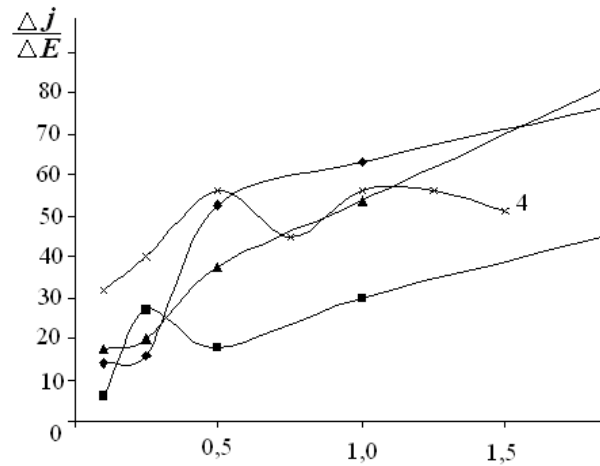
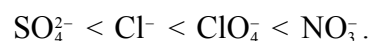


Рис. 5. Зависимости $\frac{\Delta j}{\Delta E}$ от концентрации электролита C при $E = +0,95$ В для растворов: 1 – NaNO_3 ; 2 – NaClO_4 ; 3 – NaCl ; 4 – Na_2SO_4

В области концентраций, моль/л: $\text{NaNO}_3 \approx 0,25-0,5$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 \approx$ до 0,5; $\text{NaCl} \approx 0,25-0,5$; $\text{NaClO}_4 \approx$ до 0,25 скорость растворения α -латуни увеличивается. Однако с увеличением концентрации электролита ход кривых меняется. Возрастание скорости растворения латуни замедляется с ростом концентрации NaNO_3 и NaCl (кривые 1, 3 рис. 5). Такой же характер растворения наблюдается и в растворах NaClO_4 (рис. 5, кривая 2). После некоторого замедления процесса в области концентраций $C_{\text{ClO}_4^-} = 0,25-0,5$ моль/л с ростом

концентрации аниона ClO_4^- наблюдается дальнейшее повышение активности растворения. В растворах Na_2SO_4 (рис. 5, кривая 4) после интенсификации растворения латуни в области низких концентраций $C_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,1-0,25$ моль/л отмечено замедление процесса с повышением $C_{\text{SO}_4^{2-}}$.

Увеличение скорости анодного процесса растворения α -латуни в растворах, содержащих ионы ClO_4^- , NO_3^- , Cl^- по сравнению с протеканием аналогичного процесса в сульфатном электролите может быть обусловлено поведением медной составляющей латуни при ее растворении. Таким образом, по увеличению активности растворения α -латуни представленные анионы можно расположить в ряд:



Как видно из представленного ряда, наибольшую активность растворения латуни имеют нитрат-ионы, наименьшую – сульфат-ионы, являющиеся ингибитором коррозии не только для чистых металлов, но и для α -латуни.

Выводы

– показано изменение характера протекания анодного растворения сплава в зависимости от состава и концентрации электролита. Скорость анодного растворения α -латуни увеличивается во всей концентрационной области электролитов NaNO_3 и NaClO_4 в отличие от электролитов NaCl и Na_2SO_4 , в которых наблюдается поверхностная пассивация сплавов. Обоснован ряд анионов по интенсификации активного анодного окисления α -латуни: $\text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^- < \text{ClO}_4^- < \text{NO}_3^-$, подтверждающий ингибирующее действие сульфат-ионов не только для чистых металлов, но и для α -латуни;

– установлены значения потенциалов пассивации, при которых начинается переход металла из активного состояния в пассивное при анодном растворении α -латуни в электролитах различной природы. Определено, что в хлоридных растворах с увеличением C_{Cl^-} наблюдается значительная пассивация латуни, для сульфатных растворов с ростом $C_{\text{SO}_4^{2-}}$ отмечено затруднение пассивации;

Список литературы

1. Зарцын И.Д., Боков Г.А., Маршаков И.К. Анодное растворение латуни, осложненное твердофазными превращениями и обратным осаждением меди // Защита металлов. – 1993. – Т. 29, № 3. – С. 368-374.
2. Кондрашин В.Ю., Боков Г.А., Маршаков И.К. Начальное селективное растворение и коррозионная устойчивость α - и β -латуни // Защита металлов. – 1994. – Т. 30, № 3. – С. 229-233.
3. Попов Ю.А., Мухаммед С., Саха С. Теория активного растворения сплава // Защита

металлов. – 2000. – Т. 36, № 2. – С. 181-189.

4. Ismail K.M., El-Egamy S.S., Abdelfatah M. Effects of Zn and Pb as alloying elements on the electrochemical behaviour of brass in borate solutions // J. Appl. Electrochem. – 2001. – Vol. 31, № 6. – P. 663-670.
5. Введенский А.В. Селективное растворение сплавов // В кн. "Современные методы исследования и предупреждения коррозионных разрушений": тезисы докл. 3-й междунар. шк. семинара. – Ижевск, 2001. – С. 55-59.
6. Florianovich G. M. Role of solution components in the processes of anodic dissolution of metals / G. M. Florianovich, R. M. Lazorenko-Manevich // Electrochim. Acta. – 1997. – Vol. 42, № 5. – P. 879-885.
7. Колотыркин Я.М., Попов Ю.А., Алексеев Ю.В. О механизме влияния анионов раствора на кинетику растворения металлов // Электрохимия. – 1973. – Т. 9, № 5. – С. 624-629.
8. Copper electrodisolution in 1 M HCl at low current densities. I. General steady – state study / J.-P. Diard, J.-M. Le Canut, B. Le Gorrec, C. Montella // Electrochim. Acta. – 1998. – Vol. 43, № 16. – P. 2469-2483.
9. 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.
10. Зайцев И.Д., Асеев Г.Г. Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных растворов неорганических веществ // Справочное изд. – М.: Химия, 1988. – 416 с.
11. Фрейман Л.И., Макаров В.А., Брыксин И.Е. Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите – Л.: Химия, 1972. – 239 с.

Рецензент: Н.В. Внукова, профессор, к.геогр.н., ХНАДУ.

Статья поступила в редакцию 14 сентября 2015 г.