УДК 621.794.42:546.56

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЛАТУНИ Л-62 В РАСТВОРАХ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

© 2001 В.И.Ларин, Э.Б.Хоботова, М.А.Добриян, В.В.Даценко

Различными физико-химическими методами изучено коррозионное и электрохимическое поведение латуни Л-62 в концентрированных растворах $FeCl_3$, $CuCl_2$ и их смесях, а также в хлорид-содержащих растворах ацетонитрила и его смесях с водой. Показано, что в водных растворах скорость растворения латуни меньше, чем е? отдельных компонентов. Она определяется медной составляющей сплава и зависит от концентрации $CuCl_2$ в растворе. Растворение латуни в водно-ацетонитрильных смесях лимитируется катодной стадией процесса. Определены концентрационные области неводного компонента, для которых преимущественными процессами являются обесцинкование и равномерное растворение сплава. Установлена природа пассивирующих соединений для водных растворов CuCl, CuOH и ZnO, а для водно-органических, кроме того, ещ? и $Cu(OH)_2$ и $Zn(OH)_2$.

Медь и е? сплавы широко применяются в промышленности, поэтому актуальны вопросы, связанные с их электрохимической и коррозионной устойчивостью в различных средах, включая и водно-органические растворители. Помимо прикладного значения, такие исследования могли бы быть важными с теоретической точки зрения. Однако, анализ литературы показал, что большая часть результатов связана с изучением поведения чистой меди, в том числе и в неводных растворах [1,2], и гораздо меньше данных по электрохимическому поведению е? сплавов, например латуней [3].

Целью настоящей работы являлось изучение химического травления латуни Л-62 в концентрированных кислых растворах $FeCl_3$, $CuCl_2$ и их смесях, применяемых на практике при изготовлении деталей в радиоэлектронной промышленности, а также электрохимической устойчивости сплава в ацетонитриле и его водных растворах.

Интерпретация данных опиралась на корреляцию между гравиметрическими, электрохимическими, рентгенографическими данными и измерениями концентраций компонентов методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии. Использовался вращающийся дисковый электрод, изготовленный из сплава Л-62. Поляризационные кривые снимались на потенциостате ПИ-50-1.1, идентификация поверхностных пассивирующих соединений проводилась рентгенографически в камере радиусом 114 мм без вращения с использованием картотеки [4].

При травлении латуни в водных растворах $FeCl_3$ и $CuCl_2$ были определены такие характеристики процесса травления, как скорость и стационарный потенциал (E_c). Экспериментальные данные представлены в табл.1.

Таблица 1. Состав растворов и величины E_c (В) и скорости травления ($V \cdot 10^4$, кг·м$^{-2}$·с$^{-1}$) для Cu, Zn и латуни Л-62 при ω=0 об·с$^{-1}$

	Состав раствора, моль·л$^{-1}$				Л-62		Cu		Zn	
	$FeCl_3$	$CuCl_2$	NaCl	HCl	E_c	V	E_c	V	E_c	V
1	2.0	–	1.5	0.5	−0.25	14.2	−0.20	16.8	−0.17	39.0
2	1.0	1.0	2.5	0.5	−0.12	16.1	−0.08	18.2	−0.07	40.1
3	0.5	2.0	2.0	0.5	−0.11	17.3	−0.10	19.4	−0.04	37.3
4	–	2.0	3.5	0.5	−0.09	16.9	−0.06	16.6	−0.06	37.1

Растворение Л-62 при интенсивном вращении электрода протекает с меньшими скоростями, чем меди и особенно Zn. С ростом скорости вращения электрода травление интенсифицируется (рис.1), что согласуется с диффузионным лимитированием процесса по отводу продуктов реакции [1]. Растворение ускоряется при замене части $FeCl_3$ на $CuCl_2$ в составе раствора (сравните кривые 2-4, рис.1).

Цинк в хлоридных растворах не пассивируется, о ч?м свидетельствует анодная потенциодинамическая кривая (кривая 1, рис.2). j, E-кривая для сплава Л-62, так же как и для меди, имеет максимум тока и периоды пассивации соединением CuCl, но кривая для латуни смещена в катодную область по сравнению с кривой для меди (кривая 2) и имеет более высокую анодную активность, что можно связать с селективным растворением (СР) цинка. Близость токов j, E-кривых для Л-62 и меди свидетельствует о контроле процесса растворения медной составляющей.

Высокая анодная активность Zn и малая зависимость скорости его растворения от состава раствора свидетельствует о том, что, очевидно, ионизация Zn контролируется стадией диффузии окислителя к реакционной поверхности. Латунь, как и медь, имеет лимитирующую стадию – отвод продуктов реакции в объ?м раствора.

Обесцинкование сплава Л-62 происходит во всех изученных растворах, однако обогащение медью поверхностного слоя будет более интенсивным в растворах, содержащих $CuCl_2$. Это связано с различным механизмом травления. В растворах $FeCl_3$ происходит окисление Zn по реакции

$$Zn + 2Fe^{3+} \rightarrow Zn^{2+} + 2Fe^{2+} \quad (1)$$

В присутствии меди (II) как менее сильного, чем Fe(III), окислителя происходит контактное выделение меди из комплексных ионов Cu(I), что можно представить в виде суммы реакций

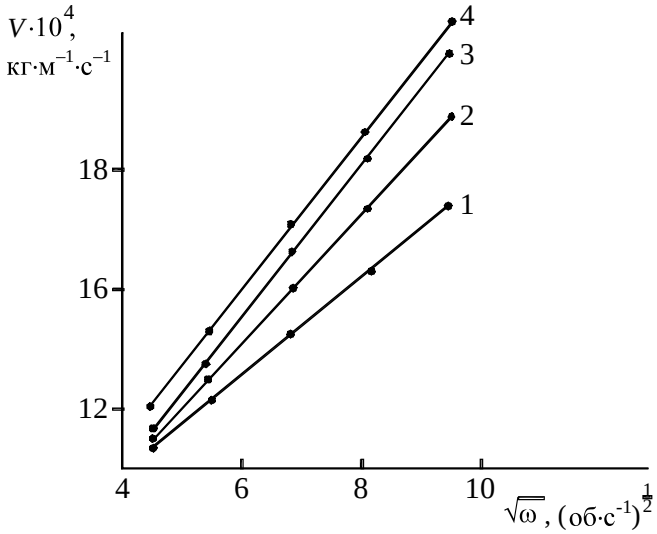

Рис.1. Зависимость скорости травления (V) латуни Л-62 при 25 °С от скорости вращения электрода (ω) в различных растворах. Номера прямых соответствуют номеру раствора в табл. 1.

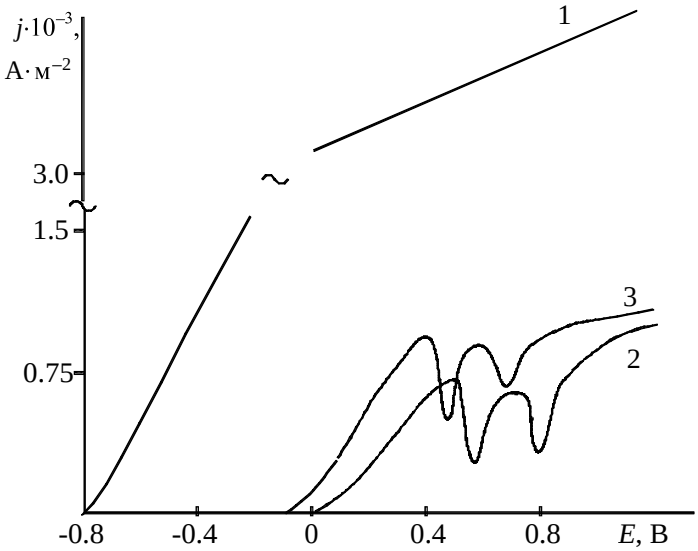

Рис.2. Анодные поляризационные кривые, снятые при S = $4\cdot10^{-3}$ В·с$^{-1}$ на электродах, изготовленных из: 1 – Zn; 2 – Cu; 3 – Л-62 и погруженных в раствор №2 (табл.1).

$$Zn + 2Cu^{2+} + 6Cl^{-} \rightarrow Zn^{2+} + 2CuCl_3^{2-}, \quad (2)$$

$$Zn + 2CuCl_3^{2-} \rightarrow Zn^{2+} + 2Cu + 6Cl^{-} \quad (3)$$

E_c при этом смещается в положительную сторону для Zn и Л-62 (см. табл.1).

Если концентрация $CuCl_2$ составляет 1.0 моль·л$^{-1}$, то выделившаяся медь практически не реагирует с окислителем, так как находится под анодной защитой цинка. Это выражается менее положительным анодным потенциалом травящейся латуни по сравнению с медью (см. табл.1). Одновременно контактно выделившаяся медь выполняет функции катодных участков гальванопар, поэтому е? присутствие сказывается на процессе травления. В частности, именно наличием контактной меди можно объяснить меньшую скорость травления Л-62 по сравнению с чистой медью.

В растворах с высокой концентрацией $CuCl_2$ механизм растворения Zn частично меняется, о ч?м свидетельствует изменение E_c; цементная медь в подобных растворах является промежуточным продуктом, растворяющимся затем в растворе.

Таким образом, хотя химическое травление латуни в хлорид-содержащих растворах происходит с меньшей скоростью, чем отдельных компонентов сплава, его можно интенсифицировать пут?м подбора состава железо-медно-хлоридного раствора. Поверхностными слоями являются контактно выделившаяся медь, слой меди, образовавшийся в результате обесцинкования поверхности сплава, и пассивирующий слой CuCl.

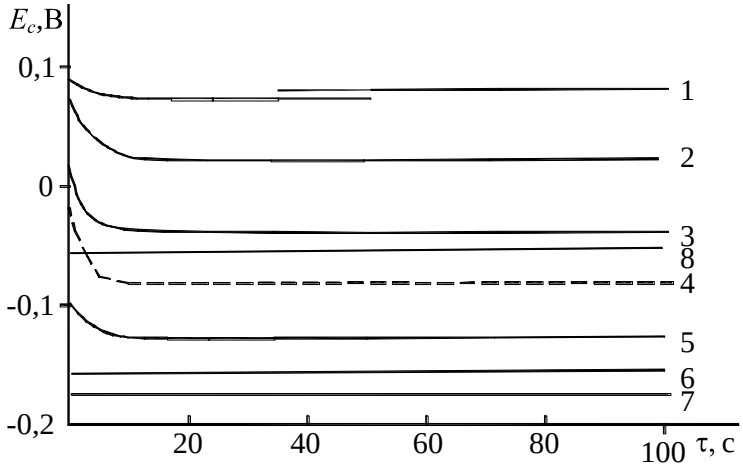

Рис.3. Изменение во времени E_c латуни Л-62 в смесях вода-ацетонитрил состава, масс.%: 1 – 2; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 30; 5 – 50; 6 – 70; 7 – 95; 8 – 100. (Фоновый электролит 0.1 моль·л$^{-1}$ NaCl; ω = 0 об·с$^{-1}$, то же для рис. 4, 5).

В водно-ацетонитрильных растворах E_c смещается во времени в отрицательную область, прич?м тем больше, чем выше содержание ацетонитрила (AN), за исключением 100%-ного AN (рис.3). В смесях с высокой концентрацией AN (70-100%) значение E_c оста?тся практически постоянным на протяжении более чем 100 мин. Отрицательный сдвиг значения E_c с возрастанием содержания AN в смеси можно объяснить увеличением адсорбции молекул AN на поверхности латуни.

Масса латуни (Δm), переходящая в раствор, увеличивается во времени. В табл. 2 представлены данные по уменьшению массы образцов Л-62 в смесях с содержанием AN 10% и 90% при определ?нной поляризации. Коэффициент селективности цинка (Z_{Zn}) рассчитывался по уравнению

$$Z_{Zn} = \frac{(\mathrm{Zn/Cu})_{раствор}}{(\mathrm{Zn/Cu})_{сплав}}, \qquad (4)$$

где $(\mathrm{Zn/Cu})_{раствор}$ – отношение концентраций элементов в растворе – определялось методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии; $(\mathrm{Zn/Cu})_{сплав}$ равно отношению содержания компонентов в сплаве.

Таблица 2. Параметры растворения латуни Л-62 в смесях AN-вода (фон – 0.1 моль·л$^{-1}$ NaCl)

Время, с	$\Delta m \cdot 10^3$, г	Анализ раствора		Z_{Zn}
		Cu (мг)	Zn (мг)	
90% AN; E = −0.05 В				
5	1.02	0.41	0.61	2.41
10	2.34	1.12	1.22	1.79
15	2.87	1.36	1.51	1.82
20	4.71	2.63	2.08	1.29
40	4.92	3.26	1.66	0.83
10% AN; E = +0.15 В				
5	0.38	0.08	0.34	6.97
10	0.60	0.15	0.46	5.03
15	1.24	0.324	0.972	4.92
20	2.10	0.615	1.495	3.99
40	2.98	1.16	1.86	2.63
60	7.34	4.54	2.58	0.93

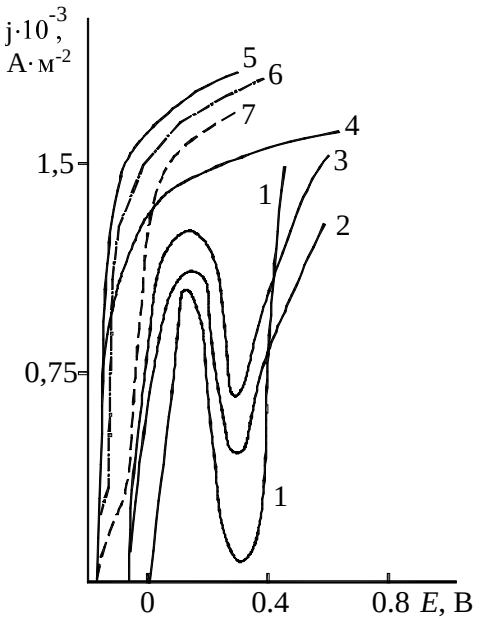

Рис.4. Анодные поляризационные кривые для латуни Л-62 при $S=1.66\cdot10^{-3}$ В·с$^{-1}$ (то же для рис. 5) в водно-ацетонитрильных растворах, % AN: 1 – 2; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 50; 5 – 70; 6 – 95; 7 – 100.

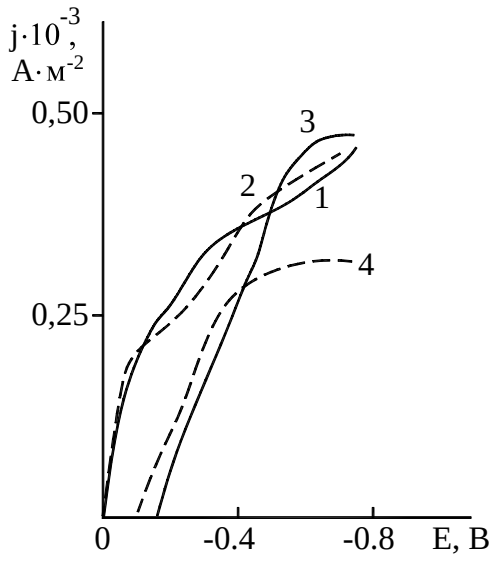

Рис.5. Катодные поляризационные кривые для латуни Л-62 в водно-ацетонитрильных растворах, % AN: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 50; 4 – 100.

Как видно из табл.2, потеря массы электрода первоначально увеличивается во времени. Если время поляризации велико, то Δm резко увеличивается. Растворение латуни в 10%-ном растворе AN происходит менее интенсивно, чем в 90%-ном AN. Z_{Zn} со временем уменьшается, то есть осуществляется переход от CP_{Zn} к равномерному растворению. Значения $Z_{Zn} < 1$ свидетельствуют о достаточно эффективном растворении Cu. Необходимо отметить, что CP_{Zn} протекает более интенсивно в растворителях с меньшим содержанием AN.

Потенциометрические j, E-кривые, снятые на латуни, приведены на рис. 4, 5. Из рис.4 видно, что с увеличением содержания AN анодные j, E-кривые сдвигаются в катодную область, ток при этом возрастает. Исключение составляют кривые для 95%-ного и 100%-ного растворов AN, что согласуется с данными гравиметрических измерений. Поляризация латуней в катодной области выше, чем в анодной (сравните рис. 4 и 5), из чего можно предположить катодный контроль растворения латуни. Однотипность катодных j, E-кривых позволяет сделать заключение, что природа катодных реакций не меняется с составом растворителя, хотя порядок расположения поляризационных кривых до 70% AN нарушается по сравнению с анодными кривыми. С увеличением катодного потенциала j достигает постоянной величины, изменение наклона и форма катодных j, E-кривых свидетельствует о протекании двух реакций. Для проверки вероятности участия кислорода (или кислородсодержащих частиц) в катодных реакциях были сняты j, E-кривые в деаэрированных растворах, которые показали, что поляризация латуни в этих условиях увеличивается. Это подтверждает возможность участия O_2 в реакциях на катоде. Перемешивание раствора не изменяет формы j, E-кривых, но значительно повышает ток, что свидетельствует о контроле со стороны катодной стадии. В области отрицательных потенциалов могут протекать следующие реакции

$$Zn - 2\bar{e} \rightarrow Zn^{2+},\ E^o = -0.76 \text{ В [5]} \quad (5)$$

$$O_2 + \bar{e} \rightarrow O_2^-,\ E^o = -0.563 \text{ В [5]} \quad (6)$$

$$HO_2^- + H_2O + \bar{e} \rightarrow OH + 2OH^-,\ E^o = -0.24 \text{ В [5]} \quad (7)$$

Начало катодных j, E-кривых отвечает протеканию реакции (5), с увеличением E предпочтительно протекают диффузионно-контролируемые реакции (6) и (7).

Анодные поляризационные кривые, снятые при доступе O_2 (рис.4), свидетельствуют о пассивации поверхности латуни в смесях с малым содержанием AN (до 30%). При более высокой концентрации AN пассивации не наблюдается. Пассивирующая пл?нка белого цвета по данным рентгеноструктурного анализа представляет смесь ZnO, CuCl и CuOH. Прич?м ZnO присутствует при любых условиях пассивации, в то время как некоторые рентгенограммы показали отсутствие CuCl и CuOH. Отсутствие пассивации при увеличении концентрации AN можно объяснить, исходя из разных позиций:

• Так как окислительные свойства Cu(II) в присутствии AN практически не изменяются [6], ионы Cu^{2+} могут участвовать в следующих химических реакциях:

– репропорционирования (РПП)

$$Cu + Cu^{2+} \rightarrow 2Cu^{+}, \qquad (8)$$

– контактного обмена

$$Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu \qquad (9)$$

– и реакции

$$Zn + 2Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + 2Cu^{+} \qquad (10)$$

РПП является основной реакцией в смесях, содержащих много AN, так же как и реакция (10). Контактный обмен характерен для смесей с малой долей AN. Это объясняется приближением значения $E^{o}_{Cu^{2+}/Cu^{+}}$ к $E^{o}_{Cu^{2+}/Cu}$. Ионы Cu^{+}, образующиеся по реакциям (8) и (10), хорошо сольватируются AN, что усиливает коррозию латуни.

•• С увеличением концентрации AN снижается диэлектрическая проницаемость водно-ацетонитрильных растворов, что обусловливает меньшую растворимость продуктов реакции. Однако этот фактор приобретает значение только в смесях с концентрацией AN выше 70%. Этим объясняется уменьшение скорости растворения латуни в растворах с содержанием AN 95% и 100%.

••• Кроме того, повышение растворимости латуни можно объяснить, привлекая другие факторы. Не претендуя на исчерпывающую полноту, перечислим некоторые из них: увеличение концентрации каталитических меднохлоридных комплексов [7-9], что будет иметь значение при равномерном растворении латуни, то есть в определ?нной области концентраций AN; конкурирующие процессы адсорбции AN и ионов Cl^{-} на поверхности латуни, зависящие от способности неводного компонента сольватировать Cl^{-} ион. Так как AN в малой степени сольватирует анионы [10], то адсорбция Cl^{-}, способствующая растворению металла, практически не нарушается. Помимо этого, десольватация ионов Cl^{-} в смешанном растворителе по сравнению с водой благоприятствует их вхождению в медные комплексы [2].

Таким образом, при анодном растворении латуни в водно-ацетонитрильных растворах до определ?нной концентрации AN (70%) увеличивается скорость ионизации сплава. Контролирующей стадией процесса является катодная. Обесцинкование, характерное для смесей с малой концентрацией AN, быстро уменьшается во времени, сменяясь равномерным растворением латуни. В результате прямой ионизации Zn и Cu до двухзарядных ионов (для медной составляющей двухэлектронная ионизация характерна для концентрированных растворов AN [1]), а также в результате всей совокупности рассмотренных реакций образуются ионы Zn^{2+}, Cu^{2+}, Cu^{+} как растворимые продукты электрохимической коррозии, а также нерастворимые продукты – ZnO, CuCl и в незначительном количестве гидроксиды CuOH, $Cu(OH)_2$, $Zn(OH)_2$. Увеличение концентрации AN вызывает исчезновение пассивации, что связано, главным образом, с хорошей сольватацией в AN ионов Cu^{+}, образующихся по реакциям РПП и контактного обмена, которые характерны для смесей, богатых AN.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГФФИ МОН Украины, проект 03.07.117.

Литература

1. Эстебесов С.А., Молодов А.И. Переход из одно- в двухэлектронный механизм ионизации меди при е? анодном растворении в водно-ацетонитрильных смесях. Электрохимия. 1988. Т.24. №4. С.510-514.

2. Шефер В., Дубинин А.Г. Анодное поведение меди в различных растворителях в присутствии хлорид-ионов. Электрохимия. 1996. Т.32. №3. С.333-338.

3. Singh R., Bahadur L., Singh P. Electrochemical behaviour of brass (Cu/ Zn, 63/ 37) in binary mixtures of acetonitrile and water. Electrochim. Acta. 1987. V.32. №6. P.895-899.

4. Powder Diffraction File. Pensylvania. 1977.

5. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия, 1981. 488 с.

6. Крунчак В.Г., Львова Т.И., Ширко К.Д., Бизунок М.Б. Изучение окислительно-восстановительных систем Cu(II) – Cu(I) и Fe(III) – Fe(II) в смешанных водно-органических растворителях. Журн. прикл. химии. 1983. Т.56. №6. С.1243-1246.

7. Хоботова Э.Б., Горобец С.Д., Ларин В.И. Влияние некоторых органических веществ на травление меди и защита металлов. 1987. Т.23. №6. С.980-982.

8. Грицан Д.Н., Хоботова Э.Б., Ларин В.И. Каталитический механизм влияния $CuCl_2$ на ионизацию меди в растворах хлоридов. Докл. АН УССР. 1985. Сер. Б. №2. С.38-41.

9. Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Горобец С.Д. Механизм растворения меди в присутствии каталитически активных комплексов меди (II). Укр. хим. журн. 1991. Т.57. №2. С.146-156.

10. Бургер К. Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах. М.: Мир, 1984. 256 с.

Поступила в редакцию 29 *августа* 2001 *г.*

Kharkov University Bulletin. 2001. №532. Chemical Series. Issue 7(30). V.I.Larin, E.B.Khobotova, M.A.Dobriyan, V.V.Datsenko. Electrochemical behaviour of brasses L-62 in solutions of various composition.

Corrosion and electrochemical behaviour of Cu-62 brass were studied in concentrated $FeCl_3$, $CuCl_2$ solutions and their mixtures and also in chloride-containing acetonitrile solutions and their mixtures with water with the use of different physical-chemical methods. The brass dissolution rate in aqueous solutions is less than that for separate brass components. The dissolution rate depends on $CuCl_2$ concentration in solution and is definited by copper component of the alloy. The brass dissolution in water-acetonitrile mixtures is limited by cathodic stage. The concentration regions of acetonitrile in which the main processes are selective dissolution of Zn and uniform alloy dissolution have been deternited. The nature of passivating compounds has been determined; for the aqueous solutions these are CuCl, CuOH and ZnO; two more, $Cu(OH)_2$ and $Zn(OH)_2$, for water-organic solutions.