

УДК 621.794.42:546.56

ХИМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ α -ЛАТУНИ В ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ^o

© 2010 В. И. Ларин, Л. М. Егорова, Э. Б. Хоботова,
О. И. Юрченко, М. А. Добрян, Н. П. Титова¹

Методом вращающегося дискового электрода (ВДЭ) исследовано растворение сплава Л-62 в хлоридсодержащих растворах различного состава. Оптимизированы составы растворов, которые обеспечивают высокую скорость травления, равномерность процесса и высокую „емкость” по компонентам сплава.

Ключевые слова: латунь, травление, скорость, оптимизация состава раствора.

Анализ публикаций

Химическое растворение латуни широко применяется в ряде отраслей промышленности и имеет ряд преимуществ перед электрохимическим. Травление в меньшей степени энергоемко и агрессивно, а также протекает на уровне меньших скоростей процесса. При травлении легче контролировать скорость и равномерность процесса за счет варьирования состава раствора. Процесс электрохимического растворения латуни различного состава изучен достаточно глубоко. В литературе представлены работы, в основном относящиеся к научной школе И.К. Маршакова. Было показано [1, 2], что при растворении α -латуни в солянокислых растворах процесс контролируется стадией диффузии медной составляющей в объем раствора. Причем цинк растворяется с образованием двухвалентных ионов, а медь – одновалентных. 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 подбором условий растворения сплава. Встречаются и публикации, посвященные изучению химического растворения латуни [3-9]. 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. Подобные исследования могут быть полезны как для развития теоретических представлений об избирательной коррозии сплавов, так и для решения вопросов, возникающих при практическом использовании травильных растворов.

Цель и постановка работы

Разработка количественных критериев химического растворения α -латуни в хлоридсодержащих растворах, позволяющих подбирать состав раствора с заданными свойствами.

Экспериментальные методы исследования

Проведена серия экспериментов по растворению латуни Л-62 в растворах хлорида железа(III) различной концентрации с добавками ионов хлора, введенными в виде NH_4Cl и HCl . Растворение сплава изучали методом вращающегося дискового электрода (ВДЭ), при скорости вращения $\omega = 74 \text{ об}\cdot\text{с}^{-1}$. Диски изготавливались из латуни марки Л-62. Скорость растворения латуни определяли с помощью экспериментальных методов исследования гравиметрического и атомно-абсорбционного на спектрофотометре «Сатурн» при длине волны для цинка – 213,9 нм, для меди – 324,8 нм. Изменение поверхностных слоев латуни, а также модификацию структуры ее поверхности после травления изучали по методу электронно-зондового микроанализа (EP-

^o Материалы статьи были представлены на международной конференции "Современные проблемы физической химии и электрохимии растворов", Харьков - 2009.

¹ Научно-исследовательский институт химии при Харьковском национальном университете им. В.Н. Каразина

МА) на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390 LV с системой рентгеновского микроанализа INCA.

Исследование зависимости скорости растворения сплава Л-62 от концентрации компонентов раствора и выбор оптимальных условий высокоскоростного травления

В процессе подбора составов травильных растворов важным является выявление показателей наиболее оптимально отражающих скорость растворения латуни. Для создания раствора высокоскоростного травления латуни такими показателями могут быть значения скорости травления в различные периоды цикла травления; различия между максимальной (v_{max}), средней (v_{med}) и минимальной (v_{min}) скоростями травления латуни; крутизна нарастания скорости травления с повышением концентрации ионов окислителя или лиганда (ионов Cl^-), например, $\Delta v/\Delta \sum C_{Cl^-}$. Была проведена серия экспериментов по измерению скорости растворения латуни Л-62 в растворах хлорида железа(III) различной концентрации с добавками ионов хлора, введенными в виде различных соединений. Результаты эксперимента представлены в табл. 1. Согласно данным табл. 1 скорость травления тем выше, чем больше концентрация главного компонента травильного раствора $FeCl_3$, содержащего ион-окислитель Fe^{3+} . Однако высокая скорость растворения сплава достигается при столь больших концентрациях $FeCl_3$, что создание таких растворов будет экономически нецелесообразно.

Таблица 1. Зависимость скорости растворения латуни Л-62 от состава травильного раствора ($\omega=74$ об·с⁻¹; 20°C)

№	Состав раствора, моль/л	$\sum C_{Cl^-}$	Скорость, кг/м ² ·с	$\Delta v/\Delta \sum C_{Cl^-}$ по максимальным и минимальным значениям v	Ступенчатые значения $\Delta v/\Delta \sum C_{Cl^-}$
1	2	3	4	5	6
1	1.0 М FeCl₃	3.0	2.73	0.35	-
2	1.0 М FeCl ₃ + 0.5 М NH ₄ Cl	3.5	2.95		0.44
3	1.0 М FeCl ₃ + 0.75 М NH ₄ Cl	3.75	3.019		0.28
4	1.0 М FeCl ₃ + 1.0 М NH ₄ Cl	4.0	2.97		-0.20
5	1.0 М FeCl ₃ + 1.5 М NH ₄ Cl	4.5	3.33		0.72
6	1.0 М FeCl ₃ + 2.0 М NH ₄ Cl	5.0	3.43		0.46
7	1.0 М FeCl ₃ + 2.5 М NH ₄ Cl	5.5	3.5		0.14
8	1.0 М FeCl ₃ + 0.5 М HCl	3.5	2.84	0.22	0.22
9	1.0 М FeCl ₃ + 0.75 М HCl	3.75	3.03		0.76
10	1.0 М FeCl ₃ + 1.0 М HCl	4.0	3.074		0.18
11	1.0 М FeCl ₃ + 2.0 М HCl	5.0	3.17		0.10
12	1.0 М FeCl ₃ + 2.5 М HCl	5.5	3.23		0.12
13	1.5 М FeCl₃	4.5	3.67	0.67	-
14	1.5 М FeCl ₃ + 0.5 М NH ₄ Cl	5.0	3.9		0.46
15	1.5 М FeCl ₃ + 0.75 М NH ₄ Cl	5.25	4.23		1.32
16	1.5 М FeCl ₃ + 1.0 М NH ₄ Cl	5.2	4.34		0.88
17	1.5 М FeCl ₃ + 2.0 М NH ₄ Cl	6.5	4.32		-0.02
18	1.5 М FeCl ₃ + 2.5 М NH ₄ Cl	7.0	4.32		0
19	1.5 М FeCl ₃ + 0.5 М HCl	5.0	4.03	0.27	0.72
20	1.5 М FeCl ₃ + 0.75 М HCl	5.25	4.18		0.60
21	1.5 М FeCl ₃ + 1.0 М HCl	5.5	4.08		-0.40
22	1.5 М FeCl ₃ + 2.0 М HCl	6.5	4.2		0.11
23	1.5 М FeCl ₃ + 2.5 М HCl	7.0	4.34		0.28
24	2.0 М FeCl₃	6.0	4.69	0.19	-
25	2.0 М FeCl ₃ + 0.5 М NH ₄ Cl	6.5	4.87		0.36
26	2.0 М FeCl ₃ + 1.0 М NH ₄ Cl	7.0	4.88		0.02
27	2.0 М FeCl ₃ + 1.5 М NH ₄ Cl	7.5	4.809		-0.14

Достичь высокой скорости травления латуни также можно регулированием концентрации второго компонента, содержащего ионы хлора, образующие комплексы с ионами меди(II) и цинка. Сравнение скорости травления латуни в растворах с одинаковыми концентрациями

FeCl_3 и хлоридсодержащего компонента, введенного в виде хлорида аммония или соляной кислоты, показало, что разница в значениях скорости травления лежит в пределах ошибки измерения (табл. 1, растворы 2 и 8; 3 и 9; 4 и 10; 16 и 21). Таким образом, нецелесообразно использование в качестве хлоридсодержащей добавки соляной кислоты ($\rho = 1,17 \text{ г/см}^3$). Как основную добавку можно рассматривать хлорид аммония и регистрировать максимальное значение скорости растворения латуни при определенной концентрации ионов хлора.

Показатель $\Delta v / \Delta \sum C_{\text{Cl}^-}$ (табл. 1, колонка 5) характеризует крутизну нарастания скорости травления латуни с увеличением концентрации ионов хлора. Его можно определить по максимальному и минимальному значениям скорости растворения латуни для представленных серий растворов. Согласно рассчитанным значениям $\Delta v / \Delta \sum C_{\text{Cl}^-}$ наиболее быстро скорость травления нарастает в серии растворов $1.5 \text{ М FeCl}_3 + n \text{ М NH}_4\text{Cl}$ с увеличением концентрации NH_4Cl . Однако при таком расчете показателя $\Delta v / \Delta \sum C_{\text{Cl}^-}$ невозможно определить преимущества той или иной серии растворов в определенном концентрационном интервале.

Величина отношения $\Delta v / \Delta \sum C_{\text{Cl}^-}$ изменяется с варьированием концентрации указанных ионов. Из данных таблицы 1 отчетливо видно ступенчатое изменение $\Delta v / \Delta \sum C_{\text{Cl}^-}$ в разных концентрационных интервалах ионов хлора (колонка 6). Медленнее всего скорость травления сплава возрастает при увеличении концентрации добавки NH_4Cl в концентрированном 2.0 М растворе FeCl_3 . На фоне первоначально высокой концентрации ионов хлора 6.0 М дополнительное внесение Cl^- -ионов не вызывает существенного повышения скорости травления сплава, а при концентрации добавки выше 1.5 М скорость растворения уменьшается. Быстрее всего скорость растворения латуни возрастает при увеличении концентрации NH_4Cl с 1.5 М до 2.0 М в растворе 1.0 М FeCl_3 и с 0.5 М до 1.0 М в растворе 1.5 М FeCl_3 . Однако в первой серии величина скорости растворения сплава мала, во второй серии она в среднем выше в 1.35 раз. Поэтому с позиций высокоскоростного травления сплава и устойчивого возрастания скорости растворения в области более низких концентраций ионов хлора целесообразно использовать серию растворов $1.5 \text{ М FeCl}_3 + n \text{ М NH}_4\text{Cl}$. Увеличение концентрации NH_4Cl выше 1.0 М вряд ли целесообразно, так как скорость травления латуни практически не изменяется, а расход реагентов возрастает.

Изучение стабильности процесса травления сплава Л-62 во времени

Для проверки стабильности процесса травления латуни во времени были сняты временные кривые изменения скорости растворения сплава Л-62. Вид кривых $v - \tau$ подобен таковым при травлении чистой меди [6]. Предпочтительно применение травильных растворов, для которых скорость растворения сплава в течение начального периода повышается или уменьшается не резко, а в середине цикла травления стабильна на промежуточном уровне (кривые 2, 3, рис. 1).

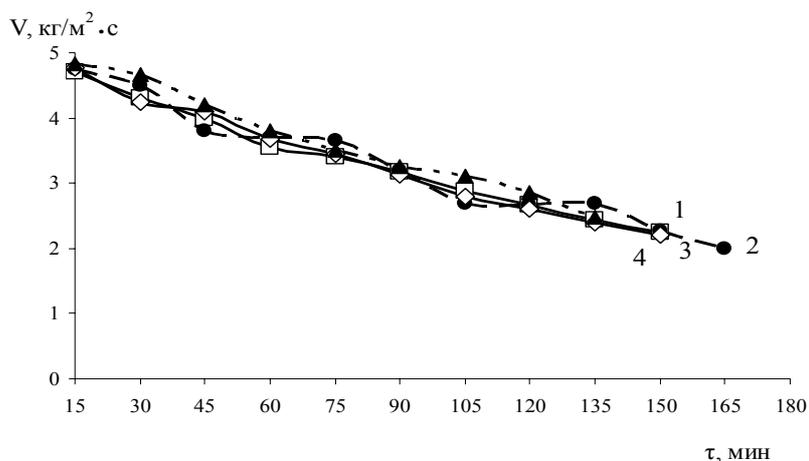


Рис. 1. Изменение скорости травления латуни Л-62 во времени в растворах состава, моль/л:

- 1 – $1.5 \text{ М FeCl}_3 + 0.5 \text{ М NH}_4\text{Cl}$;
- 2 – $1.5 \text{ М FeCl}_3 + 0.75 \text{ М NH}_4\text{Cl}$;
- 3 – $1.5 \text{ М FeCl}_3 + 1.0 \text{ М NH}_4\text{Cl}$;
- 4 – $1.5 \text{ М FeCl}_3 + 2.0 \text{ М NH}_4\text{Cl}$;

При необходимости достижения высокой «емкости» раствора по ионам металлов учитывают максимальную концентрацию ионов меди и цинка в растворе до начала выпадения в осадок соединений Cu и Zn переменного состава.

Подбор условий, обеспечивающих равномерность растворения компонентов латуни Л-62

Судить о равномерности растворения компонентов сплава при травлении можно с помощью нескольких показателей. В ходе эксперимента определялись концентрации металло-ионов латуни Л-62 в отработанных травильных растворах и содержание металлов в поверхностном слое латуни после травления (табл. 2 и 3). Растворение латуни проводили в одном и том же объеме раствора до появления взвешенной твердой фазы. Суммарная концентрация ионов меди и цинка в данный момент времени соответствовала «емкости» раствора по растворяемым компонентам. Концентрации металло-ионов в отработанных растворах, определенные атомно-абсорбционным методом, представлены в табл. 2.

Таблица 2. Результаты атомно - абсорбционного анализа отработанных травильных растворов (время травления латуни 20 мин; 20°C)

Состав раствора, моль/л	Концентрации ионов, моль/л	
	Cu ²⁺	Zn ²⁺
1.0 М FeCl ₃ + 2.0 М HCl	0.069	0.019
1.5 М FeCl ₃ +1.0 М NH ₄ Cl	0.087	0.029

Методом рентгеновского микроанализа исследованы поверхностные слои латуни после травления, результаты приведены в табл. 3:

Таблица 3. Результаты микрорентгеновского анализа поверхности латуни Л-62 после травления в растворах различного состава

Элемент	Содержание элементов на поверхности латуни Л-62 после травления в растворах состава, моль/л					
	1.5 М FeCl ₃		1.0 М FeCl ₃ + 2.0 М HCl		1.5 М FeCl ₃ +1.0 М NH ₄ Cl	
	общее	общее	локальное	общее	локальное	
Cu	66.44	64.52	63.72	64.46	61.70	
Zn	27.74	34.41	35.03	32.17	34.57	
Cu/Zn	2.39	1.88	1.82	2.0	1.78	
O	4.92	0.95	1.10	3.21	3.51	
Cl	0.47	0.12	0.15	0.15	0.13	

После травления в поверхностном слое латуни изменилось соотношение компонентов сплава Cu/Zn по сравнению с их соотношением в первоначальном сплаве $61,63/37,94 = 1,62$. Обогащение медью поверхности свидетельствует о селективном растворении цинка. Аналогичные результаты получены для индивидуального раствора хлорида железа(III). Только в данном случае селективность процесса выражена еще сильнее. Таким образом, при травлении α -латуни в двухкомпонентных хлоридных растворах несколько снижается селективность по цинковому компоненту сплава по сравнению с однокомпонентным раствором FeCl₃. Фокусировка электронного пучка на местах с повышенным вытравливанием поверхности показала локальную интенсификацию растворения меди. Подтверждением этому является уменьшение отношения Cu/Zn по сравнению с его соответствующим значением для поверхности в целом. Таким образом, образование доменов связано с растворением обоих компонентов. Модификация поверхности протравленных образцов представлена на рис. 2.

Выбор составов травильных растворов должен обеспечивать достижение оптимальных значений нескольких параметров травления. Выбрана серия (1.5 М FeCl₃ + *n* М NH₄Cl), растворы которой в определенном концентрационном интервале хлоридсодержащей добавки обеспечивают равномерное, высокоскоростное и «высокоемкостное» травление. Оптимальный состав раствора, моль/л: 1.5 FeCl₃+1.0 NH₄Cl. По сравнению с раствором состава (моль/л) 1.5 FeCl₃+1.0

NH_4Cl оптимальность всех показателей у раствора состава $1.5 \text{ FeCl}_3 + 0.75 \text{ NH}_4\text{Cl}$ менее выражена.

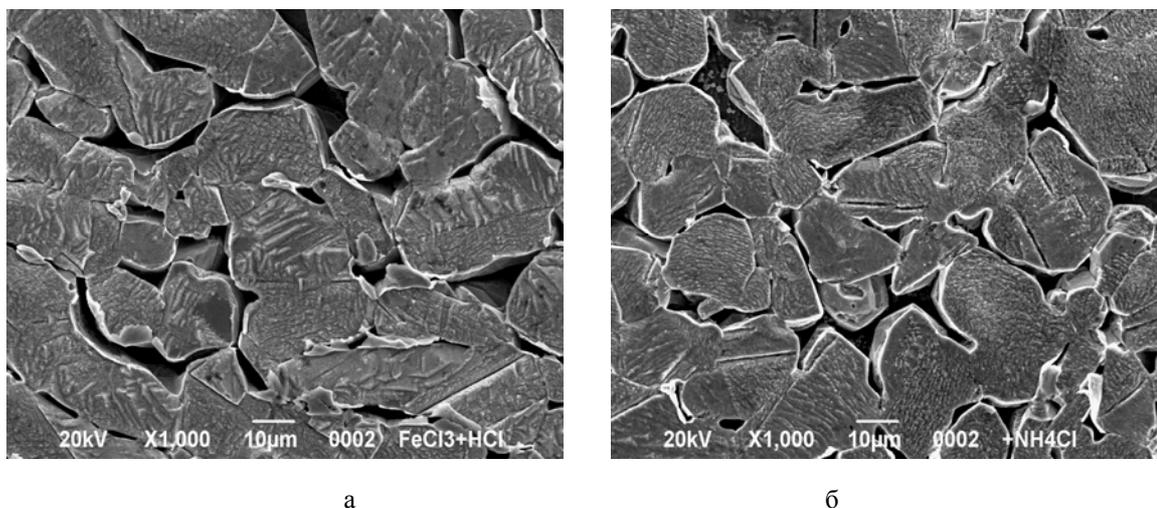


Рис. 2. Микрофотографии поверхности образцов латуни Л-62 после травления в растворах, моль/л: а – $1.0 \text{ FeCl}_3 + 2.0 \text{ HCl}$;
б – $1.5 \text{ FeCl}_3 + 1.0 \text{ NH}_4\text{Cl}$ при увеличении 1000

Таким образом, в ходе экспериментального исследования скорости травления латуни в хлоридсодержащих растворах различного состава, подобраны составы растворов высокоскоростного травления латуни и растворов, обеспечивающих высокую емкость по ионам меди и цинка.

Литература

1. Маршаков И.К., Вязовикина Н.В., Деревенских Л.В. Активность меди на поверхности растворяющейся α -латуни // Защита металлов.- 1979.- Т. 15, № 3.- С. 337-340.
2. Маршаков И.К., Большеч В.С., Потапова О.П. Характер анодного растворения сплавов Cu-Zn, Ag-Zn, Ag-Cd // Защита металлов.- 1973- Т. 9, № 1.-С. 3-9.
3. Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Добриян М.А., Даценко В.В. Электрохимическое поведение латуни Л-62 в растворах различного состава // Вісник Харк. нац. ун-ту. – 2002. - № 532. – С. 183 - 188.
4. Miller B., Bellavance M. Rotating ring-disc electrode studies of corrosion rates and partial currents: Cu and Cu30Zn in oxygenated chloride solutions // J. Electrochem. Soc. – 1972. – Vol. 119, № 11. – P. 1510 – 1517.
5. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов / И.К. Маршаков, А.В. Введенский, В.Ю. Кондрашин, Г.А. Бобков. – Воронеж: Изд-во ВГУ, 1988. – 208 с.
6. Каплан Л.А., Вдовенко И.Д., Лисогор А.И. Избирательное растворение α -латуни в растворах сульфаминовой кислоты // Укр. хим. журн. – 1992. – Т. 58, № 10. – С. 882 – 885.
7. Taylor A.H. The corrosion behavior of Cu and naval brass in 0,5 M NaCl solutions at ambient temperature // J. Electrochem. Soc. – 1971. – Vol. 118, № 6. – P. 854 – 859.
8. Хоботова Э.Б. Совершенствование процесса химического травления меди в производстве печатных плат // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1992. – Т. 1, № 1 – 2. – С. 64 – 69.
9. Хоботова Э.Б., Ларин В.И., Егорова Л.М., Даценко В.В., Добриян М.А. «Химическое растворение меди и ее сплавов в растворах различного состава и оптимизация технологических процессов травления металлов».-Х: ХНАДУ, 2008.-224с.

Поступила в редакцию 24 марта 2010 г.

В. І. Ларін, Л. М. Єгорова, Е. Б. Хоботова, О. І. Юрченко, М. О. Добріян, Н. П. Тітова. Хімічне розчинення α -латуні в хлоридних розчинах.

Методом дискового електроду, що обертається (ОДЕ) досліджено розчинення сплаву Л-62 у хлорвміщуючих розчинах різного складу. Оптимізовано склади розчинів, які забезпечують високу швидкість травлення, рівномірність процесу та високу „ємність” за компонентами сплаву.

Ключові слова: латунь, травлення, швидкість, оптимізація складу розчину.

V. Larin, L. Egorova, E. Khabotova, O. Yurchenko, M. Dobriyan, N. Titova. Chemical dissolution of Cu/Zn 62/28 brass in chloride solutions.

By means of rotating disk electrode (RDE) method the Cu/Zn 62/28 brass dissolution in chloride solutions of various compositions has been studied. The solution compositions, which provide high etching rate, evenness of the process and high alloy components capacity of solutions have been optimized.

Keywords: brass, etching, rate, optimization of solution composition.

Kharkov University Bulletin. 2010. № 895. Chemical Series. Issue 18(41).