

ANODIC OXIDATION OF CUPPER-ZINC ALLOY

^aDatsenko V., ^aKhobotova E., ^bLarin V.

^a *Kharkov National Automobile and Highway University, Kharkiv, Yaroslava Mudrogo st. 25, 61002, Ukraine*

^b *Research Institute of Chemistry at V.N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, Svobody sq. 4, Kharkiv, 61022, Ukraine*

The process of anodic oxidation of the copper-zinc alloy was discussed. The process of intensification of alloy C25 dissolution is caused by varying the composition and concentration of the electrolyte was shown. The areas of passivation and complete passivation of the alloy C25 in chloride and sulphate solutions was determined.

Keywords: copper-zinc alloy; anodic oxidation; passivation

АНОДНЕ ОКИСНЕННЯ МІДНО-ЦИНКОВОГО СПЛАВУ

^aДаценко В.В., ^aХоботова Е.Б., ^bЛарін В.І.

^a*Харківський національний автомобільно-дорожній університет, м. Харків вул. Ярослава Мудрого, 25, 61002, Україна*

^b*Науково-дослідний інститут хімії, Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна, м. Харків, пл. Свободи 4, 61077, Україна*

Анодна обробка поверхні металів і сплавів є досить складним розділом електрохімії як в теоретичному, так і прикладному плані. Складнощі, що виникають при анодній обробці поверхні мідно-цинкових сплавів, вимагають детального вивчення анодної поведінки латуней в розчинах електролітів різного складу. Закономірності початкових стадій анодного розчинення мідних сплавів мають першорядне значення для розуміння механізму їх корозії. Анодні процеси, що відбуваються на цих сплавах, визначають кінетику корозії і характер корозійного ураження. Тому, вивчення анодних процесів в системах «сплав – поверхнева плівка – електроліт» вимагає особливої уваги, тому що

правильна їх трактування дозволить обґрунтувати вибір електроліту і режим анодної обробки металів.

Розчинення сплавів міді досліджено в роботах [1 – 6]. Їх авторами відзначено, що розчинення і пасивація мідних сплавів є складними електрохімічними процесами, що включають низку паралельних і послідовних стадій, перебіг яких залежить від різних факторів. Для мідних сплавів визначено селективність, основні стадії процесу, причини їх лімітування та впливу співвідношення компонентів у сплавах на кінетику та механізм активного розчинення та пасивації поверхні у разі корозії й анодного розчинення [1 – 4]. Показано, що шляхи інтенсифікації розчинення латуні пов'язані з варіюванням складу розчинів та із зменшенням ступеня пасивації поверхні сплаву [1, 2].

Незважаючи на велику кількість теоретичного матеріалу по анодному розчиненню сплавів [1 – 6], залишається багато невирішених питань. Зокрема, немає однозначного трактування активного розчинення сплавів, що супроводжується зміною поверхневого шару. В літературі недостатньо представлені експериментальні дані, в яких розглядаються питання впливу фазового складу на кінетику анодних процесів у широкому спектрі фазового складу й у широкому діапазоні потенціалів.

Отже, визначення зв'язку електрохімічних властивостей сплавів з їх фазовим складом є безсумнівно актуальною задачею як з наукового, так і з практичного погляду.

Мета роботи: дослідження процесу анодного окиснення α -латуні у розчинах електролітів різного складу; вивчення впливу складу та концентрації електроліту на розчинення α -латуні.

1. Методи експерименту

Електрохімічне розчинення мідно-цинкових сплавів ($Zn_{39}Cu$ і $Zn_{38}Cu$) було досліджено в розчинах електролітів $NaCl$, $NaClO_4$, Na_2SO_4 , $NaNO_3$ різної концентрації. Методом електронно-зондового мікроаналізу встановлено елементний склад зразків сплавів. Для $Zn_{39}Cu$: Cu – 60,954 %, Zn – 38,99 %;

для Zn38Cu: Cu – 61,3 %, Zn – 37,97 %, Al – 0,24 %, Sn – 0,19 %. Таким чином, за результатами проведеного аналізу обрані зразки латуні повністю відповідають марці α -латуні.

Анодне розчинення α -латуней вивчали поляризаційним методом у потенціодинамічному режимі з використанням потенціостата ПИ – 50 – 1.1 і програматора ПР – 8, на стаціонарному електроді $\omega = 0$ об/с. Інтервал змінення потенціалу (E) – $-0,2 \div +2,0$ В; швидкість розгортки потенціалу ($S = 2 \cdot 10^{-2}$ В/с; температура електроліту (t) – 25 °С; електрод порівняння – хлорсрібний електрод; допоміжний – платиновий. Значення потенціалів (E) електродів наведено відносно стандартного водневого електроду. Точність підтримки потенціалу $\pm 3 \cdot 10^{-3}$ В. Похибка встановлення струму поляризації ± 2 %.

2. Результати експерименту та їх обговорення

На підставі анодних поляризаційних кривих (рис. 1 – 4) визначено параметри анодного окиснення сплавів Zn39Cu і Zn38Cu у розчинах NaNO₃, NaClO₄, NaCl, Na₂SO₄. Ідентичність характеру розчинення сплаву Zn39Cu спостерігається в електролітах NaNO₃, NaClO₄ (рис. 1, 2), на відміну від розчинів NaCl, Na₂SO₄ (рис. 3, 4).

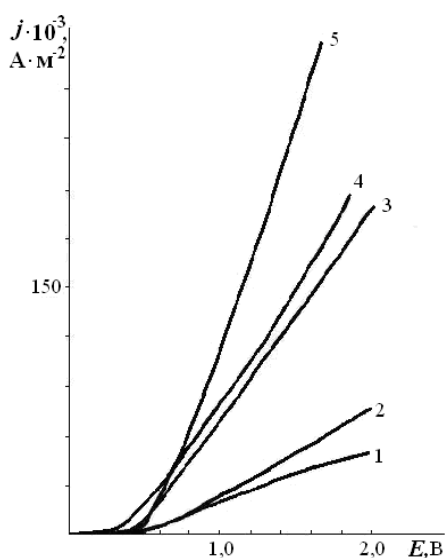


Рис. 1. Анодні поляризаційні криві для сплаву Zn39Cu у розчинах NaNO₃ з концентрацією, моль/л: 1 – 0,1; 2 – 0,25; 3 – 0,5; 4 – 1,0; 5 – 2,0

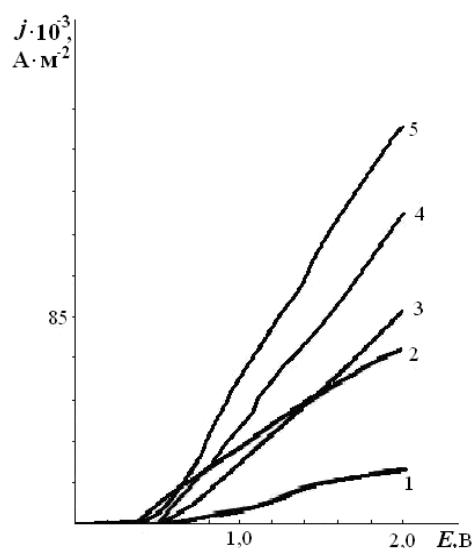


Рис. 2. Анодні поляризаційні криві для сплаву Zn39Cu у розчинах NaClO₄ з концентрацією, моль/л: 1 – 0,1; 2 – 0,25; 3 – 0,5; 4 – 1,0; 5 – 2,0

Так само, аналогічний процес окиснення сплаву, а саме пасивація поверхні латуні, відбувається в розчинах NaCl , Na_2SO_4 (рис. 3, 4). В електролітах NaNO_3 , NaClO_4 активність розчинення латуні (рис. 1, 2) збільшується з підвищенням щільності струму j у всьому заданому інтервалі потенціалів ($E = 0 - 2,0$ В). В електролітах NaCl , Na_2SO_4 зареєстровані екстремуми j (рис. 3, криві 1 – 5 і рис. 4, криві 4 – 7).

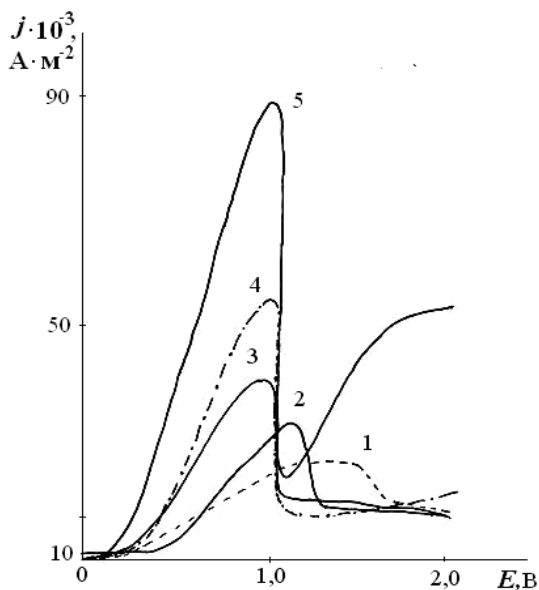


Рис. 3. Анодні поляризаційні криві для сплаву Zn_{38}Cu у розчинах NaCl з концентрацією, моль/л: 1 – 0,1; 2 – 0,25; 3 – 0,5; 4 – 1,0; 5 – 2,0

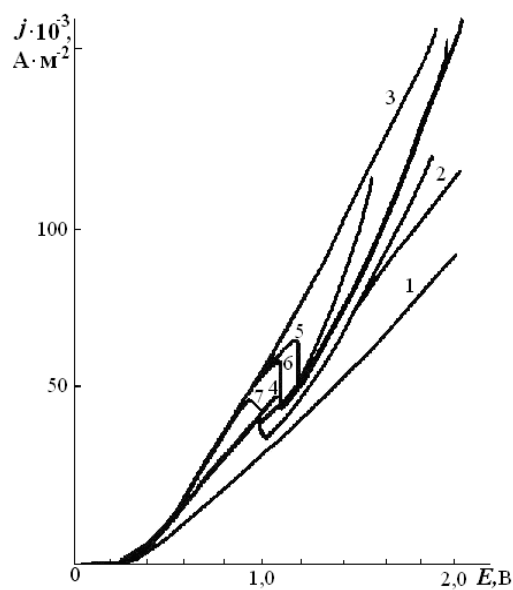


Рис. 4. Анодні поляризаційні криві для сплаву Zn_{39}Cu у розчинах Na_2SO_4 з концентрацією, моль/л: 1 – 0,1; 2 – 0,25; 3 – 0,5; 4 – 0,75; 5 – 1,0; 6 – 1,25; 7 – 1,5

У хлоридних розчинах з $C_{\text{Cl}^-} = 0,5 - 2,0$ моль/л (рис. 3, кр. 1 – 5) активність окиснення сплаву спостерігається в інтервалі потенціалів $E = 0 - 0,8$ В, а при більш високих значеннях E настає пасивація його поверхні. У сульфатних електролітах з $C_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,1 - 0,5$ моль/л (рис. 4, кр. 1 – 3) активність розчинення протікає протягом інтервалу потенціалів, що досліджуються. В електролітах з $C_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,75 - 1,5$ моль/л (рис. 4, кр. 4 – 7) активне розчинення спостерігається до $E = 0,8 - 1,3$ В. При подальшому підвищенні потенціалу E настає пасивація поверхні аноду, про що свідчить поява максимумів щільності струму j на відповідних кривих (рис. 3, 4).

Різниця характеру окиснення α -латуні у розглянутих електролітах пояснюється незначною тенденцією нітрат- і перхлорат-іонів до комплексоутворення, тобто в об'ємі розчину стійких комплексів з катіонами металів не утворюється. Внаслідок активуючої дії іонів ClO_4^- і NO_3^- компоненти сплаву в розчинах NaClO_4 і NaNO_3 не переходять у пасивний стан, однак присутність в електроліті іонів Cl^- і SO_4^{2-} (при високих концентраціях) сприяє пасивації його поверхні.

Область активного окиснення. Як видно на кривих залежностей (рис. 1 – 3) збільшення кутів нахилу j , E -кривих в електролітах NaNO_3 , NaClO_4 і NaCl відбувається паралельно зі збільшенням концентрації відповідних аніонів у розчині, що супроводжується зростанням швидкості розчинення металевої фази [6].

У розчинах Na_2SO_4 збільшення кутів нахилу j , E -кривих спостерігається тільки з концентрацією іонів $C_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,1 - 0,5$ моль/л (рис. 4, кр. 1 – 3). При подальшому збільшенні вмісту аніона SO_4^{2-} (рис. 4, кр. 5 – 7) кут нахилу практично не змінюється.

Більш активна іонізація сплаву Zn39Cu відбувається у розчинах NaNO_3 . Це підтверджують залежності наведені на рис. 5.

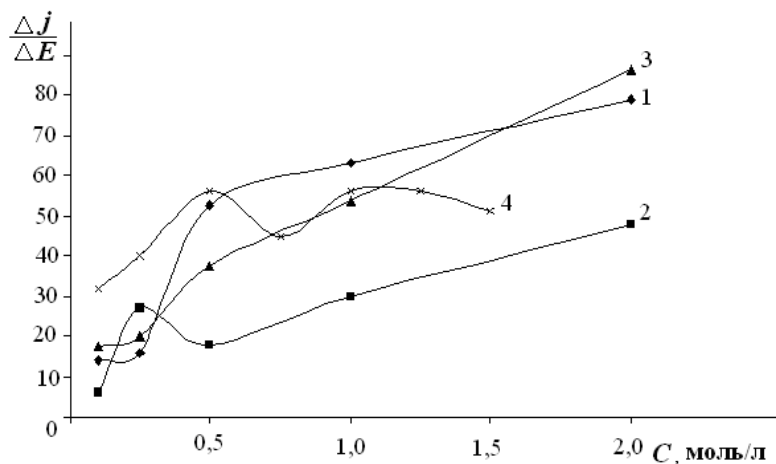


Рис. 5. Залежність $\frac{\Delta j}{\Delta E}$ від концентрації електроліту C при $E = +0,95$ В для розчинів: 1 – NaNO_3 ; 2 – NaClO_4 ; 3 – NaCl ; 4 – Na_2SO_4

Крива 1 (рис. 5) має більший кут нахилу ділянки активного розчинення при $C_{\text{NO}_3^-} = 0,25 - 0,5$ моль/л і більш високі значення $\frac{\Delta j}{\Delta E}$ з ростом концентрації аніону в порівнянні з кривими 2 – 4 (рис. 5). На кривих 1, 3 (рис. 5) в області концентрацій електроліту 0,1 – 0,25 моль/л є ділянки з постійним значенням $\frac{\Delta j}{\Delta E}$, що свідчить про рівномірне прискорення іонізації сплаву при зазначених концентраціях аніону незалежно від його природи.

Збільшення швидкості окиснення сплаву спостерігається в області концентрацій електролітів, 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. Однак зі збільшенням концентрації електроліту хід кривих змінюється. Зростання швидкості розчинення сповільнюється зі зростанням концентрації NaNO_3 і NaCl (рис. 5, кр. 1, 3). Той самий характер іонізації сплаву спостерігається і в електроліті NaClO_4 (рис. 5, кр. 2). Після деякого уповільнення процесу при $C_{\text{ClO}_4^-} = 0,25 - 0,5$ моль/л з ростом концентрації аніону ClO_4^- спостерігається подальше підвищення активності розчинення. У розчинах Na_2SO_4 (рис. 5, кр. 4) після інтенсифікації розчинення сплаву в області низьких концентрацій $C_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,1 - 0,25$ моль/л відзначено уповільнення процесу з підвищенням вмісту іона SO_4^{2-} .

Збільшення швидкості анодного процесу окиснення латуней у електролітах NaClO_4 , NaNO_3 , NaCl в порівнянні з аналогічним процесом у розчинах Na_2SO_4 може бути обумовлено поведінкою мідної складової сплаву при його розчиненні. Таким чином, по збільшенню активності окиснення сплавів Zn39Cu і Zn38Cu зазначені аніони можна розташувати в ряд



Тобто, іони SO_4^{2-} є інгібітором корозії не тільки для чистих металів, а й для α -латуней.

Область пасивації. На відповідних поляризаційних кривих у розчинах електролітів NaCl і Na_2SO_4 (рис. 3, кр. 1 – 5 і рис. 4, кр. 4 – 7) поява максимумів

j викликано утворенням пасивного шару на поверхні сплаву при підвищенні потенціалу. На анодних поляризаційних кривих з різним вмістом іонів Cl^- і SO_4^{2-} спостерігається зміщення потенціалів як початку, так і повної пасивації в позитивний бік. Пасивація поверхні сплаву в розчинах NaCl відбувається протягом всього дослідного концентраційного інтервалу (рис. 3, кр. 1 – 5). У сульфатних електролітах поява пасивації поверхні сплаву відбувається, коли $C_{\text{SO}_4^{2-}} \geq 0,75$ моль/л (рис. 4, кр. 5 – 7)

У хлоридних розчинах, на відміну від сульфатних, швидкість іонізації сплаву в пасивній області майже не залежить від потенціалу (рис. 3, кр. 1 – 4). Це пов'язано зі збільшенням кількості пасивних сполук, що утворюються на поверхні сплаву. Для розчинів NaCl потенціал пасивації ($E_{\text{п}}$), при якому починається перехід металу з активного стану в пасивний має інтервал $E_{\text{п}} = 0,8 - 0,9$ В (рис. 3, кр. 3 – 5). Для розчинів Na_2SO_4 (рис. 4, кр. 4 – 7) – $E_{\text{п}} = 0,8 - 1,3$ В.

Залежності потенціалів пасивації $E_{\text{п}}$, повної пасивації $E_{\text{пп}}$ і струмів пасивації $J_{\text{п}}$ і повної пасивації $j_{\text{пп}}$ α -латуні від вмісту іонів Cl^- і SO_4^{2-} наведено на рис. 6 і 7.

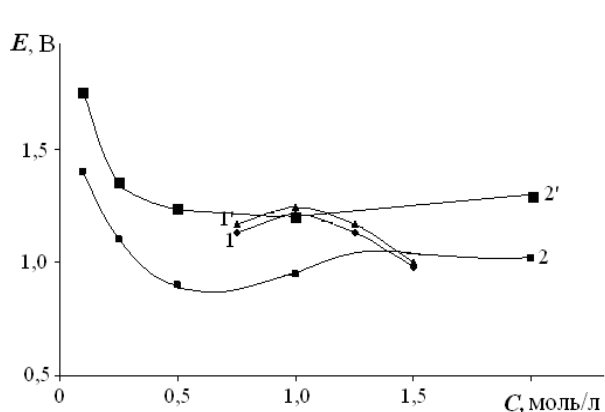


Рис. 6. Залежність потенціалів 1, 2 – пасивації $E_{\text{п}}$ і 1', 2' – повної пасивації $E_{\text{пп}}$ α -латуні від концентрації електроліту, моль/л:
1, 1' – Na_2SO_4 ; 2, 2' – NaCl

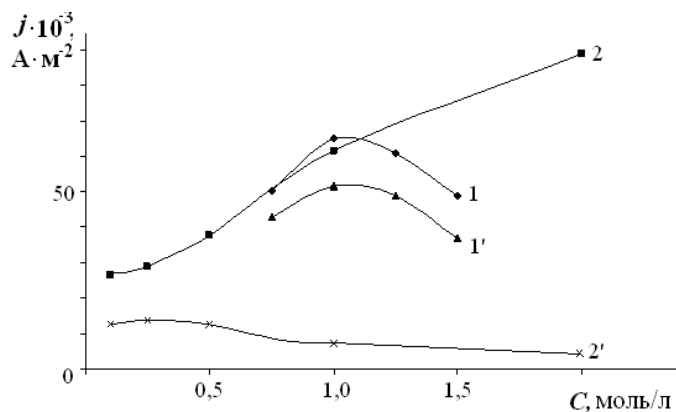


Рис. 7. Залежності 1, 2 – щільності струму пасивації $j_{\text{п}}$ і 1', 2' – повної пасивації $j_{\text{пп}}$ α -латуні від концентрації електроліту, моль/л:
1, 1' – Na_2SO_4 ; 2, 2' – NaCl

На представлених залежностях рис. 6, 7 спостерігаються деякі відмінності в зміні ходу кривих $E_{\text{п}}$ і $E_{\text{пп}}$, $j_{\text{п}}$ і $j_{\text{пп}}$ від вмісту Cl^- і SO_4^{2-} . Однак, на всьому інтервалі концентрацій в електролітах Na_2SO_4 зміна ходу $E_{\text{п}}$, $C_{\text{SO}_4^{2-}}$ – (рис. 6, кр. 1) і $E_{\text{пп}}$, $C_{\text{SO}_4^{2-}}$ – залежностей (рис. 6, кр. 1'), а також $j_{\text{п}}$, $C_{\text{SO}_4^{2-}}$ – (рис. 7, кр. 1) і $j_{\text{пп}}$, $C_{\text{SO}_4^{2-}}$ – залежностей (рис. 7, кр. 1') відзначена подібність. Збільшення $C_{\text{SO}_4^{2-}}$ до 1,0 моль/л призводить до зростання $j_{\text{п}}$ і $j_{\text{пп}}$, що супроводжується зсувом $E_{\text{п}}$ і $E_{\text{пп}}$ в анодну область. При подальшому збільшенні $C_{\text{SO}_4^{2-}}$ і зростанні $j_{\text{п}}$, $j_{\text{пп}}$ потенціал зсувається у катодну область. Визначений максимум $E_{\text{пп}}$, $j_{\text{пп}}$ свідчить про ускладнення процесу пасивації поверхні α -латуні.

При іонізації α -латуні у розчинах NaCl хід зміни залежностей $E_{\text{п}} - C_{\text{Cl}^-}$ і $E_{\text{пп}} - C_{\text{Cl}^-}$ подібні між собою (рис. 6, кр. 2, 2'). Із збільшенням C_{Cl^-} відбувається зростання $j_{\text{п}}$, що супроводжується зсувом $E_{\text{п}}$ у катодну область. Збільшення C_{Cl^-} і зростання $j_{\text{п}}$ призводить до незначного зсуву потенціалу в анодну область з подальшою стабілізацією значення. При низьких концентраціях іонів Cl^- величини $j_{\text{п}}$ і $j_{\text{пп}}$ близькі. Однак, при збільшенні у розчині електроліту C_{Cl^-} значення $j_{\text{п}}$ – підвищується, а $j_{\text{пп}}$ – зменшується (рис. 7, кр. 2, 2'). Відсутність певних максимумів $E_{\text{пп}}$, $j_{\text{пп}}$, а також зниження значень $j_{\text{пп}}$ зі збільшенням C_{Cl^-} свідчить про значну пасивацію латуні.

Пасивацію при менших $E_{\text{п}}$ і більш широкій інтервал пасивації в області високих концентрацій Cl^- (рис. 3, кр. 1 – 3) можна пояснити реакцією хімічного розчинення сплаву, що відбувається паралельно [2]. Однак, пасивний стан сплаву порушується при збільшенні концентрації аніонів Cl^- і SO_4^{2-} . Про це свідчить короткий інтервал пасивації в області високих концентрацій Cl^- (рис. 3, кр. 5) і SO_4^{2-} (рис. 4, кр. 4 – 7) [2]. Процес порушення пасивності поблизу потенціалу повної пасивації $E_{\text{пп}}$ автори [2] пов'язують з виникненням у дефектних місцях пасивного шару швидкого розчинення, яке потім перетворюється у пітинги. Для виникнення пітингів рішуче значення має конкуренція між пасивною дією води и активуючою дією аніонів.

Продукти анодного окиснення α -латуні. Для визначення природи пасивних сполук α -латунь анодно поляризували в потенціостатичному режимі в розчинах електролітів NaCl і Na₂SO₄. Вибір концентрації розчинів, в яких відбувалась поляризація латуні, обумовлено найменшим значенням j_p поляризаційних кривих (рис. 3 і рис. 4).

Рентгенофазовим аналізом визначено природу поверхневих фаз сполук пасивації сплаву: у NaCl – CuOHCl; у Na₂SO₄ – Na₂SO₄, Na₂Zn(SO₄)₂·4H₂O, Na₂Cu(SO₄)₂(H₂O)₂.

Результаті електронно-зондового мікроаналізу поверхні латунного електроду наведено на рис. 8.

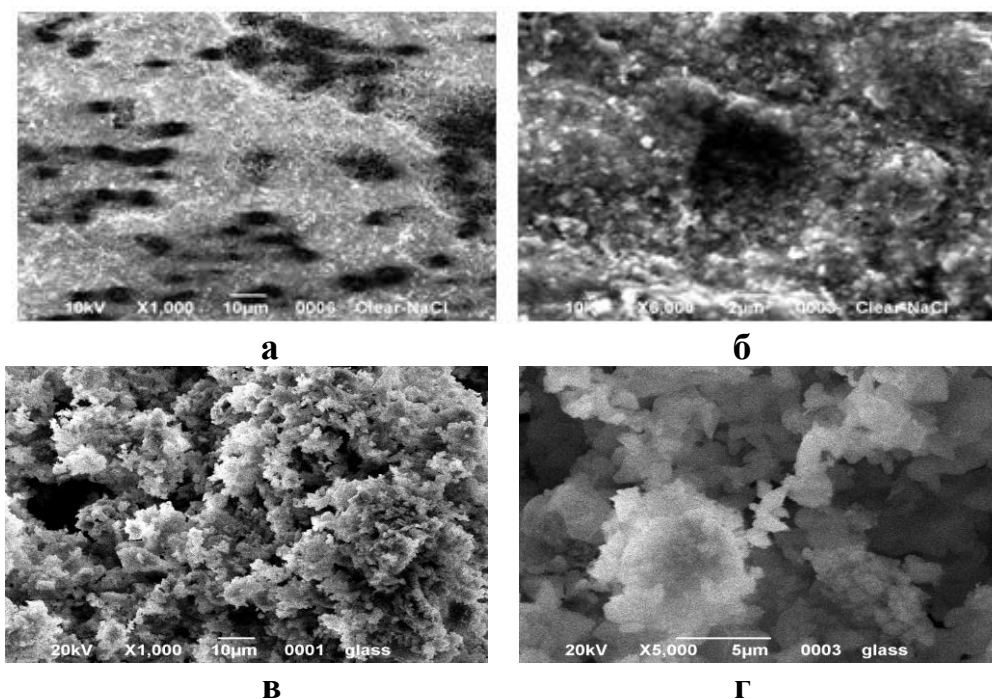


Рис. 8. Поверхня α -латуні після анодного окиснення в розчині 0,5 М NaCl (а, б); у розчині 1,5 М Na₂SO₄ (в, г). (Збільшення: а, в – 1000; б – 6000; г – 5000)

Пасивний шар поверхні латуні після травлення у хлоридних розчинах має достатньо високу повноту покриття, з одночасним зменшенням рихлості і пористості поверхневих шарів (рис. 8 (а, б)). Поверхневий шар після травлення в сульфатному розчині має пухку, пористу структуру з множинними порожнинами, складається з окремих конгломератів (рис. 8 (в, г)).

3. Висновки

У роботі розглянута залежність характеру анодного окиснення α -латуней від складу та концентрації електроліту. За інтенсифікацією активного анодного окиснення α -латуні обґрунтовано ряд аніонів $\text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^- < \text{ClO}_4^- < \text{NO}_3^-$.

Встановлено, що в розчинах електролітів NaCl збільшення C_{Cl^-} призводить до збільшення пасивації поверхні сплаву. Для розчинів Na_2SO_4 з ростом $C_{\text{SO}_4^{2-}}$ навпаки відзначено ускладнення процесу пасивації. Визначено природу поверхневих фаз пасивних шарів: у NaCl – CuOHCl; у Na_2SO_4 – Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$.

Література

[1] L.V. Petrenko, Kinetics of anodic dissolution and passivation of doped zinc coatings: dis. Cand. chem Sciences: 02.00.05 "Electrochemistry". Dnipropetrovsk: DNU, 2015, 164 pp.

[2] V.I. Larin, E.B. Hobotova, V.V. Datsenko, L.M. Yegorova, M.A. Dobryan, Electrochemical dissolution of copper and its alloys in solutions of different composition and creation of technological processes of regeneration of waste etched solutions: monograph. Kh.: KhNU named after VN Karazin, 2009, 204 pp.

[3] M.N. Mitskaya, Ye.A. Leninskaya, Inhibition of anodic dissolution of Ni-Zn, Cu-Zn alloys in neutral and acid media: monograph. Rostov-on-Don: Growth. state builds, un-t, 2015, 117 pp.

[4] G.V. Kharina, L.V. Aleshina, A.S. Vedernikov, Corrosion behavior of the alloy LS59-1 in a solution of sodium carbonate. *Technique. Technology. Engineering*, 2 (2017) 61 – 65.

[5] C. Meudre, J. David, L. Ricq, Elaboration of copper-tin alloys coatings: effect of glycine. *Journal of Materials and Environmental Science*, 6 (7) (2015) 1834 – 1839.

[6] M.M. Murtazin, D.S. Eliseev, T.M. Kitaeva, S.N. Grushevskaya, A.V. Vvedensky, Anodic formation and properties of copper oxides on Cu,Zn(α)-alloy with a structurally disordered surface layer. *Condensed media and interphase boundaries*, 1, 19 (2017) 98 – 109. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2017.19/181>