

В.В.Даценко, Э.Б.Хоботова, В.И.Ларин, Л.М.Егорова**АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ α -ЛАТУНЕЙ**

Рассмотрен процесс анодного растворения сплава α -латуней в зависимости от состава и концентрации электролитов NaCl, NaClO₄, Na₂SO₄, NaNO₃. По интенсификации активного анодного окисления α -латуни анионы располагаются в ряд: SO₄²⁻ < Cl⁻ < ClO₄⁻ < NO₃⁻. Определены области пассивации и полной пассивации α -латуни в хлоридных и сульфатных растворах.

ВВЕДЕНИЕ. В настоящее время латуни являются технически важными сплавами в машиностроительной, электронной, авиационной и других отраслях промышленности. Сложности, возникающие при анодной обработке поверхности медно-цинковых сплавов, требуют детального изучения анодного поведения латуней в растворах электролитов различного состава. Поэтому латуни до настоящего времени остаются одними из центральных объектов коррозионно-электрохимических исследований. Изучение анодных процессов в системах сплав—поверхностная пленка—электролит требует особого внимания, так как правильная их трактовка позволяет обосновать выбор электролита и режима анодной обработки металлов.

Несмотря на большое количество теоретического материала по анодному растворению сплавов [1—11] остается много нерешенных вопросов. В частности, нет однозначной трактовки активного растворения сплавов, сопровождающегося изменением поверхностного слоя. Анодное окисление латуней в стационарных условиях лимитируется растворением медной компоненты [1—3], с чем связано селективное растворение цинка. Увеличение числа вакансий в поверхностных слоях латуней и искажение их кристаллической структуры приводит к росту активности медной составляющей и изменению электрохимических свойств латуней. При достижении стационарных условий процесса селективность уменьшается и растворение становится равномерным [5—7].

В литературе недостаточно представлены экспериментальные данные, характеризующие анодное растворение сплава Cu—Zn в водных растворах NaNO₃, NaClO₄, NaCl, и Na₂SO₄. При

исследовании пассивирующихся металлов и сплавов особенно важны поляризационные измерения, с помощью результатов которых можно трактовать механизмы процессов растворения металлов и сплавов, влияние различных факторов на их электрохимическое растворение. В связи с этим актуально изучение закономерностей и механизма анодного окисления системы Cu—Zn.

Цель работы — исследование закономерностей анодного окисления α -латуней в растворах различного состава, а также изучение влияния состава и концентрации электролитов NaCl, NaClO₄, Na₂SO₄ и NaNO₃ на анодные процессы на α -латунях.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Использованы латуни состава Cu₃₉Zn и Cu₃₈Zn и растворы электролитов NaCl, NaClO₄, Na₂SO₄, NaNO₃ различной концентрации. Составы образцов латуней определены методом электронно-зондового микроанализа. Элементные составы образцов следующие, %: для Cu₃₉Zn Cu — 60.954, Zn — 38.99; для Cu₃₈Zn Cu — 61.3, Zn — 37.97, Al — 0.24, Sn — 0.19. Согласно проведенному анализу образцы латуни полностью соответствуют марке α -латуни.

Анодное растворение латуней Cu₃₉Zn и Cu₃₈Zn в водных электролитах NaCl, NaClO₄, Na₂SO₄, NaNO₃ исследовано поляризационными методами с применением потенциостата ПИ-50-1.1 и программатора ПР-8. Параметры потенциодинамического режима следующие: интервал изменения потенциала $E = -0.2 \text{ — } +2.0 \text{ В}$; скорость развертки потенциала $S = 2 \cdot 10^{-2} \text{ В/с}$; температура электролита $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; электрод сравнения — хлорсеребряный, вспомогательный — платиновый. Значения потенциалов E электродов приведены относительно стандартного водородного

электрода. Точность поддержания потенциала $\pm 3 \cdot 10^{-3}$ В. Погрешность установления поляризующего тока составляет ± 2 %.

Параметры анодной ионизации сплавов Cu_{39}Zn и Cu_{38}Zn в растворах NaNO_3 , NaClO_4 , NaCl , Na_2SO_4 определены на основании анодных поляризационных кривых (рис. 1), полученных на стационарном электроде $\omega = 0$ об/с. Ха-

рактер растворения сплава α -латуни в электролитах NaNO_3 , NaClO_4 практически идентичен (рис. 1, *a, б*), но отличается от хлоридных и сульфатных растворов (рис. 1, *в, г*). В то же время наблюдается аналогия протекания растворения сплава в хлоридных и сульфатных растворах (рис. 1, *в, г*), а именно пассивация поверхности латуни. Активность растворения α -латуни в NaNO_3 ,

NaClO_4 (рис. 1, *a, б*) увеличивается с повышением плотности тока j во всем заданном интервале потенциалов ($E = 0-2.0$ В), а в электролитах NaCl , Na_2SO_4 зарегистрированы экстремумы j (рис. 1, *в* — кривые 1-5 и *г* — кривые 4-7).

Активное растворение латуни в растворах при $C_{\text{Cl}^-} = 0.5-2.0$ моль/л (рис. 1, *в*, кривые 1-5) наблюдается в интервале потенциалов $E = 0-0.8$ В, при более высоких E наступает пассивация поверхности α -латуни. В сульфатных растворах при концентрациях $C_{\text{SO}_4^{2-}} = 0.1-0.5$ моль/л (рис. 1, *г*, кривые 1-3) активное растворение наблюдается на протяжении исследуемого интервала потенциалов. В растворах при $C_{\text{SO}_4^{2-}} = 0.75-1.5$ моль/л (рис. 1, *г* — кривые 4-7) происходит активное растворение до $E = 0.8-1.3$ В, при дальнейшем повышении E наблюдаются максимумы плотности тока j , свидетельствующие о наступлении пассивации поверхности анода. Появление максимумов j на соответствующих кривых (рис. 1, *в, г*) вызвано образованием поверхностного пассивного слоя. Различие протекания растворения α -латуни в рассмотренных электролитах объясняется тем, что тенденция нитрат- и перхлорат-ионов к комплексообразованию незначительна и в объеме раствора устойчивые комплексы с катио-

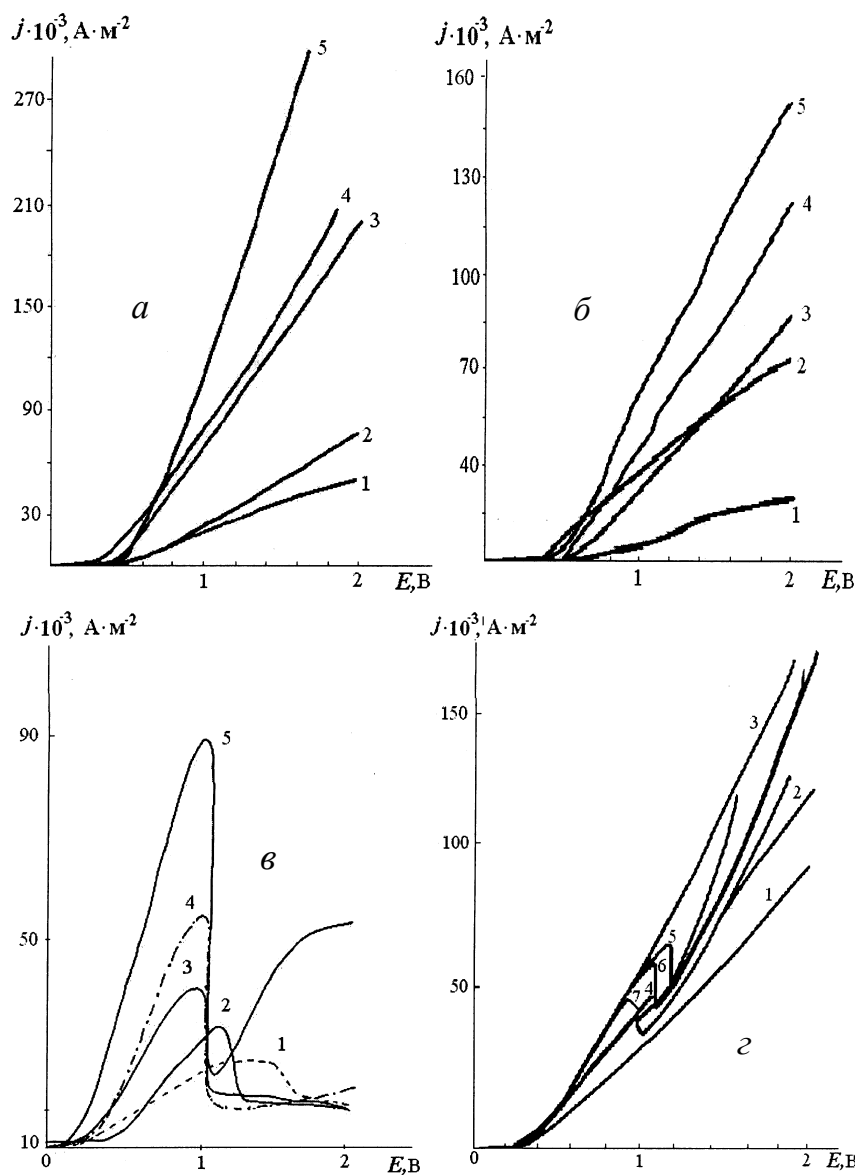


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые для сплава Cu_{39}Zn (*a, б, г*) и Cu_{38}Zn (*в*) в растворах NaNO_3 (*a*), NaClO_4 (*б*), NaCl (*в*), Na_2SO_4 (*г*). Концентрации, моль/л: *a-в*: 1 — 0.1; 2 — 0.25; 3 — 0.5; 4 — 1.0; 5 — 2.0; *г*: 1 — 0.1; 2 — 0.25; 3 — 0.5; 4 — 0.75; 5 — 1.0; 6 — 1.25; 7 — 1.5.

нами металлов не образуются. Вследствие активирующего действия ионов Cl_4^- и NO_3^- компоненты α -латуни в растворах NaClO_4 и NaNO_3 не переходят в пассивное состояние. При наличии же в растворе ионов Cl^- и SO_4^{2-} (при высоких концентрациях) способствует пассивации поверхности α -латуни.

В растворах NaCl , NaNO_3 и NaClO_4 (рис. 1, а–в) увеличение углов наклона j, E -кривых пропорционально росту концентрации анионов в растворе, что сопровождается возрастанием скорости растворения металлической фазы [6].

В сульфатных растворах (рис. 1, г) увеличение углов наклона j, E -кривых наблюдается только в растворах с концентрацией ионов SO_4^{2-} 0.1–0.5 моль/л (кривые 1–3), а при дальнейшем увеличении содержания аниона (кривые 5–7) угол наклона практически не меняется.

Более активное растворение латуни наблюдается в нитратных растворах (рис. 1, а), что подтверждают зависимости $\Delta j/\Delta E$ от концентрации электролита (рис. 2). Кривая 1 (рис. 2) имеет больший угол наклона участка активного растворения в области концентраций $C_{\text{NO}_3^-} = 0.25$ –0.5 моль/л и более высокие значения $\Delta j/\Delta E$ с ростом концентрации аниона по сравнению с кривыми 2–4 на этом же рисунке. На кривых 1, 3 (рис. 2) в области концентраций электролита 0.1–0.25 моль/л имеются участки с постоянным значением $\Delta j/\Delta E$, что свидетельствует о равномерном ускорении растворения сплава при отмеченных концентрациях аниона независимо от его природы.

В области концентраций, моль/л: $\text{NaNO}_3 \approx 0.25$ –0.5, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \approx$ до 0.5, $\text{NaCl} \approx 0.25$ –0.5, $\text{NaClO}_4 \approx$ до 0.25 скорость растворения α -латуни увеличивается. Однако с увеличением концентрации электролита ход кривых меняется. Возрастание скорости растворения латуни замедляется с ростом концентрации NaNO_3 и NaCl (рис. 2, кривые 1, 3). Такой же характер растворения наблюдается и в растворах NaClO_4 (кривая 2). После некоторого замедления процесса в области концентраций $C_{\text{ClO}_4^-} = 0.25$ –0.5 моль/л с ростом концентрации аниона ClO_4^- наблюдается дальнейшее повышение активности растворения. В растворах Na_2SO_4 (кривая 4) после интенсификации растворения латуни в области низких концентраций $C_{\text{SO}_4^{2-}} = 0.1$ –0.25 моль/л отмече-

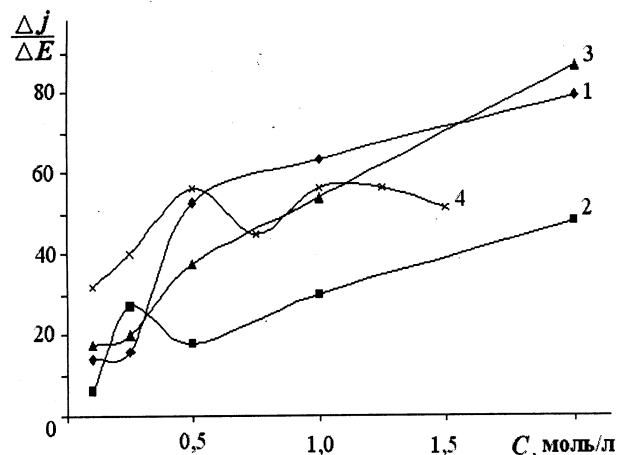


Рис. 2. Зависимости $\Delta j/\Delta E$ от концентрации электролита C при $E = +0.95$ В для растворов: 1 — NaNO_3 ; 2 — NaClO_4 ; 3 — NaCl ; 4 — Na_2SO_4 .

но замедление процесса с повышением $C_{\text{SO}_4^{2-}}$.

Увеличение скорости анодного процесса растворения α -латуни в растворах, содержащих ионы ClO_4^- , NO_3^- , Cl^- , по сравнению с протеканием аналогичного процесса в сульфатном электролите может быть обусловлено поведением медной составляющей латуни при ее растворении.

Таким образом, по увеличению активности растворения α -латуни анионы можно расположить в ряд: $\text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^- < \text{ClO}_4^- < \text{NO}_3^-$. Как видно из представленного ряда, наибольшую активность растворения латуни имеют нитрат-ионы, наименьшую — сульфат-ионы, являющиеся ингибитором коррозии не только для чистых металлов, но и для α -латуни.

Появление максимумов j на соответствующих поляризационных кривых в хлоридных и сульфатных растворах (рис. 1, в (кривые 1–5) и г (кривые 4–7)) вызвано образованием пассивного слоя на поверхности латуни при достаточном повышении потенциала. На анодных поляризационных кривых с разным содержанием хлорид- и сульфат-ионов наблюдается смещение потенциалов как начала, так и полной пассивации в положительную сторону. Пассивация поверхности сплава наблюдается при растворении латуни в хлоридных растворах всего исследованного концентрационного интервала (рис. 1, в, кривые 1–5). В сульфатных растворах (рис. 1, г) появление пассивации поверхности сплава происходит при $C_{\text{SO}_4^{2-}} \geq 0.75$ моль/л (кривые 5–7).

В пассивной области скорость растворения сплава в хлоридных (рис. 1, в, кривые 1–4) в отличие от сульфатных растворов практически не зависит от потенциала, что связано с увеличением количества пассивных соединений на поверхности сплава. Потенциал пассивации $E_{\text{п}}$, при котором начинается переход металла из активного состояния в пассивное, для хлоридных растворов находится в интервале 0.8–0.9 В (рис. 1, в, кривые 3–5), а для сульфатных (рис. 1, з, кривые 4–7) — 0.8–1.3 В.

Ход изменения зависимостей потенциалов пассивации $E_{\text{п}}$, полной пассивации $E_{\text{пп}}$ и токов пассивации $j_{\text{п}}$ и полной пассивации $j_{\text{пп}}$ α -латуни от C_{Cl^-} и $C_{\text{SO}_4^{2-}}$ изучен в определенных кон-

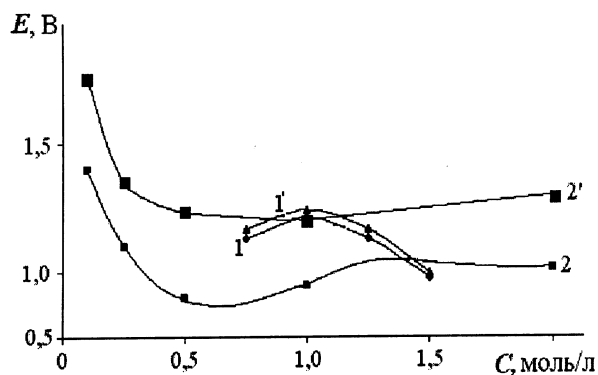


Рис. 3. Зависимости потенциалов пассивации $E_{\text{п}}$ (1,2) и полной пассивации $E_{\text{пп}}$ (1',2') α -латуни от концентрации электролитов, моль/л: 1, 1' — Na_2SO_4 ; 2, 2' — NaCl .

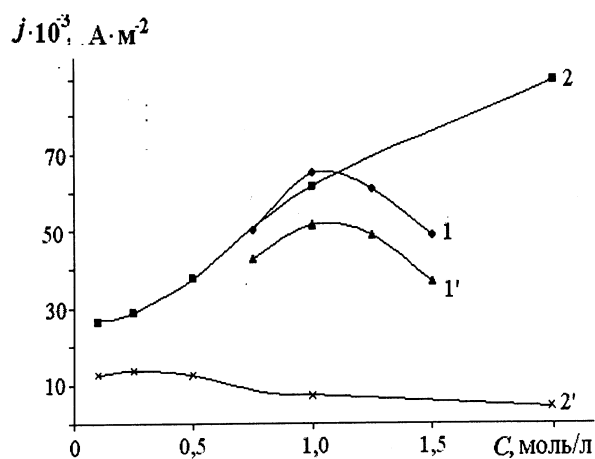


Рис. 4. Зависимости плотности тока пассивации $j_{\text{п}}$ (1,2) и полной пассивации $j_{\text{пп}}$ (1',2') α -латуни от концентрации электролитов, моль/л: 1, 1' — Na_2SO_4 ; 2, 2' — NaCl .

центрационных интервалах хлорид- и сульфат-ионов (рис. 3, 4). На представленных зависимостях наблюдаются некоторые различия в изменении $E_{\text{п}}$ и $E_{\text{пп}}$, $j_{\text{п}}$ и $j_{\text{пп}}$ от концентрации растворов NaCl и Na_2SO_4 . В сульфатных растворах изменения $E_{\text{п}}, C_{\text{SO}_4^{2-}}$ (рис. 3, кривая 1) и $E_{\text{пп}}, C_{\text{SO}_4^{2-}}$ -зависимостей (кривая 1'), а также $j_{\text{п}}, C_{\text{SO}_4^{2-}}$ (рис. 4, кривая 1) и $j_{\text{пп}}, C_{\text{SO}_4^{2-}}$ -зависимостей (кривая 1') во всем интервале концентраций электролитов подобны. С ростом $C_{\text{SO}_4^{2-}}$ до 1.0 моль/л происходит увеличение $j_{\text{п}}$ и $j_{\text{пп}}$, сопровождающееся сдвигом $E_{\text{п}}$ и $E_{\text{пп}}$ в анодную область. При дальнейшем увеличении $C_{\text{SO}_4^{2-}}$ и росте $j_{\text{п}}, j_{\text{пп}}$ потенциал смещается в катодную область. Выраженный максимум $E_{\text{пп}}, j_{\text{пп}}$ говорит о затруднении пассивации α -латуни.

Ход изменения зависимостей $E_{\text{п}}, E_{\text{пп}}$ и $j_{\text{п}}, j_{\text{пп}}$ от C_{Cl^-} при растворении α -латуни в растворах NaCl иной (рис. 3, 4). $E_{\text{п}}, C_{\text{Cl}^-}$ и $E_{\text{пп}}, C_{\text{Cl}^-}$ -зависимости (рис. 3, кривые 2,2') подобны между собой и представляют ниспадающие кривые, с ростом C_{Cl^-} происходит увеличение $j_{\text{п}}$, сопровождающееся сдвигом $E_{\text{п}}$ в катодную область. При дальнейшем увеличении C_{Cl^-} и росте $j_{\text{п}}$ потенциал незначительно смещается в анодную область с последующей стабилизацией значения. Величины $j_{\text{п}}$ и $j_{\text{пп}}$ при малых C_{Cl^-} близки, с увеличением C_{Cl^-} направленность их изменения меняется и становится различной: $j_{\text{п}}$ — повышается, а $j_{\text{пп}}$ — уменьшается (рис. 4, кривые 2,2'). Причем разрыв между их значениями с ростом C_{Cl^-} увеличивается. Отсутствие выраженных максимумов $E_{\text{пп}}, j_{\text{пп}}$, а также снижение значений $j_{\text{пп}}$ с увеличением C_{Cl^-} позволяет судить о значительной пассивации латуни.

Наступление пассивации при меньших $E_{\text{п}}$ и более широкий интервал пассивации в области высоких концентраций Cl^- (рис. 1, в, кривые 1–3) можно объяснить параллельно протекающей реакцией химического растворения сплава [9]. Однако интервал пассивации в области высоких концентраций Cl^- (кривая 5) и SO_4^{2-} (рис. 1, з, кривые 4–7) короткий, пассивное состояние сплава частично или полностью нарушается введением в раствор анионов [10]. Процесс нарушения пассивности вблизи потенциала полной пассивации $E_{\text{пп}}$ авторы [11] связывают с возникновением в дефектных местах пассивного слоя очагов быстрого растворения, которые затем превраща-

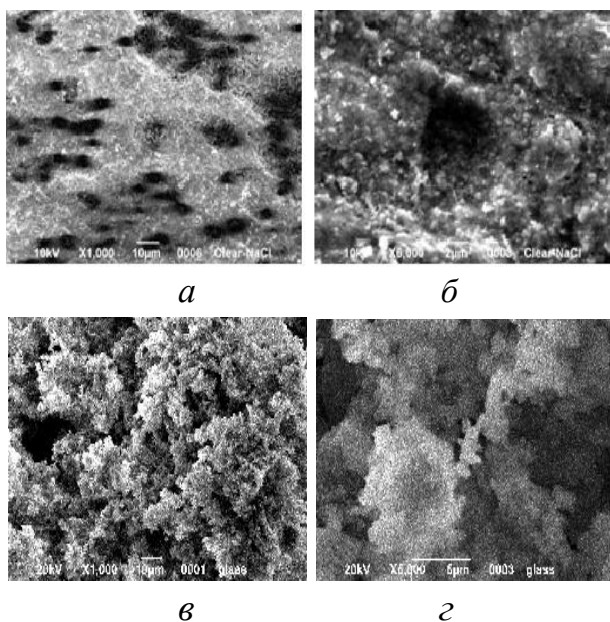


Рис. 5. Поверхность α -латуни после анодной ионизации в растворах 0.5 М NaCl (а, б) и 1.5 М Na_2SO_4 (в, з). Увеличение: а, в — в 1000; б — в 6000; з — в 5000 раз.

ются в питтинги. Решающее значение при возникновении питтингов имеет конкуренция между пассивным действием воды и активирующим действием анионов.

Для определения природы пассивных соединений получены поверхностные слои на α -латуни при ее анодной поляризации в потенциостатическом режиме в хлоридных и сульфатных электролитах. Выбор концентрации раствора, в которых поляризовали α -латунь, обусловлен наименьшим значением $j_{\text{п}}$ по анодной ветви поляризационных кривых (рис. 1, в, з). С помощью рентгенофазового анализа определена природа поверхностных фаз: в растворе NaCl — CuOHCl ; в растворе Na_2SO_4 основными фазами являются тенардит Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, кронкит $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$. 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 [9]. Данные электронно-зондового микроанализа поверхности латунного электрода (рис. 5) после травления в хлоридных растворах свидетельствуют о достаточно высокой полноте покрытия поверхности латуни пассивным слоем, с одновременным умень-

шением рыхлости и пористости поверхностных слоев (рис. 5, а, б). Поверхностный слой после травления в сульфатном растворе имеет рыхлую, пористую структуру с множественными пустотами, состоит из отдельных конгломератов (рис. 5, в, з).

ВЫВОДЫ. Показано изменение характера протекания анодного растворения сплава в зависимости от состава и концентрации электролита. Скорость анодного растворения α -латуни увеличивается во всей концентрационной области электролитов NaNO_3 и NaClO_4 в отличие от электролитов NaCl и Na_2SO_4 , в которых наблюдается поверхностная пассивация сплавов. По интенсификации активного анодного окисления α -латуни анионы расположены в ряд: $\text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^- < \text{ClO}_4^- < \text{NO}_3^-$, подтверждающий ингибирующее действие сульфат-ионов не только для чистых металлов, но и для α -латуней.

Установлены значения потенциалов пассивации, при которых начинается переход металла из активного состояния в пассивное, при анодном растворении α -латуни в электролитах различной природы. В хлоридных растворах с увеличением Cl^- наблюдается значительная пассивация латуни, для сульфатных растворов с ростом SO_4^{2-} происходит затруднение пассивации. Определена природа поверхностных фаз: в растворе NaCl — CuOHCl ; в растворе Na_2SO_4 основными фазами являются тенардит Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, кронкит $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$. В хлоридных растворах отмечается достаточно высокая полнота покрытия поверхности латуни пассивным слоем, с одновременным уменьшением рыхлости и пористости поверхностных слоев; для пассивного слоя, формирующегося в сульфатном растворе, характерно наличие множества пустот.

РЕЗЮМЕ. Розглянуто процес анодного розчинення сплаву α -латуней залежно від складу та концентрації електролітів NaCl, NaClO_4 , Na_2SO_4 , NaNO_3 . За інтенсифікацією активного анодного окиснення α -латуні аніони розташовуються в ряд: $\text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^- < \text{ClO}_4^- < \text{NO}_3^-$. Визначено області пасивації і повної пасивації α -латуні в хлоридних і сульфатних розчинах.

SUMMARY. The process of α -brass alloy anodic dissolution depending on the composition and concentration of NaCl, NaClO_4 , Na_2SO_4 , NaNO_3 electrolytes was

considered. The number of anions intensification of α -brass active anodic oxidation $\text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^- < \text{ClO}_4^- < \text{NO}_3^-$ was substantiated. The areas of passivation and complete passivation of α -brass in chloride and sulfate solutions were determined.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зарцын И.Д., Боков Г.А., Маришаков И.К. // Защита металлов. -1993. -**29**, № 3. -С. 368—374.
2. Кондрашин В.Ю., Боков Г.А., Маришаков И.К. // Там же. -1994. -**30**, № 3. -С. 229—233.
3. Попов Ю.А., Мухаммед С., Саха С. // Там же. -2000. -**36**, № 2. -С. 181—189.
4. Ismail K.M., El-Egamy S.S., Abdelfatah M. // J. Appl. Electrochem. -2001. -**31**, № 6. -Р. 663—670.
5. Введенский А.В. // Тез. докл. 3-й международ. shk.-семинара "Современные методы исследования и предупреждения коррозионных разрушений". -Ижевск, 2001. -С. 55—59.
6. Florianovich G.M., Lazorenko-Manevich R.M. // Electrochim. Acta. -1997. -**42**, № 5. -Р. 879—885.
7. Колотыркин Я.М., Попов Ю.А., Алексеев Ю.В. // Электрохимия. -1973. -**9**, № 5. -С. 624—629.
8. Diard J.-P., Le Canut J.-M., Le Gorrec B., Montella C. // Electrochim. Acta. -1998. -**43**, № 16. -Р. 2469—2483.
9. Хоботова Э.Б., Глушко В.И. // Электрохимия. -1994. -**30**, № 5. -С. 616—624.
10. Зайцев И.Д., Асеев Г.Г. Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных растворов неорганических веществ. Справочное изд. -М.: Химия, 1988.
11. Фрейман Л.И., Макаров В.А., Брыксин И.Е. Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите. -Л.: Химия, 1972.

Харьковский национальный
автомобильно-дорожный университет

Поступила 27.11.2013