

УДК 544.65 : 544.4 : 661

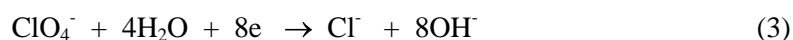
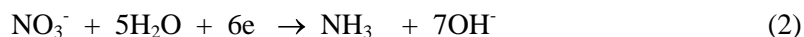
ВЛИЯНИЕ НИТРАТ- И ПЕРХЛОРАТ-ИОНОВ НА КИНЕТИКУ ИОНИЗАЦИИ АЛЮМИНИЯ В РАСТВОРАХ NaOH

© 2003 Т.С. Лукашук, В.И. Ларин, О.М. Бакуменко, А.А. Гужва

Исследовано влияние анионного состава электролита на скорость растворения алюминия. Установлено, что присутствие в растворе как нитрата, так и перхлората натрия ускоряет растворение алюминиевых сплавов. Объем выделяющегося при этом водорода значительно уменьшается. Эффективность влияния нитрат- и перхлорат-ионов зависит от соотношения концентраций изучаемых солей, продолжительности травления. Изучено влияние концентрации нитрата натрия на скорость травления алюминиевого сплава Д-16 и качество обработки поверхности. Показано, что оптимальным является основной состав щелочного травильного раствора, содержащий $0,47 \div 0,59$ моль/дм³ NaNO₃.

В настоящее время на предприятиях авиационной промышленности для обработки поверхности и контурного травления деталей из алюминиевых сплавов используется щелочной травильный раствор на основе гидроксидов натрия или калия. Для дальнейшего совершенствования данного технологического процесса необходимо увеличить скорость съема металла, улучшить качество обработки поверхности, повысить безопасность производства, уменьшив количество выделяющегося водорода.

Поскольку скорость общей реакции определяется кинетикой сопряженной катодной реакции [1], следует ожидать, что травление алюминиевых сплавов можно ускорить, заменив реакцию выделения водорода на какую-либо другую, протекающую с меньшим перенапряжением. В качестве такой реакции были выбраны катодные реакции восстановления нитрата и перхлората натрия



В настоящем сообщении приводятся результаты исследования влияния нитрат- и перхлорат-иона на кинетику ионизации алюминия и его сплавов в растворах гидроксида натрия.

Образцы изготавливали из чистого (99,99%) алюминия и его сплавов состава (%): Д-16 (Al - 93,5÷91,4; Cu - 3,8÷4,9; Mg - 1,2÷1,6; Mn - 0,3÷0,9; Zn - 0,1; Ti - 0,1; Fe до 0,5; Si до 0,5) и В-95 (Al - 88,3÷89,4; Cu - 1,7÷1,9; Mg - 2,3÷2,5; Mn - 0,4÷0,9; Cr - 0,2÷0,4; Zn - 6,0). Перед началом каждого эксперимента образцы травили в 5М растворе NaOH до полного удаления плакирующего слоя, осветляли в разбавленной азотной кислоте, многократно промывали дистиллированной водой. После каждой операции травления качество поверхности образцов испытывалось на профилометре с унифицированной электронной системой (тип АII модель 283).

Скорость реакции рассчитывали по формуле $V = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau}$, где Δm - масса растворившегося

металла, S - площадь электрода, τ - время эксперимента. Количество растворившегося металла определяли по убыли массы образца, спектрофотометрически по методике с алюмином [2] и титриметрически [3].

Количества аммиака и водорода, образующихся в результате растворения алюминиевых электродов, определяли с помощью следующей установки: смесь газов через каплеуловитель поступала в емкость, заполненную 0,1 Н раствором HCl, где происходило отделение аммиака. Далее газ направлялся через газоподводящую трубку в газосборник - сосуд, заполненный дистиллированной водой. Газосборник был соединен трубкой с емкостью, предназначенной для сбора вытесняемой водородом воды. Фиксировались высота

столба жидкости, атмосферное давление, температура. Расчет выделившегося водорода производился по формуле:

$$V_0 = \frac{(p - p_{\text{парц}} - \rho gh) \cdot V \cdot T_0}{T \cdot p_0},$$

где V_0 - объем газа при н.у.; V - объем вытесненной воды; ρ - плотность воды; g - ускорение свободного падения; h - высота столба воды; T - температура в градусах Кельвина, $T_0 = 273$ К; p - атмосферное давление; p_0 - стандартное атмосферное давление; $p_{\text{парц}}$ - парциальное давление паров воды.

После окончания процесса растворения газосборник отсоединяли, травильный раствор кипятили. Для определения количества аммиака остаток соляной кислоты оттитровывали 0,1 Н раствором NaOH [3]. Содержание нитрит-ионов в растворе после травления определялось спектрофотометрическим методом с сульфаниловой кислотой и α -нафтиламином. Оптическую плотность образовавшегося красителя измеряли при 520 нм [5].

На рис.1 приведены зависимости скорости растворения алюминия от времени при изменении состава электролита, из которых видно, что присутствие в растворе как нитрата, так и перхлората натрия ускоряет растворение алюминиевых сплавов. Объем выделяющегося при этом водорода значительно уменьшается. Эффективность влияния нитрат- и перхлорат-ионов зависит от соотношения концентраций изучаемых солей, продолжительности травления. По мере эксплуатации травильного раствора действие указанных выше добавок снижается, что обусловлено накоплением $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ -ионов в растворе, затрудняющих диффузию NO_3^- - и ClO_4^- -ионов в приэлектродный слой.

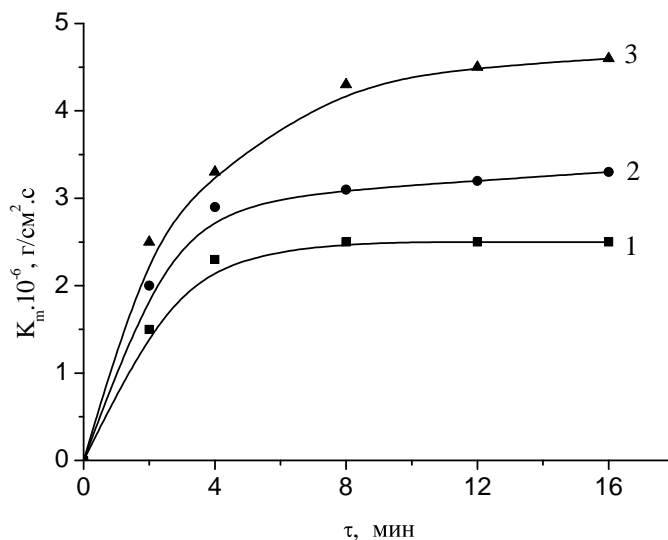


Рис.1. Зависимость скорости растворения алюминия от времени при изменении состава электролита: 1 – 6 моль·дм⁻³ NaOH, 2 – 6 моль·дм⁻³ NaOH + 0,3 моль·дм⁻³ NaNO₃, 3 – 6 моль·дм⁻³ NaOH + 0,3 моль·дм⁻³ NaClO₄.

Установлено, что растворение алюминиевых сплавов в присутствии NO_3^- и ClO_4^- -ионов происходит с более значительным выделением тепла по сравнению с растворами гидроксида натрия, не содержащими указанные добавки (рис.2).

При обработке алюминиевых образцов в растворах, содержащих ионы ClO_4^- , идет сильный разогрев электролита, качество обрабатываемой поверхности ухудшается. Поэтому для интенсификации процесса травления нами был выбран нитрат натрия. Для исследования влияния указанной добавки на процесс травления в качестве базового был выбран раствор, состав которого соответствовал основному составу травильного раствора, используемого на предприятиях авиационной промышленности:

$$C_{\text{NaOH}} (\text{общ.}) = 5,0 \text{ моль/ дм}^3; C_{\text{Al}} = 1,4 \text{ моль/ дм}^3; C_{\text{NaOH}} (\text{своб.}) = 3,6 \text{ моль/ дм}^3$$

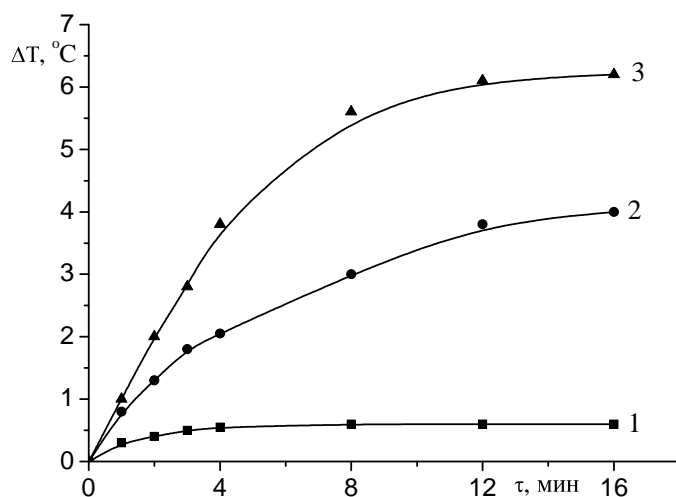


Рис. 2. Зависимость локального температурного эффекта от времени при растворении сплава В-95 в растворе гидроксида натрия (6 моль·л⁻¹), содержащем (моль·л⁻¹): 1 – без добавок; 2 – 0,3 NaNO₃; 3 – 0,3 NaClO₄.

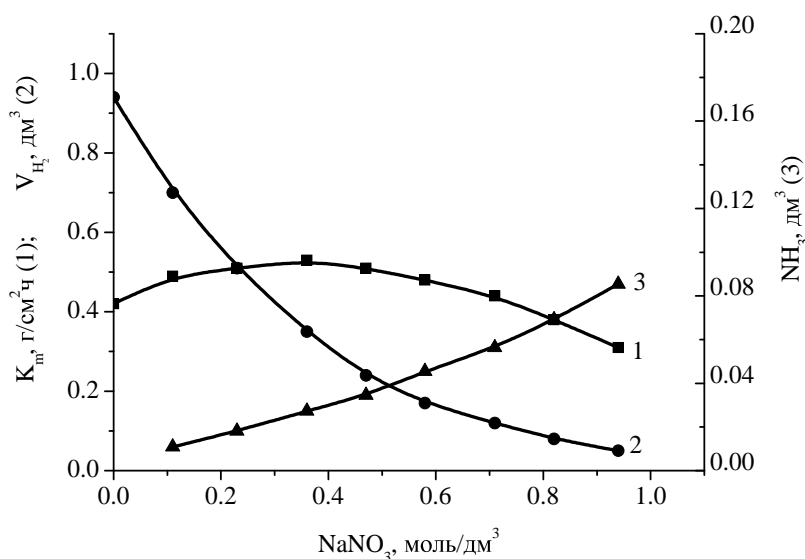


Рис. 3. Влияние концентрации NaNO₃ на скорость растворения алюминиевого сплава D-16 (1); количество выделившегося водорода (2); количество восстановившегося аммиака (3).

Было исследовано влияние концентрации нитрата натрия на скорость растворения алюминиевого сплава Д-16 и на количество выделяющихся в результате травления водорода и продуктов восстановления нитрат-иона - аммиака и нитрит-иона. Температура травильного раствора поддерживалась 80°C, объем раствора составлял 100 см³. Полученные результаты представлены на рис. 3.

Введение в травильный раствор NaNO₃ до 0,6 моль/ дм³ ускоряет растворение сплава. При содержании его в растворе более 0,47 моль/ дм³ скорость травления падает. С ростом концентрации нитрата натрия количество выделяющегося водорода значительно уменьшается, а количество восстановившегося аммиака закономерно возрастает.

Данные, характеризующие процесс восстановления нитрат-иона, представлены в таблице.

Таблица. Характеристика восстановления нитрат-иона при растворении алюминиевого сплава Д-16.

Содержание NO_3^- в растворе, г/ 100 см ³		Количество продуктов восстановления нитрат-иона, г/ 100 см ³		Отношение $\text{NH}_3 / \text{NO}_2^-$ в пересчете на NO_3^-
до травления	после травления	NH_3 в пересчете на NO_3^-	NO_2^- в пересчете на NO_3^-	
0,97	0,69	0,06	0,01	6,00
1,40	1,07	0,11	0,02	5,50
2,90	1,32	0,15	0,04	3,75
4,30	2,45	0,18	0,12	1,50
5,87	3,33	0,34	0,29	1,17

Таким образом, увеличение концентрации нитрата натрия в травильном растворе приводит к накоплению промежуточного продукта восстановления - нитрит-иона. Полноту восстановления NO_2^- -иона удобно проследить с помощью отношения количеств аммиака и нитрит-иона в пересчете на нитрат-ион (рис. 4). Представленные данные показывают, что

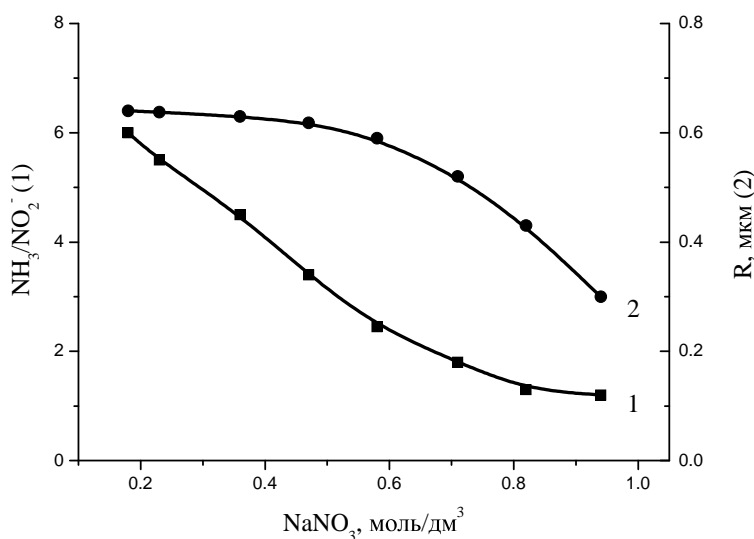


Рис.4. Зависимость полноты восстановления нитрат-иона (1) и качества обработки поверхности (2) от содержания нитрата натрия в травильном растворе.

при содержании в растворе добавки NaNO_3 , более 0,7 моль/ дм³ процесс восстановления азота до высшей степени окисления замедляется.

Исследование шероховатости поверхности образцов после травления проводили путем измерения радиуса выемок (R) на поверхности образцов. В растворах NaOH, содержащих более 0,47 моль/ дм³ NaNO_3 , радиус углублений заметно уменьшается, что свидетельствует об улучшении качества обработки поверхности.

На основании полученных результатов можно заключить, что при введении в основной состав щелочного травильного раствора добавки NaNO_3 в количестве 0,47 ÷ 0,59 моль/ дм³ происходит увеличение скорости съема металла в 1,2 раза, улучшение качества обработки поверхности, уменьшение количества выделяющегося водорода, что позволяет рекомендовать нитрат натрия в качестве добавки в травильный раствор для обработки алюминия и его сплавов.

Литература

1. Ларин В.И., Лукащук Т.С., Бакуменко О.М. Вісник Харківського національного ун-ту. Хімія. 2000. 477. С. 136-140.
2. Марченко З.И. Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1971. 502 с.
3. Молот Л.А. Аналитическая химия алюминия. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1971. 135 с.
4. Бабко А.К., Пятницкий И.В. Количественный анализ. М.: Высшая школа, 1968. 495 с.
5. Волынец В.Ф., Волынец М.П. Аналитическая химия азота. М.: Наука. 1977. 307 с.

Поступила в редакцию 1 ноября 2003 г.

Kharkov University Bulletin. 2003. №596. Chemical Series. Issue 10(33). T.S. Lukaschuk, V.I. Larin, O.M. Bakumenko, A.A. Guzhva. The influence of nitrate- and perchlorate-ions on the ionization kinetics of aluminium in NaOH solutions.

The influence of the anionic composition of electrolyte on the rate of dissolution of aluminium has been investigated. It has been established that the presence of both sodium nitrate and perchlorate in solution accelerates the dissolution of aluminium alloys. The volume of evolved hydrogen decreases considerably. The efficiency of nitrate- and perchlorate- ions depends on a ratio of concentration of investigated salts and duration of etching. The influence of the concentration of sodium nitrate on the etching of aluminium alloy D-16 and quality of processing of a surface has been investigated. It has been shown that the composition of alkaline etching solution $0,47 \div 0,59 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaNO}_3$ is optimum.