

3. Посторонко А.И. Исследование слеживаемости поташа в присутствии поверхностно-активных веществ // Наукові праці ДонНТУ. Серія «Хімія і хімічна технологія», 2007. — Вип. 119. — С. 158–162.

4. Блинова Н.П., Матусевич Л.Н., Постников В.А., Влияние поверхностно-активных примесей на устойчивость пересыщенных растворов и размер получаемых кристаллов // Журнал прикл. химия, 1972. — № 2. С. 169–175.

5. Гольдин Г.С., Авербах К.О., Безбородов Б.В. Исследование влияния поверхностно-активных веществ на процесс образования новой твердой фазы в водном насыщенном растворе хлористого аммония // Коллоидный журнал, 1070. — № 5. С. 684–687.

6. Панов В.И., Новиков А.Н., Присяжнюк В.А. Скорость роста и растворения кристаллов в присутствии ПАВ // Промышленная кристаллизация, 1969. — Т. XX. — С. 93–11.

© Посторонко А.И., 2010

Поступила в редакцию 21.05.2008 г.

УДК 621.794.42:546.56

Хоботова Э.Б., Егорова Л.М., *Ларин В.И., *Юрченко О.И., *Титова Н.П., *Добряня М.А. (Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет, *Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина)

ПРИНЦИПЫ ВЫБОРА СОСТАВОВ ТРАВИЛЬНЫХ РАСТВОРОВ ДЛЯ α -ЛАТУНИ

Разработаны принципы подбора составов травильных растворов для α -латуни, обладающих заданными свойствами. Правильность выбора количественных критериев процесса травления рассмотрена на примере травильных растворов с компонентами $FeCl_3$ и NH_4Cl .

Ключевые слова: латунь, травление, состав раствора, скорость травления, селективность растворения.

Размерное травление α -латуней находит широкое применение в ряде отраслей промышленности. Химическое растворение (травление) латуней имеет ряд преимуществ перед электрохимическим. Оно менее энергоемко и менее агрессивно, протекает на уровне меньших скоростей процесса. При травлении легче контролировать скорость и равномерность процесса за счет варьирования состава раствора. Однако закономерности травления латуней практически не изучены. В литературе встречаются отдельные публикации, посвященные данным вопросам [1–5]. Вместе с тем 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. Корректировка концентраций компонентов растворов известного состава и создание новых травильных растворов могут быть направлены на повышение эффективности процесса растворения медно-цинковых сплавов, либо на усиление у травильных растворов определенных свойств [6]. Основными требованиями, предъявляемыми к травильным растворам, являются: наличие высокой скорости травления, точность формирования изображения, большая емкость по компонентам сплавов, простота регенерации и невысокая стоимость.

Для углубления знаний по химическому растворению латуней можно использовать результаты работ по их электрохимическому растворению,

особенно, если они касаются области стационарного потенциала или невысоких анодных поляризации. При коррозионных и анодных процессах на сплавах каждый из компонентов проявляет свои собственные электрохимические свойства. В литературе широко представлены работы, посвященные анодному растворению латуни различного состава. С использованием электрохимических, γ -спектрометрических и физических методов в работах [7–13] показано, что возможно как селективное растворение Zn с обогащением поверхностного слоя медью, так и равномерное растворение обоих компонентов. В некоторых случаях равномерное растворение сопровождается последующим восстановлением меди на поверхности латуни (псевдоселективное растворение). Анодное растворение латуни обычно отличается от коррозионного отсутствием псевдоселективного растворения. Повышенные значения коэффициента селективности Zn (Z_{Zn}) и более ранний переход от селективного растворения к равномерному наблюдаются с ростом плотности тока j . Z_{Zn} снижается во времени и при перемешивании раствора.

В результате селективной коррозии происходит обесцинкование как однофазных, так и двухфазных латуней, за исключением латуни 90, причем тем сильнее, чем выше содержание Zn. Хлоридные растворы способны вызвать селективное растворение почти любых латуней, включая и латуни, содержащие Al, и алюминиевые бронзы [14]. Анодное растворение цинка в хлоридных растворах контролируется электрохимической стадией реакции [15]. Для латуней с низким содержанием Zn суммарный анодный процесс контролируется растворением Cu [15].

Равномерному растворению способствуют сдвиг потенциала в анодную область и наличие в коррозионной среде окислителя. Анодное растворение α -латуней в различных электролитах (хлоридных, сульфатных, аммиачных) в стационарных условиях протекает равномерно. Однако вид аниона и pH среды оказывает определенное влияние на ионизацию компонентов α -латуней [16, 17]. Соотношение Cu^+/Cu^{2+} зависит от pH раствора: при малых pH доля ионов Cu^+ мала, в щелочных растворах эта величина возрастает.

Целью работы являлся выбор количественных критериев химического растворения α -латуни Л-62 в хлоридсодержащих растворах, позволяющих подбирать состав раствора с заданными свойствами.

Скорость растворения латуни определяли с помощью экспериментальных методов исследования гравиметрического и атомно-абсорбционного. Гравиметрический метод основывался на использовании вращающегося дискового электрода (ВДЭ), изготовленного из латуни марки Л-62. Скорость вращения $\omega = 74 \text{ об}\cdot\text{с}^{-1}$. Выбор экспериментальных условий: большая скорость вращения латунного электрода и высокие концентрации ионов хлора и Fe^{3+} в растворах предупреждали псевдоселективное растворение сплава, то есть обратное осаждение меди [18]. Одновременно при высокой скорости вращений ВДЭ снимаются диффузионные ограничения по отводу продуктов растворения медной составляющей в объем раствора [19, 20].

Концентрации ионов Cu(II) и Zn(II) определяли атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре «Сатурн» при длине волны для цинка — 213,9 нм, для меди — 324,8 нм. Элементный состав латуни определяли методом электронно-зондового микроанализа (EPMA) на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390 LV с системой рентгеновского микроанализа INCA. Точный состав сплава Л-62, % мас.: Cu — 61,63; Zn — 37,94; Al — 0,24; Si — 0,19.

Травление медных сплавов может преследовать различные цели: поддержание высокой скорости процесса, равномерность травления во

времени, большая емкость раствора по металло-ионам — компонентам сплава, равномерность растворения компонентов сплава. В зависимости от этого необходимо подбирать состав травильного раствора. Качественное и эффективное растворение достигается в том случае, когда травильный раствор одновременно обладает несколькими оптимальными характеристиками.

Подбор составов растворов травления может опираться на различные количественные показатели процесса растворения сплава. Важным является выявление показателей, наиболее оптимально отражающих требуемую характеристику процесса растворения латуни. Если конечной задачей является создание раствора высокоскоростного травления латуни, то 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^-), то есть $\Delta v / \Delta \sum C_{Cl^-}$. При необходимости обеспечения высокой «емкости» раствора по ионам металлов целесообразно учитывать емкость раствора, то есть максимальную концентрацию ионов меди и цинка в растворе до начала выпадения в осадок соединений Cu и Zn переменного состава. Равномерность растворения компонентов сплава оценивается по значениям коэффициентов селективности (Z) меди и цинка. Z_{Zn} рассчитывают по формуле

$$Z_{Zn} = \frac{(Zn/Cu)_{\text{раствор}}}{(Zn/Cu)_{\text{сплав}}}, \quad (1)$$

где отношение концентраций $(Zn/Cu)_{\text{раствор}}$ определялось методом атомно-абсорбционной спектроскопии, а $(Zn/Cu)_{\text{сплав}}$ равен отношению содержания компонентов в сплаве. Аналогично рассчитывали Z_{Cu} .

Результаты серии экспериментов по измерению скорости растворения латуни Л-62 в растворах хлорида железа(III) различной концентрации с добавками ионов хлора, введенными в виде NH_4Cl и HCl представлены в таблице 1. Согласно полученным результатам можно подобрать составы травильных растворов с высокой скоростью травления сплава. Скорость травления латуни увеличивается при возрастании концентрации $FeCl_3$, что объясняется увеличением концентрации окислителя — ионов железа(III) и свободных ионов хлора, образующих комплексы с переходящими в раствор металло-ионами. При увеличении суммарной концентрации ионов хлора скорость растворения латуни первоначально возрастает, затем либо стабилизируется на определенной величине, либо уменьшается. Достичь высокой скорости травления латуни можно двумя способами: увеличением концентрации $FeCl_3$ или варьированием концентрации хлоридной добавки. В первом случае скорость травления становится высокой при столь больших концентрациях хлорида железа(III), что такой прием экономически нецелесообразен. Поэтому чаще всего вводят дополнительные хлоридсодержащие добавки. Каждая из изученных добавок NH_4Cl и HCl имеет свои особенности.

Показатель $\Delta v / \Delta \sum C_{Cl^-}$ (табл. 1, колонка 5) характеризует крутизну нарастания скорости травления латуни с увеличением концентрации ионов хлора. Согласно значениям $\Delta v / \Delta \sum C_{Cl^-}$ наиболее быстро скорость травления нарастает в серии растворов $1,5 \text{ M } FeCl_3 + n \text{ M } NH_4Cl$ с увеличением концентрации NH_4Cl . Однако такой расчет показателя $\Delta v / \Delta \sum C_{Cl^-}$ не определяет преимуществ растворов в определенном концентрационном интервале ионов хлора.

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 травления v , кг/м ² ·с	$\Delta v/\Delta \sum C_{Cl^-}$ по v_{max} и v_{min}	Ступенчатые значения $\Delta v/\Delta \sum C_{Cl^-}$
1	1,0 М FeCl ₃	3,00	2,730	0,35	-
2	1,0 М FeCl ₃ + 0,5 М NH ₄ Cl	3,50	2,950		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	4,00	2,970		-0,20
5	1,0 М FeCl ₃ + 1,5 М NH ₄ Cl	4,50	3,330		0,72
6	1,0 М FeCl ₃ + 2,0 М NH ₄ Cl	5,00	3,430		0,46
7	1,0 М FeCl ₃ + 2,5 М NH ₄ Cl	5,50	3,500		0,14
8	1,0 М FeCl ₃ + 0,5 М HCl	3,50	2,840	0,22	0,22
9	1,0 М FeCl ₃ + 0,75 М HCl	3,75	3,030		0,76
10	1,0 М FeCl ₃ + 1,0 М HCl	4,00	3,074		0,18
11	1,0 М FeCl ₃ + 2,0 М HCl	5,00	3,170		0,10
12	1,0 М FeCl ₃ + 2,5 М HCl	5,50	3,230		0,12
13	1,5 М FeCl ₃	4,50	3,670	0,67	-
14	1,5 М FeCl ₃ + 0,5 М NH ₄ Cl	5,00	3,900		0,46
15	1,5 М FeCl ₃ + 0,75 М NH ₄ Cl	5,25	4,230		1,32
16	1,5 М FeCl ₃ + 1,0 М NH ₄ Cl	5,20	4,340		0,88
17	1,5 М FeCl ₃ + 2,0 М NH ₄ Cl	6,50	4,320		-0,02
18	1,5 М FeCl ₃ + 2,5 М NH ₄ Cl	7,00	4,320		0
19	1,5 М FeCl ₃ + 0,5 М HCl	5,00	4,030	0,27	0,72
20	1,5 М FeCl ₃ + 0,75 М HCl	5,25	4,180		0,60
21	1,5 М FeCl ₃ + 1,0 М HCl	5,50	4,080		-0,40
22	1,5 М FeCl ₃ + 2,0 М HCl	6,50	4,200		0,11
23	1,5 М FeCl ₃ + 2,5 М HCl	7,00	4,340		0,28
24	2,0 М FeCl ₃	6,00	4,690	0,19	-
25	2,0 М FeCl ₃ + 0,5 М NH ₄ Cl	6,50	4,870		0,36
26	2,0 М FeCl ₃ + 1,0 М NH ₄ Cl	7,00	4,880		0,02
27	2,0 М FeCl ₃ + 1,5 М NH ₄ Cl	7,50	4,809		-0,14

Из данных таблицы 1 отчетливо видно ступенчатое изменение $\Delta v/\Delta \sum C_{Cl^-}$ в разных концентрационных интервалах ионов Cl⁻ (колонка б). Быстрее всего скорость растворения латуни возрастает при увеличении концентрации NH₄Cl в интервалах:

1,5 М–2,0 М в растворе 1,0 М FeCl₃;

0,5 М–1,0 М в растворе 1,5 М FeCl₃.

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 М FeCl₃ + *n* М NH₄Cl. Увеличение концентрации NH₄Cl выше 1,0 М вряд ли целесообразно, так как скорость травления латуни практически не изменяется, а расход реагентов возрастает.

Сравнение скорости травления латуни в растворах с одинаковыми концентрациями FeCl₃ и хлоридсодержащего компонента, введенного в виде различных соединений, показало, что разница в значениях скорости травления лежит в пределах ошибки измерения (таблица 1, растворы 2 и 8; 3 и 9; 4 и 10; 16 и 21). Таким образом, нецелесообразно использование в качестве хлоридсодержащей добавки летучей соляной кислоты. Как основную добавку для создания высокоскоростных травильных растворов можно рассматривать хлорид аммония NH₄Cl. Однако данные результаты касаются скорости травления латуни только в первоначальный момент времени. По мере

растворения компонентов сплава изменяется состав травильного раствора и, соответственно, скорость растворения компонентов сплава. С целью подбора состава раствора длительного высокоскоростного травления актуальна проверка стабильности процесса травления латуни во времени. Растворение латуни проводили в одном и том же объеме раствора до появления взвешенной твердой фазы. В таблице 2 представлены основные показатели скорости травления за цикл: максимальная, минимальная и средняя во времени скорость травления сплава, разницы между значениями скорости травления латуни за цикл травления.

Таблица 2. Количественные характеристики скорости цикла травления латуни Л-62

№	Состав раствора, моль/л	Скорость травления латуни v , кг/м ² ·с			Разница между значениями скорости травления латуни		
		V_{max}	V_{min}	V_{med}	$V_{max} - V_{min}$	$V_{max} - V_{med}$	$V_{med} - V_{min}$
1,0 M FeCl ₃ + n M NH ₄ Cl							
1	1,0 M FeCl ₃ + 0,5 M NH ₄ Cl	2,55	1,10	1,85	1,45	0,70	0,75
2	1,0 M FeCl ₃ + 0,75 M NH ₄ Cl	3,03	0,97	2,05	2,06	0,98	1,08
3	1,0 M FeCl ₃ + 1,0 M NH ₄ Cl	3,30	1,40	2,3	1,90	1,00	0,90
4	1,0 M FeCl ₃ + 1,5 M NH ₄ Cl	3,90	1,85	2,62	2,05	1,28	0,77
5	1,0 M FeCl ₃ + 2,0 M NH ₄ Cl	3,60	1,80	2,64	1,80	0,96	0,84
1,0 M FeCl ₃ + n M HCl							
6	1,0 M FeCl ₃ + 0,5 M HCl	3,40	1,34	2,38	2,06	1,02	1,04
7	1,0 M FeCl ₃ + 0,75 M HCl	3,80	1,60	2,74	2,20	1,06	1,14
8	1,0 M FeCl ₃ + 1,0 M HCl	3,60	1,60	2,62	2,00	0,98	1,02
9	1,0 M FeCl ₃ + 1,5 M HCl	3,50	1,60	2,59	1,90	0,91	0,99
10	1,0 M FeCl ₃ + 2,0 M HCl	3,66	2,00	2,76	1,66	0,90	0,76
1,5 M FeCl ₃ + n M NH ₄ Cl							
11	1,5 M FeCl ₃ + 0,5 M NH ₄ Cl	4,70	2,25	3,34	2,45	1,36	1,14
12	1,5 M FeCl ₃ + 0,75 M NH ₄ Cl	4,74	2,00	3,22	2,74	1,52	1,22
13	1,5 M FeCl ₃ + 1,0 M NH ₄ Cl	5,22	0,47	3,21	4,75	2,01	2,74
14	1,5 M FeCl ₃ + 1,5 M NH ₄ Cl	4,82	0,996	3,43	3,82	1,39	2,43
15	1,5 M FeCl ₃ + 2,0 M NH ₄ Cl	4,84	2,47	3,63	2,37	1,21	1,16

Для растворов с добавкой NH₄Cl прослеживается корреляция: чем выше максимальное значение скорости травления, тем больше угол наклона кривых в координатах $v-t$, то есть тем быстрее уменьшается скорость травления во времени. В ранней работе [21] также было отмечено уменьшение скорости растворения латуни во времени в тем большей степени, чем выше скорость растворения сплава в первый момент после погружения в раствор хромовой кислоты. Нами рассматривался наклон прямолинейного участка кривой $v-t$ в середине цикла травления. Для травильных растворов, имеющих ступенчатый вид зависимости $v-t$, выделение одного прямолинейного участка не представляется возможным. Сказанное отнюдь не означает, что чем меньше скорость травления, тем травление более длительно и наоборот. Для некоторых растворов характерно достаточно резкое окончание травления с выпадением осадка малорастворимых соединений, несмотря на малое значение угла наклона кривой $v-t$. Для растворов с добавкой HCl корреляция между максимальным значением скорости и углом наклона кривых $v-t$ обратная.

Количественные характеристики травления для составов растворов, рекомендуемых как высокоскоростные, должны одновременно отличаться наиболее высокими различиями между значениями скоростей травления латуни ($V_{max} - V_{min}$), ($V_{max} - V_{med}$) и ($V_{med} - V_{min}$). Именно данные показатели, а не первоначальное значение скорости травления, оптимально характеризуют способность раствора к длительному высокоскоростному травлению сплава.

Предпочтительно практическое применение травильных растворов, для которых скорость растворения сплава в течение начального периода повышается или уменьшается не резко, а в середине цикла стабилизируется на промежуточном уровне, то есть зависимость $v-t$ характеризуется выше упомянутым ступенчатым характером. Этим требованиям удовлетворяют травильные растворы составов № 2, 7, 13 таблицы 2. Состав раствора №13 (1,5 М FeCl₃ + 1,0 М NH₄Cl) отвечает требованиям высокоскоростного травления по всем выше рассмотренным показателям.

С позиций экологической безопасности цикл травления должен обеспечивать минимальный сброс отработанных травильных растворов в промышленный сток. Если целью совершенствования процесса травления является увеличение его длительности, то предпочтительными в использовании будут растворы, обладающие наиболее высокой емкостью по растворяемым компонентам сплава. В таблице 3 приведены результаты по накоплению в растворе ионов меди и цинка за цикл травления латуни. Потеря массы ВДЭ в конце цикла соответствует максимальной концентрации ионов меди и цинка в травильном растворе C_{\max} , то есть его «емкости». Наиболее «емкими» по сериям растворов являются составы 2 (28,25 г/л); состава 6 (34,16 г/л); состава 11 (41,78 г/л).

Таблица 3. Максимальная суммарная концентрация ионов меди и цинка за цикл травления (нумерация составов травильных растворов соответствует таблице 2)

№ состава раствора	Длительность цикла травления до выпадения осадка, мин	Суммарная концентрация ионов меди и цинка, г/л
1	195	27,438
2	180	28,25
3	150	26,338
4	135	26,944
5	135	27,324
6	195	34,158
7	165	33,688
8	150	28,974
9	165	32,674
10	150	31,68
11	180	41,778
12	165	40,134
13	150	40,47
14	150	39,216
15	150	38,236

Для определения степени равномерности растворения сплава были рассчитаны коэффициенты селективности (Z) для меди и цинка. Их изменение с увеличением концентрации добавки хлорида, а также величина «емкости» (C_{\max}) растворов изученных серий и доли (n) ионов меди и цинка в отработанных травильных растворах представлены на рис. 1–6. Для растворов всех серий n_{Cu} больше, чем n_{Zn} (рис. 1, 3, 5), то есть «емкость» отработанных травильных растворов в основном «наполнена» ионами меди. Учитывая состав латуни Л-62, этот фактор свидетельствует в пользу равномерности растворения сплава, так как преобладание ионов цинка в растворе однозначно подтверждало бы обесцинкование латуни. С увеличением концентрации ионов Cl⁻ добавки в растворах (C_{Cl^-}) n_{Cu} и n_{Zn} изменяются разнонаправлено.

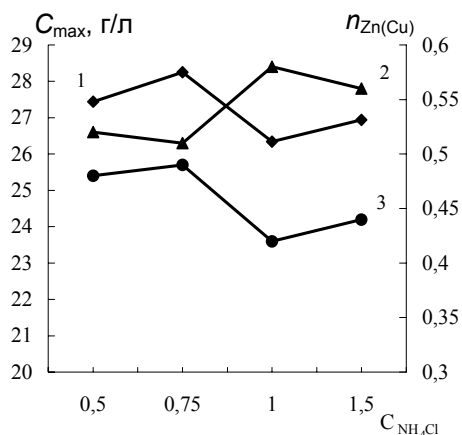


Рис. 1. Изменение количественных показателей отработанных травильных растворов серии 1,0 М FeCl₃ + n М NH₄Cl при увеличении концентрации NH₄Cl: 1 – суммарная максимальная концентрация ионов меди и цинка; 2 – доля ионов Cu; 3 — доля ионов Zn

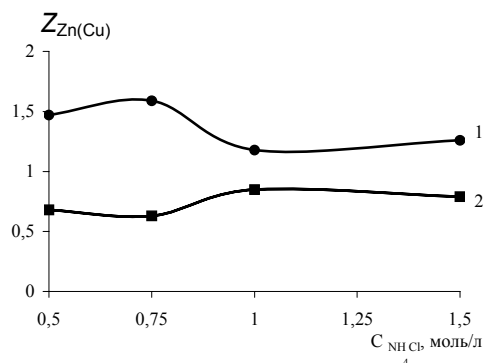


Рис. 2. Зависимость коэффициентов селективности растворения компонентов латуни Л-62 от концентрации добавки NH₄Cl в растворах серии 1,0 М FeCl₃ + n М NH₄Cl: 1 – Z_{Zn}; 2 – Z_{Cu}

Однако ход их изменения прямо коррелирует с изменением коэффициентов селективности растворения Z_{Cu} и Z_{Zn} (рис. 2, 4, 6).

Для растворов серий 1,0 М FeCl₃+nМ NH₄Cl и 1,0 М FeCl₃+nМ HCl прослеживается прямая корреляция между значениями C_{max} растворов, Z и n ионов цинка в отработанных растворах с ростом C_{Cl⁻}. Серия 1,5 М FeCl₃+nМ NH₄Cl отличается тем, что до C_{Cl⁻} = 1,0 М направление изменения «емкости» растворов совпадает с изменением Z_{Zn}, при C_{Cl⁻}>1,0 М изменение «емкости» растворов коррелирует с ходом Z_{Cu}.

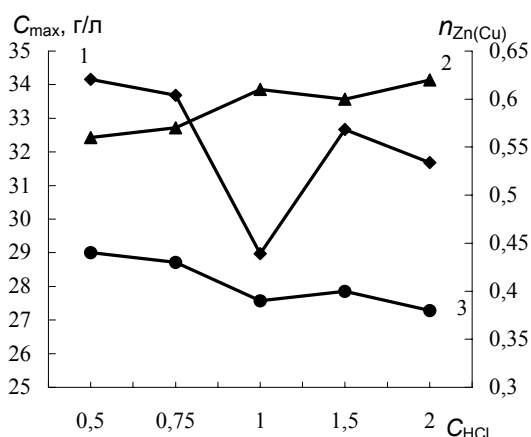


Рис. 3. Изменение количественных показателей отработанных травильных растворов серии 1,0 М FeCl₃ + n М HCl при увеличении концентрации NH₄Cl: 1 — суммарная максимальная концентрация ионов меди и цинка; 2 — доля ионов Cu; 3 — доля ионов Zn

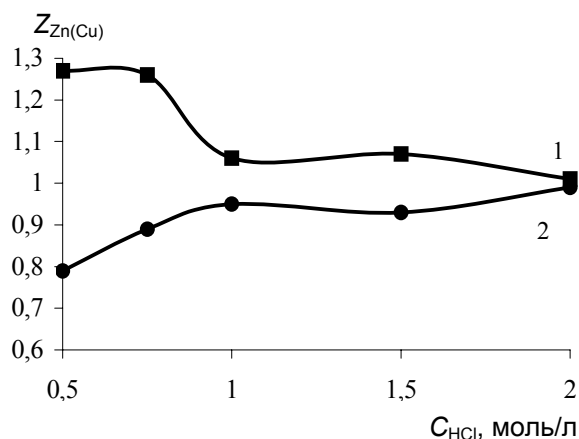


Рис. 4. Зависимость коэффициентов селективности растворения компонентов латуни Л-62 от концентрации добавки NH₄Cl в растворах серии 1,0 М FeCl₃ + n М HCl: 1 — Z_{Zn}; 2 — Z_{Cu}

Расчет коэффициентов селективности компонентов сплава позволяет выделить растворы, в которых протекает равномерное или близкое к таковому растворение α-латуни. Подобными растворами являются те, для которых наиболее близки значения Z_{Cu} и Z_{Zn} (рис. 2, 4, 6).

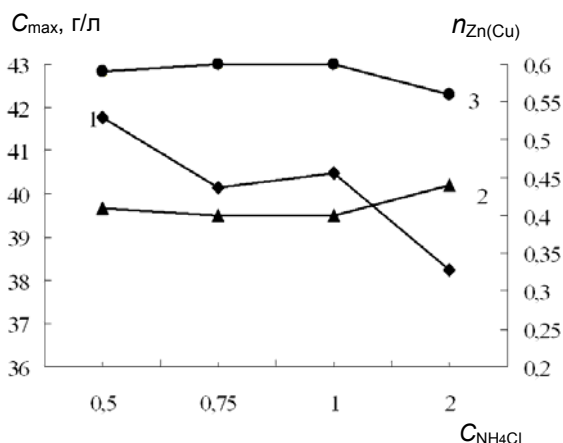


Рис. 5. Изменение количественных показателей отработанных травильных растворов серии 1,5 М FeCl₃ + n М NH₄Cl при увеличении концентрации NH₄Cl: 1 — суммарная максимальная концентрация ионов меди и цинка; 2 — доля ионов Zn; 3 - доля ионов Cu

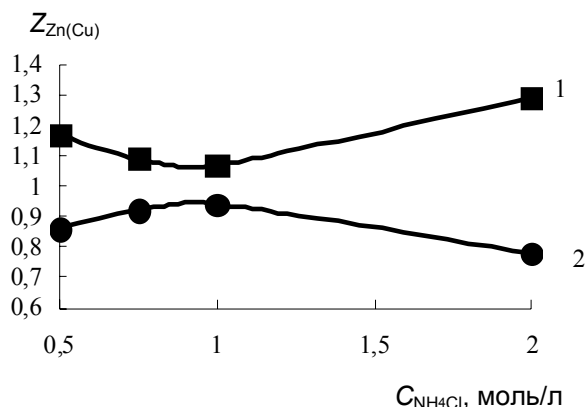


Рис. 6. Зависимость коэффициентов селективности растворения компонентов латуни Л-62 от концентрации добавки NH₄Cl в растворах серии 1,5 М FeCl₃ + n М NH₄Cl: 1 — Z_{Zn}; 2 — Z_{Cu}

В таблице 4 представлена сравнительная характеристика травильных растворов по всем рассмотренным показателям травления. В нее включены только те составы растворов, которые показали высокие показатели травления.

Таблица 4. Сравнительная характеристика показателей травления отдельных растворов серий

Состав раствора, моль/л	Показатели травления латуни Л-62			
	Скоростные		«Емкость» раствора	Равномерность травления
	по показателю $\Delta v / \Delta \Sigma C_{Cl^-}$	по значениям скорости травления за цикл		
1,0 М FeCl ₃ + n М NH ₄ Cl				
1,0 FeCl ₃ +0,75 NH ₄ Cl	-	++	++	-
1,0 FeCl ₃ +1,0 NH ₄ Cl	-	-	-	++
1,0 FeCl ₃ +1,5 NH ₄ Cl	++	+	-	+
1,0 М FeCl ₃ + n М HCl				
1,0 FeCl ₃ +0,5 HCl	++	+	++	-
1,0 FeCl ₃ +0,75 HCl	+	++	+	-
1,0 FeCl ₃ +2,0 HCl	-	-	-	++
1,5 М FeCl ₃ + n М NH ₄ Cl				
1,5 FeCl ₃ +0,5 NH ₄ Cl	+	-	++	-
1,5 FeCl ₃ +0,75 NH ₄ Cl	++	-	+	+
1,5 FeCl ₃ +1,0 NH ₄ Cl	+	++	+	++

Выбор составов травильных растворов должен обеспечивать достижение оптимальных значений нескольких параметров травления. Например, высокоскоростными растворами, обеспечивающими большую «емкость» по компонентам сплава, являются растворы составов (моль/л):

серия 1,0 М FeCl₃ + n М NH₄Cl — состав 1,0 FeCl₃+0,75 NH₄Cl;

серия 1,0 М FeCl₃ + n М HCl — составы 1,0 FeCl₃+(0,5 - 0,75) HCl.

Если надо поддерживать равномерное травление по компонентам сплава на уровне высокой скорости, то надо использовать раствор состава (моль/л) 1,0 FeCl₃+1,5 NH₄Cl.

В серии $1,0 \text{ M FeCl}_3 + n \text{ M HCl}$ ни один из составов не обеспечивает равномерное травление с высокой скоростью. Если достигается равномерность растворения сплава, то оно протекает на уровне низких концентраций и наоборот.

Серия $1,5 \text{ M FeCl}_3 + n \text{ M NH}_4\text{Cl}$ единственная из исследованных, растворы которой в определенном концентрационном интервале хлоридсодержащей добавки обеспечивают равномерное, высокоскоростное и «высокоемкостное» травление. Оптимальный в этом отношении раствор состава (моль/л) $1,5 \text{ M FeCl}_3 + 1,0 \text{ M NH}_4\text{Cl}$. Менее выражена оптимальность всех показателей у раствора (моль/л) $1,5 \text{ M FeCl}_3 + 0,75 \text{ M NH}_4\text{Cl}$. Отсюда можно заключить, что целесообразно использовать для травления латуни Л-62 растворов составов (моль/л) $1,5 \text{ M FeCl}_3 + (0,75-1,0) \text{ M NH}_4\text{Cl}$.

Литература

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. Jurczook P. Ätzen und Beizen von Eisen, Stahl, Aluminium und Leren Legierungen, Kupfer – und Leiterplattentechnologie, Metall – und Säurerückge-winnung // Jahrb. Oberflächentechn., 1990. — Bd. 46. — S. 23–30.
7. Обесцинкование α -латуней при коррозии в хлоридных растворах / А.Д. Ситников, А.П. Пчельников, И.К. Маршаков, В.В. Лосев // Докл. АН СССР, 1978. — Т. 240. — № 5. — С. 1164–1167.
8. Лосев В.В., Пчельников А.П., Маршаков А.И. Особенности электрохимического поведения селективно растворяющихся сплавов // Электрохимия, 1979. — Т. 15. — № 6. — С. 837–842.
9. Wendler-Kalsch E. Korrosionsverhalten und Deckschichtbildung auf Kupfer und Kupferlegierungen // Z. Werkstofftechn., 1982. — Bd. 13. — № 4. — S. 129–137.
10. Arain R.A., El Din S. A thermometric study of the kinetics of acid dissolution of four copper alloys used in desalination plants // Thermochem. Acta., 1985. — Vol. 89. — P. 171–185.
11. Маршаков А.И., Пчельников А.П., Лосев В.В. Изучение селективного растворения сплава Cu-Zn (30 ат. %) импульсным потенциостатическим методом // Электрохимия, 1983. — Т. 19. — № 3. — С. 356–360.
12. Закономерности обесцинкования α -латуней при анодной поляризации в хлоридных растворах / А.Д. Ситников, А.П. Пчельников, И.К. Маршаков, В.В. Лосев // Защита металлов, 1978. — Т. 14. — № 3. — С. 258–265.
13. Вязовикина Н.В., Маршаков И.К., Тутукина Н.М. Использование вращающегося дискового электрода с кольцом для изучения избирательного растворения латуней и других сплавов // Электрохимия, 1981. — Т. 17. — № 6. — С. 838–842.
14. Рачев Х., Стефанова С. Справочник по коррозии. — М.: Мир, 1982. — 520 с.
15. Маршаков И.К., Большев В.С., Потапова О.П. Характер анодного растворения сплавов Cu-Zn, Ag-Zn, Ag-Cd // Защита металлов, 1973. — Т. 9. — № 1. — С. 3–9.
16. Shih H., Pickering H.W. SACV measurement of the polarization resistance and capacitance of copper alloys in 3,4 weight percent NaCl solution // J. Electrochem. Soc., 1987. — Vol. 134. — № 8. — P. 1949–1957.
17. Breslin C.B., Macdonald D.D. The influence of UV light on the dissolution and passive behavior of copper-containing alloys in chloride solutions // Electrochim. Acta., 1998. — Vol. 44. — № 4. — P. 643–651.
18. Маршаков И.К., Вязовикина Н.В. Избирательное растворение β -латуней с фазовым превращением в поверхностном слое // Защита металлов, 1978. — Т. 14. — № 4. — С. 410–415.

19. Вязовикина Н.В., Горкина И.К., Маршаков И.К. Изучение кинетики анодного растворения β -латуни в хлоридных растворах на вращающемся дисковом электроде с кольцом // Электрохимия, 1982. — Т. 18. — № 10. — С. 1391–1395.

20. 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.

21. Щербаков А.М., Кравчук Л.А. Особенности поведения меди, цинка и латуни в хромовой кислоте // Журн. прикл. химии, 1983. — Т. 56. — № 3. — С. 492–497.

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

Поступила в редакцию 20.06.2009 г.

УДК 541.183

Плехова Е.Л., Лесишина Ю.О., Дмитрук А.Ф. (ДонНУЭТ им. М. Туган-Барановского)

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ ЦЕНТРЫ АДсорбЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Индикаторным методом количественного анализа твердой поверхности определено содержание кислотно-основных центров адсорбции на пористых углеродных материалах из растительного сырья. Установлен характер взаимодействия поверхности ПУМ с водным раствором фенола.

Ключевые слова: пористые углеродные материалы, адсорбция, красители, кислота Льюиса.

Введение

Характер и глубина протекания адсорбционных процессов на пористых углеродных материалах (ПУМ) определяется величиной, химическим составом и структурными особенностями углеродной поверхности. Согласно современным представлениям, поверхность твердого вещества бифункциональна, поскольку представляет собой совокупность активных центров Льюиса и Бренстеда как кислотного, так и основного типа. Согласно работе [1] силу и концентрацию этих центров можно определить по относительной адсорбции красителей с различным значением pK_a .

Цель данной работы заключалась в исследовании содержания кислотно-основных центров адсорбции на поверхности ПУМ из растительного сырья, полученных при одинаковых условиях, но различающихся по содержанию углеродной и минеральной частей.

Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья использовали растительные материалы. Пористые углеродные материалы (ПУМ) получали: а) сырье (опавшую листву) карбонизировали при $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 мин., охлаждали до комнатной температуры и выдерживали 50 раз при $T = 600\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 15 мин [2]. Полученный образец обозначен ПУМ_0; б) перед карбонизацией сырье обрабатывали соляной кислотой — (ПУМ_(HCl)); в) в качестве сырья использовали целлюлозу (ПУМ_Ц).