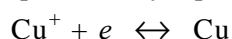


Л.М.Егорова, Э.Б.Хоботова, В.И.Ларин, О.И.Юрченко

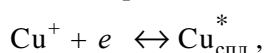
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ИОНИЗАЦИЯ И ПАССИВАЦИЯ ЛАТУНИ Л-62 В ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ

Изучен механизм электрохимической ионизации и пассивации латуни Л-62 в хлоридных растворах различного состава. Показано, что электрохимическое растворение сплава Л-62 в концентрированных хлоридных растворах контролируется ионизацией медной компоненты сплава. Определено, что первичным пассивным соединением на поверхности α-латуни является CuCl, который окисляется при росте анодной поляризации с образованием соединений Cu(II).

ВВЕДЕНИЕ. Механизм анодного растворения α-латуни в хлоридных средах рассмотрен в работах [1—3]. Авторами описано начальное селективное растворение цинка, приводящее к созданию поверхностного слоя, обогащенного медью с неравновесными вакансиями. Анодное растворение как чистой меди, так и меди с поверхности латуни идет до степени окисления +1 с формированием прочных комплексов типа CuCl [4]. Образующиеся при их диссоциации ионы Cu⁺ вступают в равновесную реакцию с медью:



и определяют ее потенциал. В случае латуни потенциалопределяющая реакция имеет иной вид:



где Cu_{спл}^{*} — атомы меди в поверхностном слое латуни с повышенной активностью, которые образовались в результате селективного растворения цинка.

Вследствие повышенной активности Cu_{спл}^{*} квазиравновесный потенциал латуни более отрицательный по сравнению с равновесным потенциалом меди в собственной фазе, при той же концентрации ионов меди. Это обстоятельство приводит к тому, что ионы Cu⁺, образовавшиеся при анодном окислении латуни, восстанавливаются в собственную фазу. При восстановлении концентрация ионов Cu⁺ уменьшается в приэлектродном слое раствора и квазиравновесный потенциал латуни должен смещаться в отрицательную сторону. По этому признаку можно делать вывод о наличии обесцинкования латуни [4].

При переменноточковой поляризации α-латуни в хлоридных средах [5] первый анодный по-

лупериод растворения сплава контролируется диффузией комплексов CuCl₂⁺ от электрода в раствор, а с включением катодной составляющей переменного тока начинается восстановление окисленной меди из приэлектродной области раствора с образованием на электроде рыхлого слоя металла. Таким образом, при общем усложнении электродных процессов контролирующая стадия анодного растворения α-латуни по-прежнему остается за растворением благородного компонента.

Цель работы — определение механизма электрохимической ионизации и пассивации латуни Л-62 в хлоридных растворах различного состава.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Электрохимические поляризационные измерения проводили на потенциостате ПИ-50-1.1 с программатором ПР-8. Получены циклические вольтамперограммы (ЦВА) при растворении латуни в растворах NaCl, HCl и FeCl₃ различных концентраций в интервале потенциалов E = -0.2—2.0 В с разверткой потенциала S = 2·10⁻² В/с. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод, вспомогательным — платиновая пластина.

Концентрации ионов Cu(II) и Zn(II) в отработанных травильных растворах после электрохимического растворения α-латуни определяли атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре Сатурн при длине волны для цинка 213.9, для меди — 324.8 нм.

Морфологические особенности поверхности электрода изучали методом электронно-зондового микроанализа (EPMA) на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390 LV с систе-

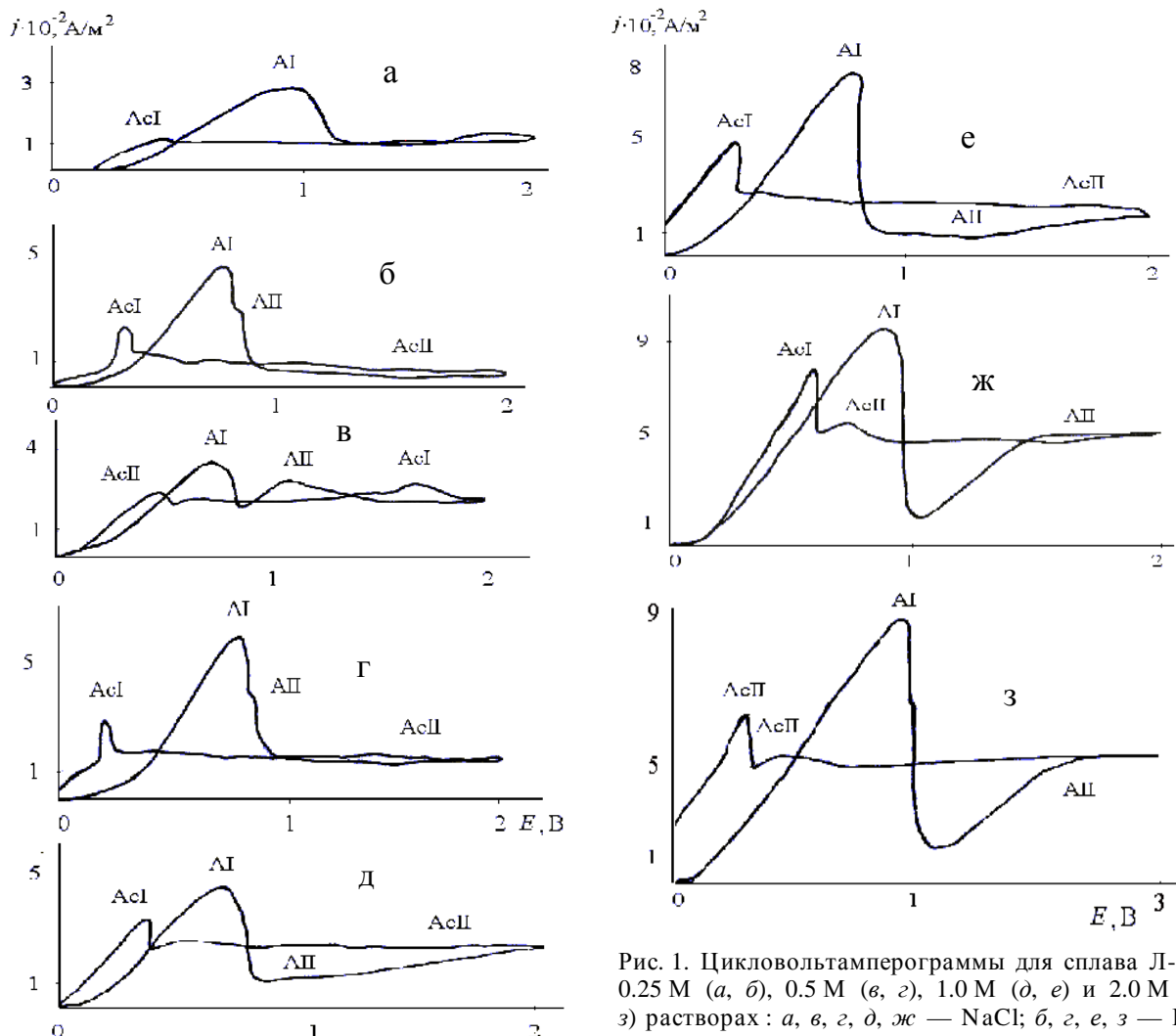


Рис. 1. Цикловольтамперограммы для сплава Л-62 в 0.25 М (а, б), 0.5 М (е, з), 1.0 М (д, е) и 2.0 М (ж, з) растворах : а, в, з, д, ж — NaCl; б, з, е, з — HCl.

мой рентгеновского микроанализа INCA.

Минералогический состав осадков малорастворимых соединений, образующихся в отработанных травильных растворах, определяли с помощью рентгенофазового анализа на порошковом дифрактометре Siemens D500 в медном излучении с графитовым монохроматором [6]. Первичный поиск фаз выполнен по картотеке PDF-1 [7], после чего расчет рентгенограмм уточнен по методу Ритвельда с использованием программы FullProf [8].

Электрохимическое поведение латуни Л-62 в хлоридных растворах различного состава. Для выявления индивидуального влияния ионов хлора и кислотности раствора на механизм электрохимического растворения латуни получены

ЦВА для сплава Л-62 в растворах NaCl и HCl различной концентрации (рис. 1). На ветвях ЦВА прямой и обратной развертки потенциала наблюдаются экстремумы, обозначенные соответственно AI, AII, AсII и AсI.

Увеличение кислотности растворов влияет на наклон активной области растворения сплава Л-62 (рис. 1). С понижением pH сплав Л-62 растворяется быстрее и пику AI соответствуют более высокие плотности тока, что связано с растворением цинковой составляющей сплава. Например, для 0.25 М раствора NaCl $j_{AI} = 2.9 \cdot 10^{-2}$, а для 0.25 М раствора HCl $j_{AI} = 5 \cdot 10^{-2}$ A/m².

ЦВА для сплава Л-62 подобны таковым для медного электрода. В работе [9] показано, что анодные пики AI и AII при растворении меди соот-

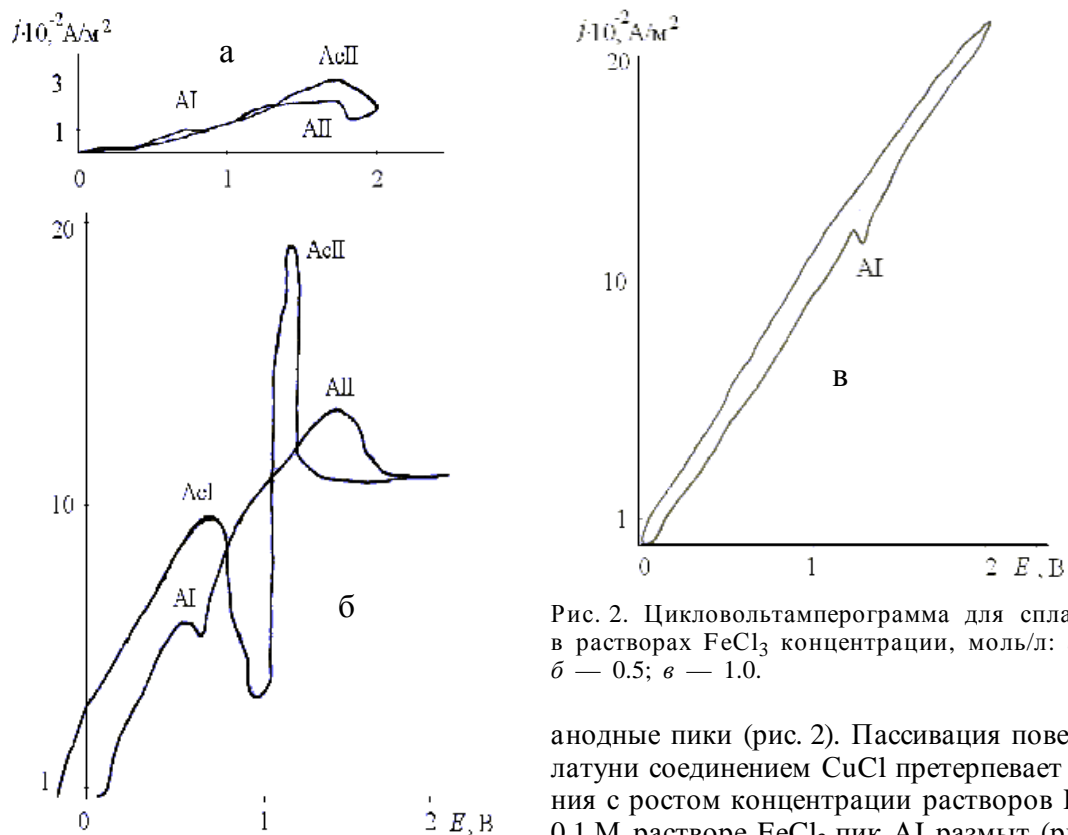


Рис. 2. Цикловольтамперограмма для сплава Л-62 в растворах FeCl_3 концентрации, моль/л: а — 0.1; б — 0.5; в — 1.0.

ветствуют образованию пассивного слоя CuCl и его уплотнению. По мере роста концентрации растворов NaCl на j, E -кривых появляется пик АII (рис. 1, а, в, д, ж), который с дальнейшим ростом концентрации сглаживается. Подобная картина наблюдается и для j, E -кривых, снятых при травлении Л-62 в растворах HCl (рис. 1, б, г, е, з), с тем отличием, что для растворов кислоты пик АII появляется при меньших концентрациях. Вероятно, уплотнение структуры пассивного слоя CuCl протекает быстрее при низких рН. Одновременно в области потенциалов пика АII возможна вторая степень ионизации меди и образование пассивных соединений Cu(II) .

Анодные максимумы тока на ЦВА при обратной развертке потенциала свидетельствуют о растворении пассивных слоев. На всех j, E -кривых зарегистрировано превышение тока обратной развертки потенциала над прямым (“петля”). С ростом C_{Cl^-} пики A_{cII} и A_{cI} становятся выше, что свидетельствует об усилении разрыхляющего действия ионов хлора.

При растворении латуни в растворах FeCl_3 на j, E -кривых зарегистрированы аналогичные

анодные пики (рис. 2). Пассивация поверхности латуни соединением CuCl претерпевает изменения с ростом концентрации растворов FeCl_3 . В 0.1 М растворе FeCl_3 пик АI размыт (рис. 2, а). С увеличением C_{FeCl_3} пик АI становится выше и появляется анодный пик АII в 0.5 М растворе FeCl_3 (рис. 2, б), что можно объяснить облегчением уплотнения слоя CuCl с повышением концентрации FeCl_3 . Ионы Fe^{3+} имеют способность внедряться в твердую фазу, уплотнять ее [10] и окислять CuCl . При дальнейшем увеличении концентрации электролита пик АII исчезает (рис. 2, в). Ионы хлора связывают ионы железа(III) в комплексы в растворе [9], тем самым мешают их проникновению в пассивный слой. При избыточной концентрации ионы хлора разрыхляют структуру пассивного слоя. Это подтверждается увеличением токов петли при смене направления развертки потенциала в концентрационном интервале 0.1—0.5 М растворов FeCl_3 . В отличие от ЦВА, снятых в растворах NaCl и HCl различной концентрации, пик A_{cI} соответствует более высоким значениям плотности тока, что можно объяснить присутствием в растворе окислителя Fe^{3+} .

Изменение глубины пассивации поверхности латуни в хлоридных растворах различного состава. Зависимости токов пассивации $j_{\text{п}}$ (максимумы тока на ЦВА при обратной развертке потенциала) от концентрации электролита в растворах FeCl_3 и HCl приведены на рис. 3. В растворах FeCl_3 зависимость $j_{\text{п}}$ от концентрации электролита имеет вид, характерный для пассивации металлов в растворах окислителей. В растворах HCl зависимость $j_{\text{п}}$ от концентрации электролита имеет вид, характерный для пассивации металлов в растворах без окислителей.

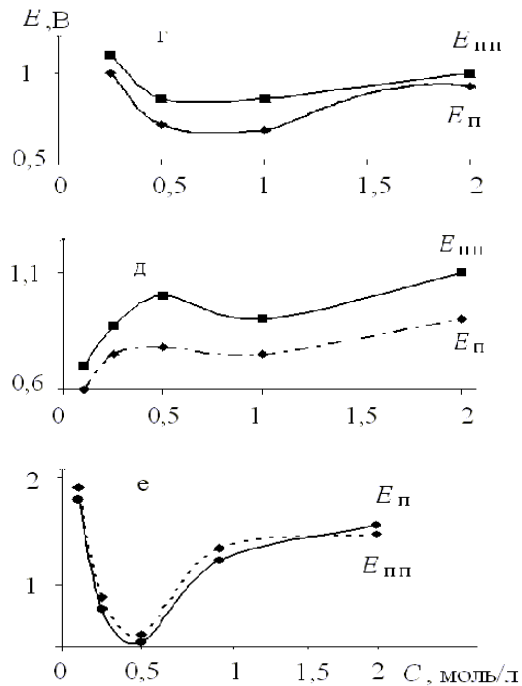
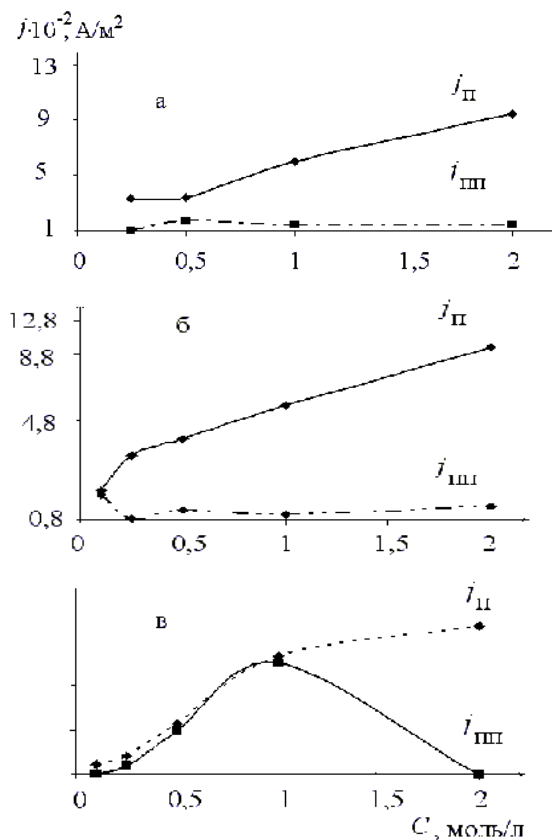


Рис. 3. Зависимости j_{II} , j_{III} (а-в) и E_{II} , E_{III} (г-е) от концентрации ионов хлора в растворах: а, г — NaCl; б, д — HCl; в, е — FeCl₃.

симум пика АI) и полной пассивации j_{III} (минимум пика АI) для пика АI от концентрации растворов NaCl, HCl и FeCl₃ (рис. 3), построенные по данным ЦВА, подтверждают проявление общих закономерностей изменения j_{II} и j_{III} в хлоридных растворах различного состава. При этом самые низкие j_{II} зарегистрированы в растворах NaCl, выше величины j_{II} в растворах HCl и FeCl₃, что объясняется ростом электропроводности растворов, а для растворов HCl — растворением цинка. Величины j_{II} и j_{III} при малых C_{Cl^-} близки, с увеличением C_{Cl^-} направленность их изменения различная: j_{II} увеличивается, а j_{III} уменьшается. Причем разрыв между их значениями с ростом C_{Cl^-} примерно одинаков для различных хлоридных растворов. Для электролитов NaCl и HCl (рис. 3, а, б) наблюдается невысокий максимум j_{III} при $C_{Cl^-} \approx 0.5$ М с последующим уменьшением j_{III} при $C_{Cl^-} = 1.0$ М до таких величин, что можно судить о глубокой пассивации латуни.

В растворах FeCl₃ концентраций 0.5—1.5 М (рис. 3, в) пассивация латуни неполная, чему со-

ответствуют высокие значения j_{II} и выраженный максимум j_{III} .

Ход изменения зависимостей потенциалов пассивации E_{II} и полной пассивации E_{III} от C_{Cl^-} в изученных концентрационных интервалах ионов хлора подобен для растворов NaCl и FeCl₃ (рис. 3, г, е). С ростом C_{Cl^-} происходит увеличение j_{II} , сопровождающееся сдвигом E_{II} в катодную область. По мере дальнейшего увеличения C_{Cl^-} и роста j_{II} потенциал смещается в анодную область. Затруднение пассивации латуни более выражено для растворов FeCl₃.

Ход E_{II} , C_{Cl^-} -зависимости при растворении латуни в растворах HCl несколько иной: отсутствует первоначальное уменьшение E_{II} , во всем концентрационном интервале ионов хлора E_{II} смещается в анодную область со стабилизацией при $C_{Cl^-} = 0.25$ —1.0 М. Максимальная разница E_{II} и E_{III} зарегистрирована для растворов HCl.

Зависимости E_{III} — C_{Cl^-} подобны таковым для E_{II} , но более сглаженные для случаев электрохимического растворения латуни в электролитах NaCl и FeCl₃. Потенциалы E_{III} сдвинуты относительно E_{II} в анодную область.

Т а б л и ц а 1

Концентрации ионов меди и цинка (моль/л) после электрохимического растворения латуни Л-62 в потенциостатическом режиме в течение 120 мин в электролитах различного состава

C, моль/л	E, В	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Z _{Cu} *	Z _{Zn}
0.5 HCl	1.1	4.0·10 ⁻³	6.5·10 ⁻³	0.39	2.66
0.5 NaCl	0.9	1.5·10 ⁻³	0.27·10 ⁻³	3.50	0.3
0.1 FeCl ₃	1.2	4.9·10 ⁻³	4.2·10 ⁻³	0.73	1.4

* Z — коэффициент селективности.

Природа пассивных соединений на поверхности латуни Л-62 и морфология ее поверхности. Слои пассивных соединений получены на поверхности латуни при ее анодной поляризации в потенциостатическом режиме в хлоридных электролитах (табл. 1). Выбор концентраций растворов, в которых пассивировали латунь, обусловлен наименьшим значением j_p по анодной ветви поляризационных кривых (рис. 1, 2). С помощью рентгенофазового анализа определена природа поверхностных фаз: в растворе хлорида железа(III) — $2CuCl_2 \cdot Cu(OH)_2 \cdot 2H_2O$; в растворе хлорида натрия — $CuOHCl$. Соединения Cu(II) образуются в том случае, когда возможно окисление внешней стороны пассивных слоев соединений Cu(I) как в результате химических, так и электрохимических реакций [11, 12.]. Полнота покрытия поверхности латуни пассивным слоем больше после выдержки электрода в растворах NaCl, чем в растворах FeCl₃ (рис. 4). Одновременно в растворах NaCl уменьшается рыхлость и пористость поверхностных слоев.

Электрохимическое растворение компонентов сплава Л-62. Как показано в работе [3], избирательная коррозия цинка из латуней характерна даже для очень разбавленных хлоридных электролитов. Протекает обесцинкование как однофазных, так и двухфазных латуней, исключением является латунь-90. С целью изучения перехода в раствор компонентов сплава Л-62 при его анодной поляризации использован метод атомно-абсорбционной спектроскопии. Селективность растворения компонентов сплава оценивали по величине коэффициента селективности растворения Z (табл. 1). В растворе 0.5 М NaCl

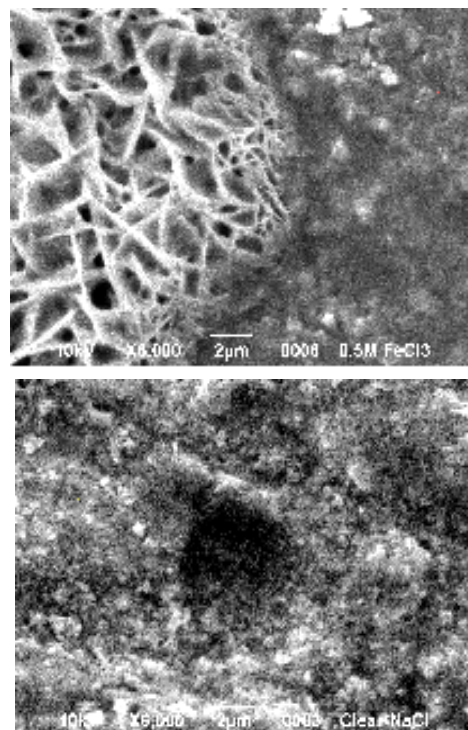


Рис. 4. Поверхность латуни Л-62 после электрохимической ионизации в растворах, М: а — 0.1 FeCl₃; б — 0.5 NaCl при увеличении в 6000 раз.

Т а б л и ц а 2

Массовые доли (%) и соотношение меди и цинка в поверхностном слое латунного электрода

Электролит	Cu	Zn	Cu : Zn
NaCl	18.21	44.44	0.50
HCl	54.86	29.14	1.88
FeCl ₃	63.25	21.40	2.95

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 в растворах хлорида железа(III) процесс становится более равномерным. Из этого можно заключить, что равномерности электрохимического растворения α-латуни способствует присутствие ионов хлора и окислите-

ля и кислая среда раствора.

Данные табл. 1 подтверждаются результатами электронно-зондового микроанализа поверхности латунного электрода после травления в хлоридных растворах (табл. 2).

ВЫВОДЫ. Электрохимическое растворение сплава Л-62 в концентрированных хлоридных растворах контролируется ионизацией медной компоненты сплава. Первичным пассивным соединением на поверхности α -латуни является CuCl . Рыхлый слой CuCl уплотняется в кислой среде, в присутствии ионов железа(III) и с ростом анодной поляризации. Ионы хлора способствуют активному растворению латуни и разрушают пассивные слои. Доказано окисление пассивного слоя CuCl при росте анодной поляризации с образованием соединений Cu(II) : $2\text{CuCl}_2 \cdot \text{Cu(OH)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в растворе FeCl_3 и $\text{CuO} \cdot \text{HCl}$ — в растворе NaCl . Полнота пассивации поверхности латуни Л-62 соединениями Cu(I) и Cu(II) при ее электрохимическом растворении увеличивается в ряду электролитов $\text{HCl} < \text{FeCl}_3 < \text{NaCl}$. Селективность электрохимического растворения компонентов латуни уменьшается в растворах FeCl_3 .

РЕЗЮМЕ. Вивчено механізм електрохімічної іонізації і пасивації латуні Л-62 у хлоридних розчинах різного складу. Показано, що електрохімічне розчинення сплаву Л-62 у концентрованих хлоридних розчинах контролюється іонізацією мідної компоненти сплаву. Визначено, що первинною пасивною сполукою на поверхні α -латуні є CuCl , який окислюється при зростанні анодної поляризації з утворенням сполук Cu(II) .

SUMMARY. The mechanism of electrochemical ionization and passivation of Cu62Zn brass in chloride solutions was studied. It was shown that the electroche-

mical dissolution of Cu62Zn alloy in concentrated chloride solutions is controlled by ionization of alloy copper component. It was determined that the first passive compound on Cu62Zn brass surface is CuCl , which oxidizes at anode polarization growth with formation of Cu(II) compounds.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ситников А.Д., Пчельников А.П., Маршаков И.К., Лосев В.В. // Докл. АН СССР. -1978. -**240**, № 5. -С. 1164—1167.
2. Кондрашин В.Ю., Боков Г.А., Маршаков И.К. // Защита металлов. -1994. -**30**, № 3. -С. 229—233.
3. Лосев В.В., Пчельников А.П., Маршаков А.И. // Электрохимия. -1979. -**15**, № 6. -С. 837—842.
4. Чан Фыонг Зунг, Тутукина Н.М., Маршаков И.К. // Конденсированные среды и межфазные границы. -2009. -**11**, № 4. -С. 349—353.
5. Куксина О.Ю., Кондрашин В.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. -2007. -**43**, № 2. -С. 128—134.
6. Бокій Г.Б., Порай-Кошиц М.А. Рентгеноструктурный анализ. -М.: Изд-во МГУ, 1964. -Т. 1.
7. JCPDS PDF-1 File. International Committee for Diffraction Data, release 1994. PA, USA.
8. 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.
9. Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Даценко В.В. и др. Электрохимическое растворение меди и ее сплавов в растворах различного состава и создание технологических процессов регенерации отработанных травильных растворов: Монография. -Харьков: Изд-во ХНУ им. В.Н.Каразина, 2009.
10. Егорова Л.М., Ларин В.И., Хоботова Э.Б. и др. // Наук. праці Донецьк. націон. техн. ун-ту. Сер. Хімія і хім. технологія. -2008.-Вип.134. -С. 8089.
11. Хоботова Э.Б., Баумер В.Н. // Электрохимия. -1993. -**29**, № 5. -С. 616—621.
12. Хоботова Э.Б., Глушко В.И. // Там же. -1994. -**30**, № 5. -С. 616—624.

Харьковский национальный
автомобильно-дорожный университет

Поступила 02.12.2011