

Анодное окисление латуни Л60 в некомплексообразующих средах

В. В. Даценко, Э. Б. Хоботова

*Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет,
ул. Петровского, 25, г. Харьков, Украина, e-mail: chemistry@khadi.kharkov.ua*

Проведены электрохимические исследования анодной ионизации сплава Л60 в растворах NaClO_4 и NaNO_3 . Показано, что растворение сплава равномерно ускоряется с ростом концентрации аниона независимо от его природы, а компоненты сплава в рассмотренных электролитах не переходят в пассивное состояние. На основании рассчитанных коэффициентов селективного растворения соответствующих компонентов установлено, что селективность растворения цинкового компонента сплава в перхлоратных растворах ниже, чем в нитратных.

Ключевые слова: анодная ионизация, латунь, некомплексообразующая среда.

УДК 544.6:691.73

ВВЕДЕНИЕ

Анодная обработка поверхности металлов и сплавов является достаточно сложным разделом электрохимии как в теоретическом, так и прикладном плане. Теоретические исследования и большой практический опыт анодной обработки поверхности металлоизделий относятся в основном к обработке поверхности технически «чистых» металлов с гомогенной по составу структурой. До настоящего времени значительные сложности возникают при обработке поверхности сплавов, содержащих различные легирующие компоненты и примеси, в частности медно-цинковых сплавов. При обработке Cu-Zn сплавы подвергаются специфическому разрушению – обесцинкованию, в результате которого цинковая составляющая окисляется и переходит в раствор, а медная образует на поверхности латуни слой из мельчайших кристалликов. И хотя при этом латунное изделие практически сохраняет свою форму, механическая прочность его снижается. В связи с этим изучение анодного окисления латуней позволит лучше понять механизм анодного процесса на твердых растворах и обосновать методы защиты сплавов от коррозии.

АНАЛИЗ ИССЛЕДОВАНИЙ И ПУБЛИКАЦИЙ

Растворение сплавов меди исследовано в работах [1–3]. Их авторами отмечено, что в подавляющем большинстве случаев в стационарных условиях сплавы растворяются равномерно, то есть их компоненты переходят в раствор с близкими скоростями. В соответствии с механизмом [4–6] существуют граничные составы сплавов, характеризующие переход от сплавов, кинетика растворения которых определяется одним из компонентов, к сплавам, растворяющимся по кинетике, свойственной второму компоненту.

Общий механизм анодного растворения латуней изучен достаточно подробно [7–12]. Отмечено [7, 8], что их анодное окисление начинается с селективного растворения цинка. Из-за повышенной концентрации вакансий в поверхностных слоях латуней, возникших из-за селективного растворения цинка, кристаллическая структура этих слоев искажена и медь, находящаяся в них, имеет повышенную энергию, что вызывает увеличение ее активности. Из-за этого могут изменяться электрохимические свойства латуней.

Цель работы – изучение процесса анодного окисления латуней в некомплексообразующих средах. Задачи – определение электрокинетических параметров процесса анодного растворения латуни Л60 в нитратных и перхлоратных растворах – NaClO_4 и NaNO_3 .

Объектом исследования являлась латунь Л60, электролитами служили растворы NaClO_4 и NaNO_3 различной концентрации. Выбор электролитов обусловлен тем, что ClO_4^- и NO_3^- -ионы не образуют устойчивых комплексов с медью и цинком, а изучение влияния лигандов на процесс анодного растворения сплава Л60 требует предварительного исследования анодного поведения латуней в фоновом растворе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Использован метод поляризационных измерений, проведенных на потенциостате ПИ-50-1.1 с программатором ПР-8. Для потенциостата погрешность установки значения тока поляризации составляет $\pm 2\%$. Исследования анодной ионизации сплава Л60 проводились в потенциодинамическом режиме на неподвижном дисковом электроде при соблюдении следующих условий: интервал изменения потенциала E , В – $-0,2 \div +2,0$;

скорость развертки потенциала S , В/с – $2 \cdot 10^{-2}$; температура электролита t , °С – 25.

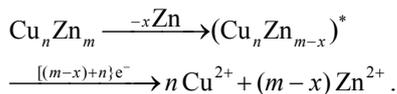
Потенциал электрода приведен относительно стандартного водородного электрода. Термостатирование осуществляли при помощи термостата УТ-15 У 42. Рабочая ячейка была снабжена «рубашкой», через которую постоянно прокачивалась жидкость из термостата. Опыты проводили при закрытой крышке, оснащенной держателями для электродов. Капилляр Луггина-Габера подвели к самой поверхности рабочего электрода. Объем раствора во всех опытах составлял 50 мл.

Для проверки воспроизводимости и уточнения полученных результатов выполнили 3–5 повторных электрохимических измерений ионизации сплава при точном соблюдении одинаковых условий.

Скорость ионизации и селективность растворения сплава оценивали с помощью атомно-абсорбционного анализа по концентрациям ионов металлов в растворе [13, 14]. Атомно-абсорбционный анализ проводили с использованием спектрофотометра «Сатурн» при длине волны для цинка 213,9 нм, для меди – 324,8 нм; щель = 0,1 нм; $J = 10$ мА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анодный процесс растворения сплава Л60 соответствует механизму, рассмотренному в работе [11, 12], и может быть описан двухступенчатой схемой:



Первая стадия соответствует начальному селективному растворению цинка сплава и образованию нестабильного поверхностного слоя, обогащенного медью. На второй стадии происходит стационарное равномерное растворение сплава с поверхностным нестабильным слоем. В целом характер процесса определяется растворением медной составляющей, а обесцинкование латунной лимитируется твердофазной диффузией атомов цинка.

Электрокинетические параметры анодной ионизации сплава Л60 в растворах NaClO_4 и NaNO_3 определены на основании поляризационных анодных кривых (рис. 1, 2). Компоненты сплава Л60 в растворах NaClO_4 и NaNO_3 не переходят в пассивное состояние вследствие активирующего действия ClO_4^- - и NO_3^- -ионов. С увеличением концентрации электролитов анодное растворение латуни ускоряется, что подтверждается ростом токов активной области растворения.

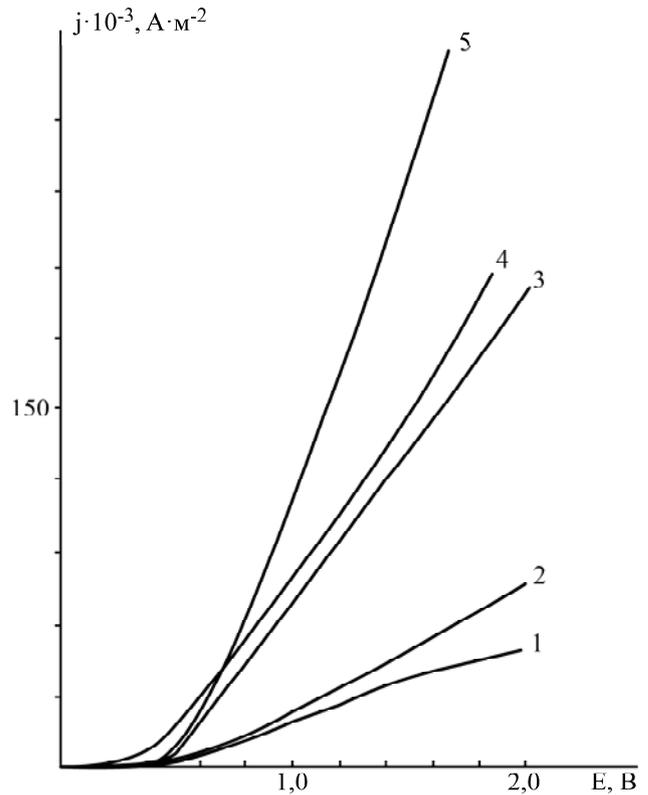


Рис. 1. j , E -поляризационные кривые для сплава Л60 в растворах NaNO_3 концентрации, моль/л: 1 – 0,1; 2 – 0,25; 3 – 0,5; 4 – 1,0; 5 – 2,0.

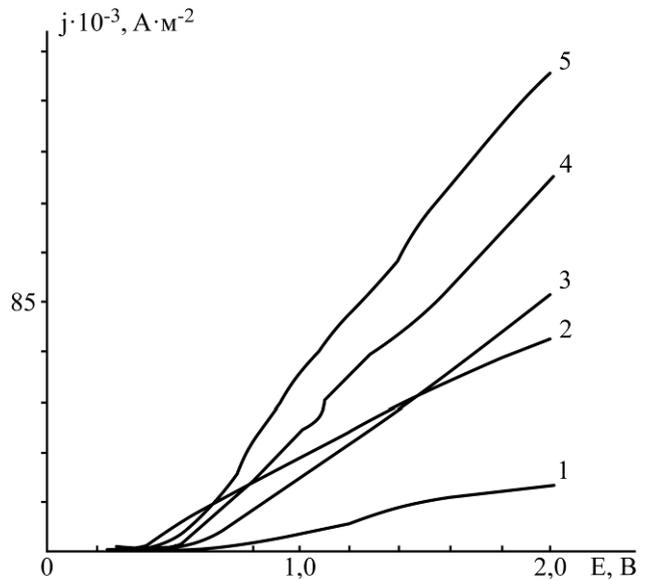


Рис. 2. j , E -поляризационные кривые для сплава Л60 в растворах NaClO_4 концентрации, моль/л: 1 – 0,1; 2 – 0,25; 3 – 0,5; 4 – 1,0; 5 – 2,0.

Полученные j , E -кривые (рис. 1, 2) линейны с углом наклона, увеличивающимся при повышении концентрации электролита.

О более активном растворении в нитратных растворах также свидетельствуют зависимости $\Delta j/\Delta E$ от концентрации электролита (рис. 3). Скорости растворения сплава в области малых концентраций электролитов практически одинаковы. Однако с увеличением концентрации раствора электролита наблюдается расхождение

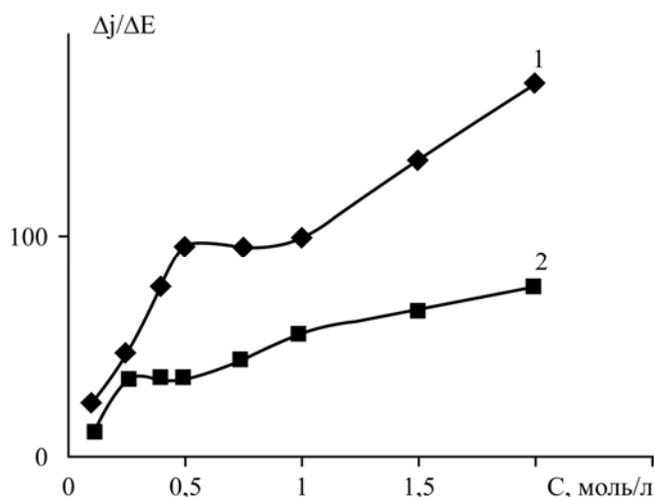


Рис. 3. Зависимости $\Delta j/\Delta E - C$ при $E = +1,6$ В для растворов: 1 – NaNO_3 ; 2 – NaClO_4 .

Количественные критерии селективности растворения компонентов сплава после анодной ионизации латуни Cu_{39}Zn в растворах NaNO_3 и NaClO_4

Концентрация электролита, моль/л	Концентрации ионов металлов в растворах после анодной ионизации сплава, ммоль/л				Отношение содержания компонентов в сплаве		Коэффициенты селективности растворения компонентов сплава			
	NaNO_3		NaClO_4		$\frac{\text{Cu}}{\text{Zn}}$	$\frac{\text{Zn}}{\text{Cu}}$	NaNO_3		NaClO_4	
	$C_{\text{Cu}^{+2}}$	$C_{\text{Zn}^{+2}}$	$C_{\text{Cu}^{+2}}$	$C_{\text{Zn}^{+2}}$			Z_{Zn}	Z_{Cu}	Z_{Zn}	Z_{Cu}
0,1	0,012	0,1	0,003	0,002	1,56	0,64	13,0	0,08	1,09	0,92
2,0	0,012	0,15	0,017	0,28			19,5	0,05	25,7	0,04

кривых: в нитратном растворе (кривая 1) скорость растворения сплава значительно увеличивается с ростом концентрации электролита; в перхлоратных электролитах (кривая 2) эта зависимость выражена слабее, что подтверждает меньший угол наклона прохождения кривой. То есть в нитратных растворах с увеличением концентрации электролита скорость ионизации сплава увеличивается более интенсивно, чем в перхлоратных. В зависимости от концентрации аниона процесс возрастания скорости ионизации сплава является неравномерным. На определенных концентрационных участках прослеживается более крутой ход зависимости: для нитратных растворов – это область концентраций 0,1–0,5 и 1–2 моль/л; для перхлоратных – 0,1–0,25 и 0,5–2,0 моль/л. Отмеченное свидетельствует о более высокой скорости ионизации сплава именно в данных областях электролитов. На кривых 1 и 2 (рис. 3) имеются участки с постоянным значением $\Delta j/\Delta E$: для нитратных растворов – область концентраций 0,5–1,0 моль/л; для перхлоратных – 0,25–0,5 моль/л. Эти области требуют более детальных исследований.

С увеличением концентрации растворов электролитов поляризационные кривые (рис. 1, 2) смещаются в область отрицательных потенциалов. Можно предположить, что это связано с увеличением активности атомов меди на поверхности латуни благодаря повышенной концентра-

ции вакансий, образовавшихся вследствие селективного растворения цинка [15], что является признаком обесцинкования латуни. Проведенный атомно-абсорбционный анализ содержания ионов меди и цинка в растворах NaNO_3 и NaClO_4 после анодного растворения латуни подтверждает протекание обесцинкования латуни при ее анодном растворении (таблица).

Селективность растворения компонентов сплава оценивали по значениям коэффициентов селективного растворения Z соответствующих компонентов. Из представленных данных (см. таблицу) видно, что обесцинкование сплава наблюдается по всей концентрационной области нитратных растворов и в концентрированных перхлоратных растворах. Ионы цинка переходят в раствор с большей скоростью, чем ионы меди, поэтому поверхность сплава обогащается ионами меди. Причем селективность растворения цинкового компонента сплава в перхлоратных растворах ниже, чем в нитратных. Равномерное растворение латуни зарегистрировано только в растворе 0,1М NaClO_4 .

ВЫВОДЫ

На основе результатов электрохимического исследования анодной ионизации сплава Л60 в растворах NaClO_4 и NaNO_3 установлено:

– компоненты сплава Л60 в рассмотренных электролитах не переходят в пассивное состояние;

– в нитратных растворах скорость растворения сплава выше, чем в перхлоратных. С увеличением концентрации электролита NaNO_3 зависимость скорости растворения от концентрации электролита ускоряется более интенсивно;

– рассчитаны коэффициенты селективного растворения Z соответствующих компонентов. Селективность растворения цинкового компонента сплава в перхлоратных растворах ниже, чем в нитратных. Равномерное растворение латуни зарегистрировано только в растворе $0,1\text{M NaClO}_4$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лосев В.В., Пчельников А.П. Анодное растворение сплавов в активном состоянии. Итоги науки и техники. ВИНТИ. *Электрохимия*. 1979, **15**, 62–66.
2. Лосев В.В., Пчельников А.П., Маршаков А.И. Особенности электрохимического поведения селективно-растворяющихся сплавов. *Электрохимия*. 1979, **15**(6), 837–842.
3. Лосев В.В., Пчельников А.П., Маршаков И.К. Исследование растворения сплавов в активном состоянии нестационарными электрохимическими методами. *Итоги науки и техники. Сер. Электрохимия*. 1984, **21**, 77–125.
4. Колотыркин Я.М. Электрохимические аспекты коррозии металлов. *Защита металлов*. 1975, **11**(6), 675–686.
5. Колотыркин Я.М. *Металл и коррозия*. М.: Металлургия, 1985. 88 с.
6. Колотыркин Я.М. *Коррозионная усталость металлов*. Киев: Наукова думка, 1983. 372 с.
7. Пчельников А.П., Ситников А.Д., Полунин А.В., Скуратник Я.Б., Маршаков И.К., Лосев В.В. Анодное растворение бинарных сплавов в активном состоянии в стационарных условиях. *Электрохимия*. 1980, **16**(4), 477.
8. Ситников А.Д., Пчельников А.П., Маршаков И.К., Лосев В.В. Закономерности обесцинкования α -латуней при анодной поляризации в хлоридных растворах. *Защита металлов*. 1978, **14**(3), 258.
9. Кеше Г. *Коррозия металлов: Физико-химические принципы и актуальные проблемы*. М.: Металлургия, 1984. 400 с.
10. Маршаков И.К. *Термодинамика и коррозия сплавов*. Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 1983. 167 с.
11. Маршаков И.К., Введенский А.В., Кондрашин В.Ю., Боков Г.А. *Анодное растворение и селективная коррозия сплавов*. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1988. 208 с.
12. Маршаков И.К., Вязовикина Н.В., Деревенских Л.В. Активность меди на поверхности растворяющейся α -латуни. *Защита металлов*. 1979, **15**(3), 337–340.
13. *Химическая энциклопедия*. В 5-ти томах. М.: Сов. Энцикл., 1988. 623 с.
14. Прайс В. *Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия*. М.: Мир, 1976. 392 с.
15. Чан Фыонг Зунг, Тутукина Н.М., Маршаков И.К. Склонность латуней к обесцинкованию в хлоридных средах. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2009, **11**(4), 349–353.

Поступила 11.04.13

После доработки 26.04.13

Summary

Electrochemical studies of the anodic ionization of L60 alloy in NaClO_4 and NaNO_3 solutions have been conducted. It is shown that the dissolution of the alloy is uniformly accelerated with the increase of the concentration of the anion, regardless of its nature, and the components of the alloy in the considered electrolytes do not go into a passive state. Based on the calculated coefficients of the selective dissolution of corresponding components, it was established that the selective dissolution of the zinc alloy component in perchlorate solutions is lower than that in nitrate ones.

Keywords: anodic ionization, brass, non-complexing media.