

- 2004. -74, № 5. -С. 736—741.
6. *Manuela Santos M., Pinto J.D.L., Ferreira J.B., Guedes de Carvalho R.A.* // J. Solution Chem. -1975. -4, № 1. -Р. 31—35.
 7. *Kalita G., Dass N.N., Mahiuddin S.* // Can. J. Chem. -1998. -76, № 12. -Р. 1836—1843.
 8. *Kobara H., Wakisaka A., Takeuchi K., Ibusuki T.* // J. Phys. Chem. B. -2003. -107, № 43. -Р. 11827—11829.
 9. *Турьян Я.И., Чеботарь Н.Г.* // Журн. неорган. химии. -1959. -4, № 3. -С. 599—605.
 10. *Шандыбаева А., Жданов С.И., Мамбетказиев Е.А., Дамаскин Б.Б.* // Электрохимия. -1975. -11, № 1. -С. 15—22.
 11. *Стезерянский Э.А., Гурьянова-Доскоч И.А., Омельчук А.А.* // Укр. хим. журн. -2009. -75, № 1–2. -С. 43—47.
 12. *Фрумкин А.Н., Айказян Э.Л.* // Докл. АН СССР. -1955. -100, № 2. -С. 315—318.
 13. *Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю.* Вращающийся дисковый электрод. -М.: Наука, 1972.
 14. *Галюс З.* Теоретические основы электрохимического анализа. -М.: Мир, 1974.
 15. *Tikoo P.K., Singh R.D.* // Electrochim. Acta. -1981. -26, № 8. -Р. 1057—1063.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 04.09.2009

УДК 621.794.42:546.56

В.И. Ларин, Л.М. Егорова, Э.Б. Хоботова, В.Н. Баумер, О.И. Юрченко, Н.П. Титова

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОТРАБОТАННЫХ ТРАВИЛЬНЫХ РАСТВОРОВ α -ЛАТУНИ

Изучено изменение селективности растворения компонентов латуни Л-62 при длительном травлении в растворах хлорида железа (III). Выявлены отличия химического и электрохимического растворения сплава. Показана возможность равномерного растворения α -латуни за счет варьирования состава травильного раствора. Определена природа малорастворимых соединений, образующихся при истощении раствора, и особенность их образования.

Химическое растворение (размерное травление) меди и латуни широко применяется в ряде технологических процессов. Качество травления и характеристики процесса зависят от многих факторов — температуры, гидродинамических условий, состава медного сплава и др. Одним из основных условий успешного проведения процесса травления является состав травильного раствора. Именно он во многом определяет скорость травления, “емкость” по ионам растворяемой металлической фазы, срок службы раствора, равномерность растворения сплава, возможность его регенерации, экономическую целесообразность использования, качественные показатели (отсутствие доменообразования, шламообразования и подтравливания).

Процесс электрохимического растворения латуни различного состава изучен достаточно глубоко. В литературе представлены работы, в основном относящиеся к научной школе И.К. Маршкова [1—8]. Было показано [1, 2], что при растворении α -латуни в солянокислых растворах про-

цесс контролируется стадией диффузии медной составляющей в объем раствора. При этом цинк растворяется с образованием двухвалентных ионов, а медь — одновалентных [1, 2]. За счет осаждения меди в собственную фазу активность атомов меди на поверхности растворяющейся α -латуни может в 3 раза превышать ее активность на чистом медном электроде [1]. Однако псевдоселективной коррозии латуни можно избежать, подобрав условия растворения сплава [3].

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, 5, 7, 8]. При анодном растворении β -латуни коэффициент селективности растворения цинка (Z_{Zn}) также вначале велик, а затем резко уменьшается до значений 1.4—1.8 [6]. Величина Z_{Zn} существенно уве-

© В.И. Ларин, Л.М. Егорова, Э.Б. Хоботова, В.Н. Баумер, О.И. Юрченко, Н.П. Титова, 2010

личивается при росте анодной плотности тока и может достигать значения 12.6 при 0.002 A/cm^2 [6]. Таким образом, в начальный момент растворения латуни ионизация Zn протекает в условиях смешанной кинетики; в стационарных условиях латуни растворяются по механизму объемной твердофазной диффузии [5—8]. Коэффициент объемной диффузии D_{Zn} во времени снижается в результате уменьшения концентрации вакансий в поверхностном слое сплава по мере протекания избирательного растворения Zn.

Представления об анодном растворении латуни различного состава могут быть использованы для раскрытия механизма химического травления и его совершенствования при практическом использовании.

Цель работы — изучение механизма химического растворения латуни Л-62 в хлоридсодержащих растворах и свойств отработанных травильных растворов.

Травление латуни изучали с помощью экспериментальных методов исследования — гравиметрического и атомно-абсорбционного. Определение скорости травления с помощью гравиметрического метода основывалось на использовании вращающегося дискового электрода (ВДЭ), изготовленного из латуни марки Л-62, при $\omega = 74 \text{ об}\cdot\text{с}^{-1}$. Выбор экспериментальных условий: большая скорость вращения ВДЭ и высокие концентрации ионов Cl^- и Fe^{3+} в растворах предупреждали псевдоселективное растворение сплава [1, 3]. Одновременно при высокой скорости вращений ВДЭ снимаются диффузионные ограничения по отводу продуктов растворения медной составляющей в объеме раствора.

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 на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390 LV с системой рентгеновского микроанализа INCA. Точный состав сплава Л-62, % мас.: Cu — 61.63; Zn — 37.94; Al — 0.24; Si — 0.19.

Минералогический состав осадков малорастворимых соединений, образующихся в отработанных травильных растворах, определяли с помощью рентгенофазового анализа на порошковом дифрактометре Siemens D500 в медном излу-

чении с графитовым монохроматором [9]. Полнопрофильные дифрактограммы измерены с шагом 0.02° и временем накопления 30 с. Для учета инструментальной функции профиля использована рентгенограмма гексаборида лантана, полученная в идентичных условиях, что необходимо для расчета микроструктурных характеристик уточняемых фаз (среднего размера кристаллитов и наличия микродеформаций). Первичный поиск фаз выполнен по картотеке PDF-1 [10], после чего расчет рентгенограмм уточнен по методу Ритвельда с использованием программы FullProf [11]. Окончательная идентификация фаз осуществлялась путем сравнения теоретически рассчитанных рентгенограмм на основании структурных данных и последующих расчетов по методу Ритвельда.

Одним из важных показателей химического растворения сплавов является равномерность растворения их компонентов, что в полной мере относится к латуням. Количественными показателями, с помощью которых можно судить о равномерности или избирательности растворения сплавов, является коэффициент селективности растворения Z . Коэффициенты Z_{Zn} и Z_{Cu} для латуни Л-62 были рассчитаны на основании результатов атомно-абсорбционного анализа растворов по концентрациям ионов меди и цинка, перешедшим в раствор, и по данным о точном составе латуни Л-62. Так как величины Z могут меняться в ходе цикла травления, были определены значения Z в начальный период травления и в конце процесса. Используются различные хлоридсодержащие растворы. Результаты представлены в табл. 1, 2.

Т а б л и ц а 1

Значения коэффициентов селективности растворения (Z) компонентов латуни Л-62 при травлении в течение 20 мин

Состав раствора, моль/л	Z_{Cu}	Z_{Zn}
0.5 NaCl	0.056	18
1.0 NaCl	0.088	11.7
1.5 NaCl	0.078	13.1
2.0 NaCl	0.098	14.9
0.5 FeCl ₃	1.08	0.90
1.0 FeCl ₃	1.17	0.87
1.5 FeCl ₃	1.08	0.95
2.0 FeCl ₃	1.10	0.90
1.0 M FeCl ₃ + 2.0 M HCl	2.24	0.45
1.5 M FeCl ₃ + 1.0 M NH ₄ Cl	1.85	0.54

Т а б л и ц а 2

Емкость растворов, доли металло-ионов (d) и значения коэффициентов селективности растворения (Z) компонентов латуни Л-62 в отработанных травильных растворах

Номер раствора	Состав раствора, моль/л	$C_{\text{макс}}^*$, г/л	d_{Zn}	d_{Cu}	Z_{Zn}	Z_{Cu}
1	1.0 M FeCl ₃ + 0.5 M NH ₄ Cl	27.438	0.48	0.52	1.47	0.68
2	1.0 M FeCl ₃ + 0.75 M NH ₄ Cl	28.250	0.49	0.51	1.59	0.63
3	1.0 M FeCl ₃ + 1.0 M NH ₄ Cl	26.338	0.42	0.58	1.18	0.85
4	1.0 M FeCl ₃ + 1.5 M NH ₄ Cl	26.944	0.44	0.56	1.26	0.79
5	1.0 M FeCl ₃ + 0.5 M HCl	34.158	0.44	0.56	1.27	0.79
6	1.0 M FeCl ₃ + 0.75 M HCl	33.688	0.43	0.57	1.26	0.80
7	1.0 M FeCl ₃ + 1.0 M HCl	28.974	0.39	0.61	1.06	0.95
8	1.0 M FeCl ₃ + 1.5 M HCl	32.674	0.40	0.60	1.07	0.93
9	1.0 M FeCl ₃ + 2.0 M HCl	31.680	0.38	0.62	1.01	0.99
10	1.5 M FeCl ₃ + 0.5 M NH ₄ Cl	41.778	0.41	0.59	1.17	0.86
11	1.5 M FeCl ₃ + 0.75 M NH ₄ Cl	40.134	0.40	0.60	1.09	0.92
12	1.5 M FeCl ₃ + 1.0 M NH ₄ Cl	40.470	0.40	0.60	1.07	0.94
13	1.5 M FeCl ₃ + 1.5 M NH ₄ Cl	39.216	0.41	0.58	1.15	0.86
14	1.5 M FeCl ₃ + 2.0 M NH ₄ Cl	38.236	0.44	0.56	1.29	0.78

* $C_{\text{макс}}$ — суммарная максимальная концентрация меди и цинка в отработанном растворе.

При травлении латуни Л-62 в течение 20 мин порцию раствора можно считать свежей. Концентрации компонентов травильного раствора меняются незначительно. Исходя из табл. 1, можно сделать вывод, что раствор NaCl вызывает однозначное растворение цинка — обесцинкование латуни. В растворах FeCl₃ наблюдается травление, близкое к равномерному, с небольшим преобладанием в растворении медной компоненты. Таким образом, травление меди интенсифицируется при введении в раствор окислителя — ионов Fe (III). Дополнительное введение хлоридсодержащей добавки в виде HCl или NH₄Cl существенно усиливает интенсивность растворения меди из сплава, что более выражено для соляной кислоты. Этот эффект можно объяснить образованием хлоридных комплексов ионов меди (I), образующихся на первой ступени ионизации, устойчивость которых увеличивается в кислой среде.

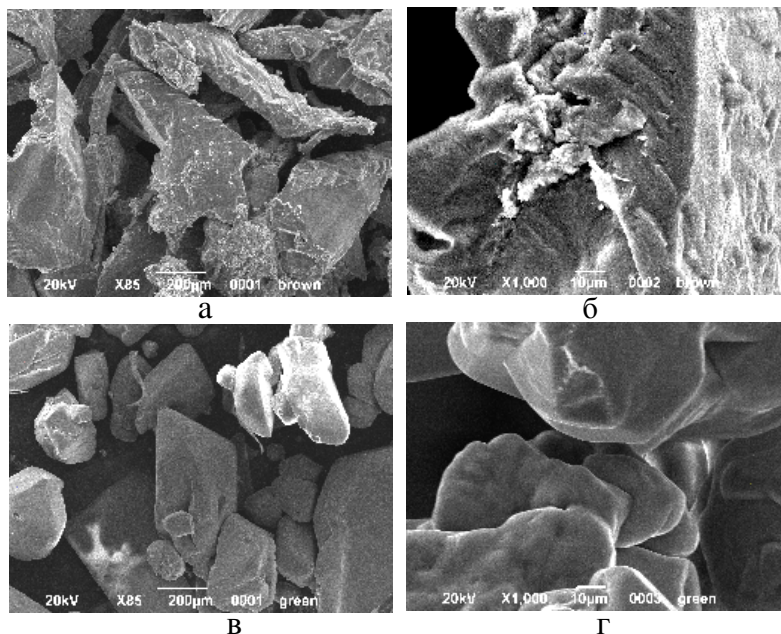


Рис. 1. Микрофотографии осадков малорастворимых соединений, образующихся в травильном растворе состава, моль/л: 1.5 M FeCl₃ + 2.0 M NH₄Cl при его полном истощении (а,б) и после повторного растворения в концентрированной соляной кислоте (в,г) при увеличении: а,б — 85; б, г — 1000 раз.

В отличие от электрохимического растворения в хлоридсодержащих средах при химическом травлении в присутствии ионов железа (III) происходит обращение значений коэффициентов селективности в начальный период травления, а именно $Z_{\text{Cu}} > Z_{\text{Zn}}$. При этом поверхностный слой латуни должен обогатиться цинком, что в дальнейшем будет способствовать его растворению. В противоположном случае, согласно литературным данным [7, 8], обесцинкование латуни вызывает уменьшение коэффициента объемной твердофазной диффузии D_{Zn} , что лимитирует процесс растворения сплава.

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), уве-

личиваются концентрации ионов Fe (II), Cu (II), Zn (II). Для выбора состава травильного раствора, обеспечивающего равномерность травления сплава в течение всего цикла, необходимо сравнение значений коэффициентов селективности меди и цинка в исходных (табл. 1) и отработанных травильных растворах (табл. 2). Поскольку растворение медной компоненты обеспечивается взаимодействием с ионами-окислителями Fe (III), то по мере отработки раствора и уменьшения их концентрации оно замедляется. Для цинка основным фактором растворения является кислотность растворов, которая практически не меняется в цикле травления. На фоне уменьшения Z_{Cu} наблюдается рост Z_{Zn} .

Во времени 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 призвана некоторое время поддерживать растворение медной компоненты на фоне нарастания Z_{Zn} . Без добавок HCl или NH_4Cl травление в растворах $FeCl_3$ во времени из равномерного быстро переходит в избирательное по цинку.

Для ряда растворов травление можно считать равномерным до конца цикла (растворы составов 7—9, 11, 12 в табл. 2). Раствор состава 9 обеспечивает полностью равномерное растворение, когда Z_{Zn} и Z_{Cu} близки к 1, а доли металло-ионов в отработанном растворе равны таковым в сплаве. При полном истощении травильных растворов в них образуются малорастворимые соединения. Для уточнения степени их растворимости и последовательности выпадения в осадок были получены твердофазные соединения в отработанном травильном растворе с исходным составом, моль/л: 1.5 M $FeCl_3$ + 2.0 M NH_4Cl . Первично выпавший осадок окрашен в коричневый цвет, вид его кристаллов представлен на рис. 1, а, б. Часть осадка была растворена в кон-

центрированной соляной кислоте (объемом до полного растворения), после чего наблюдалось вторичное выпадение в осадок кристаллов зеленого цвета (рис. 1, в, г). Цвет и внешний вид кристаллов отличается. Для уточнения химического элементного состава осадков был проведен микрорентгеновский анализ, результаты которого представлены в табл. 3.

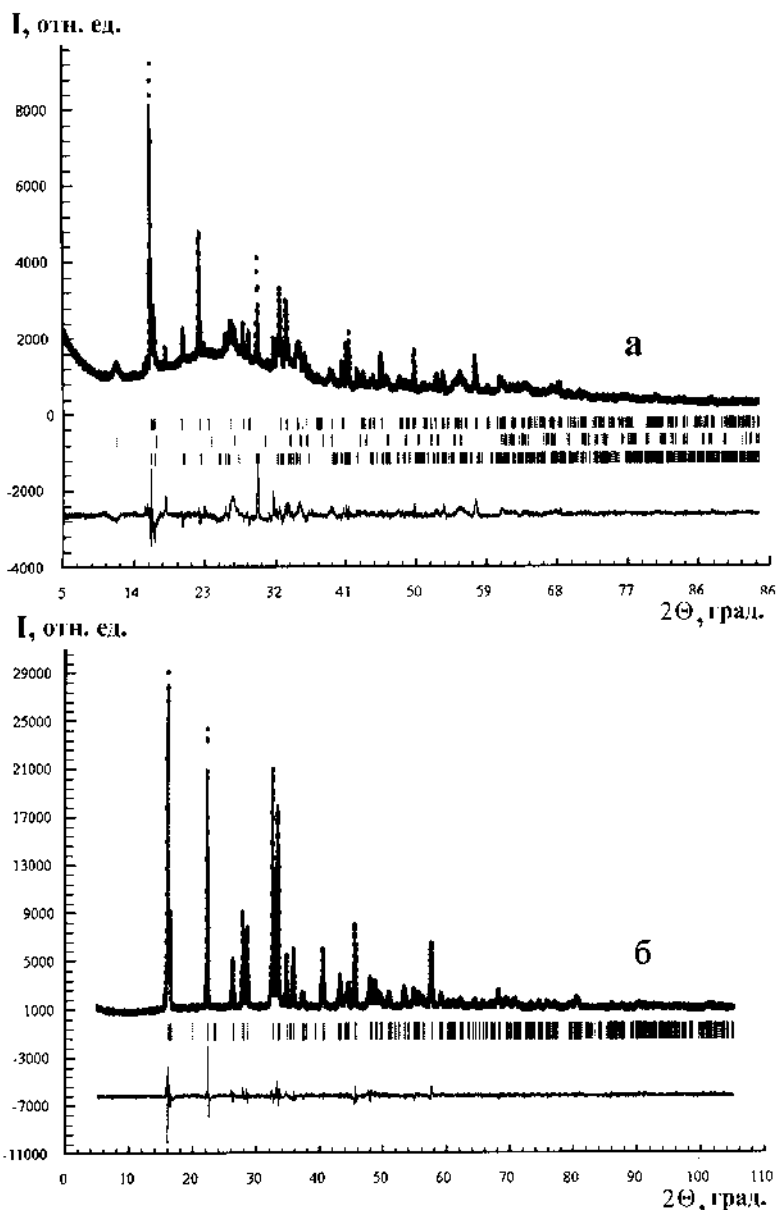


Рис. 2. Уточненные по методу Ритвельда дифрактограммы осадков, образующихся в отработанном травильном растворе с исходным составом, моль/л: 1.5 M $FeCl_3$ + 2.0 M NH_4Cl : а — первичный; б — вторичный осадок после растворения в соляной кислоте.

Т а б л и ц а 3

Элементный состав осадков, образующихся в отработанном травильном растворе с исходным составом, моль/л: 1.5 M FeCl₃ + 2.0 M NH₄Cl

Элемент	Первично выпавший осадок		Вторично выпавший осадок	
	% эл.	% ат.	% эл.	% ат.
Cu	30.967	20.580	36.994	24.724
Cl	62.571	74.534	62.554	74.933
Fe	6.461	4.885	0.452	0.344

Минералогический состав осадков был определен рентгенофазовым анализом. Рентгенограммы, уточненные по методу Ритвельда, приведены на рис. 2. Первично выпавший осадок был получен влажным. Он является гидрофильным и очень медленно высыхает, поэтому съемка дифрактограмм проводилась многократно в процессе высыхания. Состав образца при этом меняется. Вначале основной фазой был FeO(OH) (карт. 34-1266). Данное соединение является нанокристаллическим (средний размер кристаллитов 8 нм) и медленно разрушается при высыхании. Линии фазы (NH₄)₂CuCl₄·2H₂O (карт. 25-3), наоборот, вначале были слабыми и постепенно усиливались. Кроме того, на промежуточных рентгенограммах наблюдались слабые линии CuCl (карт. 9-17) и (NH₄)₂FeCl₅·H₂O (карт. 26-646), которые постепенно исчезли. Цинк не входит в состав соеди-

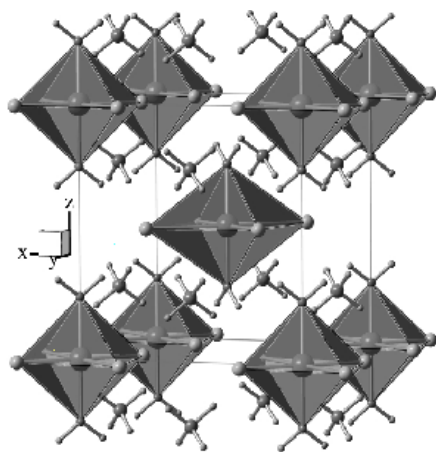


Рис. 3. Структура (NH₄)₂CuCl₄·2H₂O [12] (тетрагональная, пр.гр. P4₂/mnm, a=7.596; c=7.976Å).

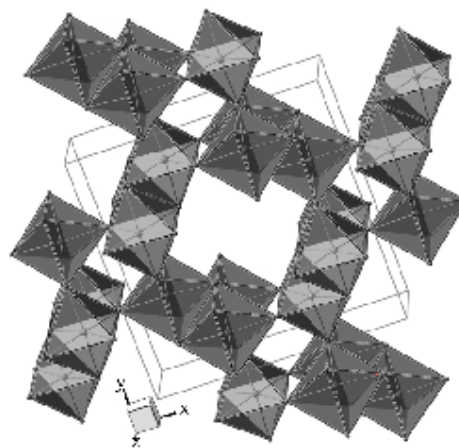


Рис. 4. Структура FeO(OH) [13] (тетрагональная, пр.гр. I4/m, a=10.48, c=3.023Å).

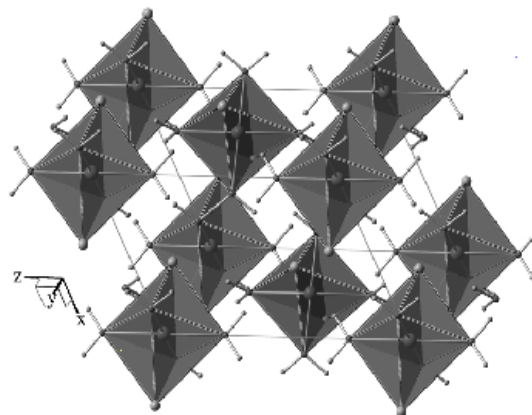


Рис. 5. Структура FeCl₂·4H₂O [14] (моноклинная, пр.гр. P2₁/c, a=5.885, b=7.180, c=8.514 Å; β=111.09°).

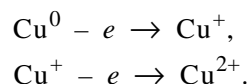
нений осадка и остается в жидкой фазе. Окончательный состав первично образующегося осадка, для которого проведено уточнение по методу Ритвельда, % вес.: (NH₄)₂CuCl₄·2H₂O — 45.2; FeO(OH) — 24.0; FeCl₂·4H₂O (карт. 16-123) — 30.0.

Структура соединения (NH₄)₂CuCl₄·2H₂O показана на рис. 3. В этом комплексе ионы меди координированы ионами хлора и молекулами воды, ионы аммония находятся во внешней сфере. Структуры соединений FeO(OH) и FeCl₂·4H₂O приведены, соответственно, на рис. 4 и 5.

Осадок с зелеными кристаллами, вторично образующийся в растворе после обработки соляной кислотой, является однофазным, его состав — (NH₄)₂CuCl₄·2H₂O. Таким образом, можно сделать вывод, что фаза (NH₄)₂CuCl₄·2H₂O являе-

тя більш устойчивою, ніж всі інші фази, обнарженні в осадку, вона має меншу розчинність і першою випадає в осадок.

Практичне відсутність в осадку сполученого Cu (I) підтверджує протікання двохстадійного окислення міді і накоплення іонів Cu (II) в розчині [15]:



Це відмінна риса розчинів на основі FeCl₃. В хлоридсодержащих розчинах, не содержащих сильного окислителя, мідь накопиться в вигляді хлоридних комплексів Cu (I), які достатньо швидко розпадаються з утворенням осадку з малорастворимих сполучень. Таким чином, доцільність використання двохкомпонентних травильних розчинів, крім рівномірності травлення сплаву, підтверджується їх більшою ємкістю по іонам компонентів сплаву.

Виходячи з експериментальних даних, можна зробити наступні висновки. При хімічному розчиненні α-латуні відсутність анодної поляризації і вибір складу розчину (висока концентрація іонів хлору і наявність окислителя) призводять до зміни механізму розчинення сплаву і черговості розчинення її компонентів порівняно з електрохімічним розчиненням. Варіюванням складу розчину можна досягти рівномірного травлення латуні.

РЕЗЮМЕ. Вивчено змінення селективності розчинення компонентів латуні Л-62 при тривалому травленні у розчинах хлориду заліза (III). Визначено відмінності хімічного та електрохімічного розчинення сплаву. Показано можливість досягнення рівномірного розчинення α-латуні за рахунок варіювання складу травильного розчину. Визначено природу малорозчинних сполук, що утворюються при відпрацюванні розчину та черговість їх утворення.

Харківський національний автомобільно-дорожній університет

SUMMARY. The change of dissolution selectivity of brass Cu/Zn 62/38 components during the long etching in iron (III) chloride solutions has been studied. The differences of chemical and electrochemical alloy dissolution have been determined. The possibility of α-brass even dissolution due to varying of etching solution composition has been shown. The nature and priority of formation of littersoluble compounds, which were formed during the solution exhaustion, have been determined.

1. Маршаков И.К., Вязовикина Н.В., Деревенских Л.В. // Защита металлов. -1979. -15, № 3. -С. 337—340.
2. Маршаков И.К., Большечев В.С., Потапова О.П. // Там же. -1973. -9, № 1. -С. 3—9.
3. Маршаков И.К., Вязовикина Н.В. // Там же. -1978. -14, № 4. -С. 410—415.
4. Полунин А.В., Позднякова И.А., Пчельников А.П. и др. // Электрохимия. -1982. -18, вып. 6. -С. 792—800.
5. Пчельников А.П., Ситников А.Д., Полунин А.В. и др. // Там же. -1980. -16, вып. 4. -С. 477—482.
6. Вязовикина Н.В., Горкина И.К., Маршаков И.К. // Там же. -1982. -18, вып. 10. -С. 1391—1395.
7. Вязовикина Н.В., Маршаков И.К., Тутукина Н.М. // Там же. -1981. -17, вып. 6. -С. 838—842.
8. Маршаков И.К., Пчельников А.П., Лосев В.В. // Там же. -1983. -19, вып. 3. -С. 356—360.
9. Бокій Г.Б., Порай-Кошиц М.А. Рентгеноструктурний аналіз. -М.: Изд-во МГУ, 1964. -Т. 1.
10. JCPDS PDF-1 File. International Committee for Diffraction Data, release 1994. PA, USA.
11. 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.
12. Bhakay-Tamhane S.N., Sequeira A., Chidambaram R. // Acta Cryst. B. -1980. -36. -P. 2925—2929.
13. MacKay, A.L. // Mineralogical Magazine and J. Mineralogical Soc. -1960. -32. -P. 545—557.
14. Verbist J.J., Hamilton W.C., Koetzle T.F., Lehmann M.S. // J. Chem. Phys. -1972. -56. -P. 3257—3264.
15. Молодов А.И., Лосев В.В. // Итоги науки. Электрохимия. -Изд-во ВИНТИ, 1971. -Т. 7. -С. 65—113.

Поступила 13.10.2009