

СКЛОННОСТЬ ЛАТУНЕЙ К ОБЕСЦИНКОВАНИЮ В ХЛОРИДНЫХ СРЕДАХ

© 2009 Чан Фыонг Зунг, Н. М. Тутукина, И. К. Маршаков

Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию 01.11.2009 г.

Аннотация. Одновременное наблюдение за потенциалами индикаторного медного и латунного электродов при введении в хлоридную среду ионов меди путем растворения вспомогательного медного электрода позволяет установить начало псевдоселективного растворения латуни при определенных концентрациях продуктов окисления меди. Установлены оптимальные условия применения этого метода.

Ключевые слова: латуни, α - и β -фазы, медь, обесцинкование, потенциал, механизм.

ВВЕДЕНИЕ

Латуни подвергаются специфическому разрушению — обесцинкованию, в результате которого цинковая составляющая окисляется и переходит в раствор, а медная составляющая образует на поверхности латуни слой из мельчайших кристалликов. И хотя при этом латунное изделие практически сохраняет свою форму, механическая прочность его снижается. О наличии обесцинкования латуни можно судить визуально, наблюдая за цветом поверхности латуни. Она покрывается мелкодисперсной медью, имеющей цвет «свежеосажденной» меди. Такой способ крайне субъективен и поэтому ненадежен. Известен способ определения обесцинкования латуни по химическому анализу коррозионной среды на медь и цинк, но его осуществление не всегда возможно и требует высокочувствительных методов анализа. В связи с этим актуальна разработка простого и доступного метода определения обесцинкования латуни в лабораторных условиях. В [1] было предложено использовать значение электродного потенциала латуни в сравнении с потенциалом чистой меди в растворах, содержащих ионы Cu^+ , для определения склонности латуни к обесцинкованию. В настоящей статье развиты теоретические основы этого метода и проведена экспериментальная проверка его для латуни различного фазового и химического состава.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ МЕТОДА

Механизм анодного растворения α - и β -фаз системы медь — цинк в хлоридных средах описан

в [1—5], согласно которому начальное селективное растворение цинка приводит к созданию поверхностного слоя с исходной кристаллической структурой, обогащенной медью и неравновесными вакансиями. Последние вызывают напряжение в кристаллической структуре этого слоя, обуславливают повышение свободной энергии атомов меди, или иначе говоря, повышают их термодинамическую активность. По этой причине окисление меди из этого поверхностного слоя происходит при электродных потенциалах, которые заметно отрицательнее, чем равновесный потенциал чистой меди при той же концентрации ионов меди.

Анодное растворение как чистой меди, так и меди с поверхности латуни, идет до степени окисления +1 и с формированием, в конечном счете, прочных комплексов типа CuCl_2^- [6]. Образующиеся при их диссоциации ионы Cu^+ вступают в равновесную реакцию с медью:



и определяют ее потенциал. В случае латуни потенциалопределяющая реакция имеет другой вид:



где $\text{Cu}^*(\text{спл})$ — атомы меди в поверхностном слое латуни с повышенной активностью, образовавшиеся в результате селективного растворения цинка. Из-за повышенной активности $\text{Cu}^*(\text{спл})$ квазиравновесный потенциал латуни оказывается более отрицательным, чем равновесный потенциал меди в собственной фазе при той же концентрации ионов меди. Это обстоятельство вызывает восстановление Cu^+ , предварительно образовавшихся при

анодном окислении латуни, в собственную фазу. Возможность и скорость этого процесса зависит от химического и фазового состава латуней, химического состава коррозионной среды, температуры и т.п. Если эта реакция имеет место, то ионы меди выступают как дополнительный деполяризатор коррозионного процесса, поэтому скорость коррозии латуни возрастает, что определяет опасность обесцинкования.

При восстановлении Cu^+ их концентрация в приэлектродном слое раствора уменьшается, и поэтому квазиравновесный потенциал латуни должен смещаться в отрицательную сторону. По этому признаку можно судить о наличии обесцинкования латуни.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования использованы специально приготовленные по [7] α -латунь Cu_{25}Zn , β -латунь Cu_{48}Zn , и $(\alpha+\beta)$ -латуни Cu_{38}Zn . Цифры указывают атомный процент цинка в сплаве. В качестве коррозионной среды применяли хлоридный раствор, т.к. в нем наблюдали наиболее сильное обесцинкование латуней [5]. Растворы готовили из соли NaCl «ХЧ», ГОСТ 4233-77, и дистиллированной воды.

Перед опытом электрод зачищали наждачной бумагой со степенью зернистости от 1000 до 10000, затем шлифовали на фильтровальной бумаге и промывали дистиллированной водой. После этого его обезжировали оксидом магния, промывали дистиллированной водой и высушивали фильтровальной бумагой.

При коррозионных испытаниях растворы аэрировались воздухом, предельный ток по кислороду составлял $4 \cdot 10^{-4}$ А/см². При изучении анодного растворения латуней растворы деаэрировались путем продувания в них очищенного аргона. Это проводилось в электрохимической ячейке в течение 2 часов перед погружением электрода. Предельный ток по кислороду в таких опытах был не больше $8 \cdot 10^{-6}$ — $9 \cdot 10^{-6}$ А/см². Потенциал электрода был измерен относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения ($\text{Ag}, \text{AgCl}/\text{Cl}^-$) и пересчитывался относительно стандартного водородного электрода.

Методика эксперимента состояла в том, что после погружения исследуемого и индикаторного электрода в подготовленную среду на вспомогательный медный электрод задавали анодный ток, равный 2 мА. При этом одновременно измеряли

потенциалы латунного и медного индикаторного электрода. Поскольку индикаторный медный электрод обратим по отношению к ионам Cu^+ , изменения концентрации их при восстановлении отражалась на значениях потенциала этого электрода. Исследование проводили в растворе 0,5М NaCl + 0,01М HCl . Латунь выдерживали в растворе в течение 5—10 мин. После этого на вспомогательный медный электрод подавали анодный ток, включали перемешивание магнитной мешалкой и следили за изменением потенциалов латунного и индикаторного электродов. Для измерения потенциалов применяли иономер универсальный ЭВ-74. Потенциал рассчитывается относительно потенциала нормального водородного электрода.

ОБСУЖДЕНИЕ ЭСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из рис. 1 видно, что потенциал медного индикаторного электрода при введении в рабочий раствор ионов Cu^+ путем анодной поляризации вспомогательного медного электрода смещается в положительное направление. Зависимость $E-\lg t$ (кривая 1) имеет линейный вид с углом наклона $0,060 \pm 0,005$ В, что говорит о равновесности потенциала, определяемого реакцией (1). В случае α -латуни эта зависимость (кривая 2) также линейна и имеет наклон $0,060 \pm 0,005$ В, что подтверждает квазиравновесие (2). Однако эта зависимость смещена в сторону отрицательных потенциалов из-за увеличения активности атомов меди на поверхности латуни, благодаря повышенной концен-

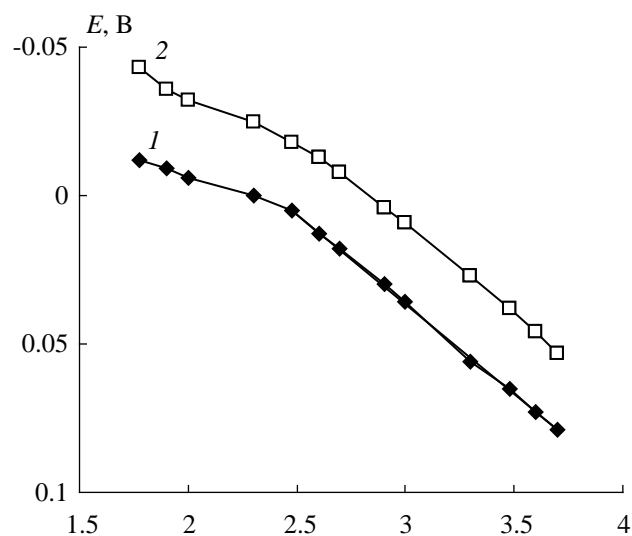


Рис. 1. Зависимость потенциалов медного индикаторного электрода (1) и α -латуни Cu_{25}Zn (2) от времени при анодной поляризации вспомогательного медного электрода ($I = 2$ мА).

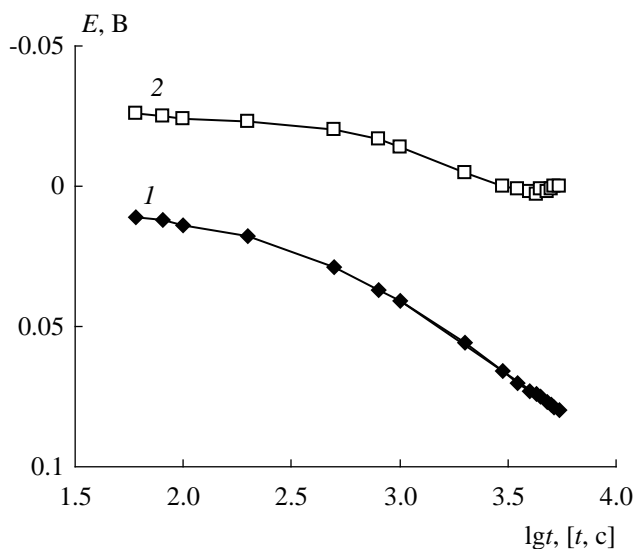


Рис. 2. Зависимость потенциалов медного индикаторного электрода (1) и β -латуни Cu_{48}Zn (2) от времени при анодной поляризации вспомогательного медного электрода ($I = 2 \text{ mA}$).

трации вакансий, образовавшихся вследствие селективного растворения цинка. При анодной поляризации вспомогательного медного электрода в рабочем растворе устанавливается концентрация ионов Cu^+ , определяемая константой нестойкости комплекса типа CuCl_2^- . Зависимости потенциалов меди и латуни от времени в этом случае представляются уравнениями:

$$E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}^0} = E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}^0}^0 + 0,059 \lg \frac{I}{nFV} + 0,059 \lg t \quad (3)$$

$$E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}^+(\text{n})} = E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}^0}^0 + 0,059 \lg \frac{I}{nFV} + 0,059 \lg (t/\alpha_{\text{Cu}^+}) \quad (4)$$

где α_{Cu^+} — активность меди в поверхностном слое латуни.

Вычитая из уравнения (3) уравнение (4), находим активность атомов меди на поверхности латуни:

$$E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}^0} - E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}^+(\text{n})} = 0,059 \lg \alpha_{\text{Cu}^+}$$

Для α -латуни Cu_{25}Zn эта активность атомов меди равен 2,51, а для β -латуни Cu_{48}Zn — 5,25. Более отрицательный потенциал латуни по сравнению с медью обуславливает восстановление Cu^+ на поверхности латуни. Однако в случае α -латуни активность меди не столь велика и электродный потенциал не столь отрицателен чтобы преодолеть торможение образование зародышей металлической меди, поэтому концентрация меди в приэлек-

тродном слое остается без изменения и зависимости $E - \lg t$ для меди и α -латуни параллельны.

В случае β -латуни Cu_{48}Zn (рис. 2) активность меди на поверхности электрода еще больше возрастает ($\alpha_{\text{Cu}^+} = 5,25$) из-за значительного обесцинкования. Потенциал β -латуни существенно сдвигается в отрицательную сторону, поэтому начинается процесс восстановления Cu^+ . Уменьшение концентрации меди в приэлектродном слое раствора вызывает снижение электродного потенциала. Иначе говоря, расстояние между кривыми 1 и 2 возрастает, и это служит признаком наличия обесцинкования β -латуни. Такой же эффект наблюдается при испытании $(\alpha+\beta)$ -латуни Cu_{38}Zn , содержащей 38% Zn (рис. 3).

Может быть реализован другой вариант испытаний на обесцинкования латуней. В рабочий раствор напускается определенное количество ионов Cu^+ . Это достигается анодным растворением вспомогательного медного электрода в условиях, исключающих контакт исследуемых электродов с атмосферой. После погружения исследуемого и индикаторного электродов в коррозионную среду регистрируют временную зависимость их потенциалов. Потенциал на латуни во времени смещается в отрицательную сторону, так как concentra-

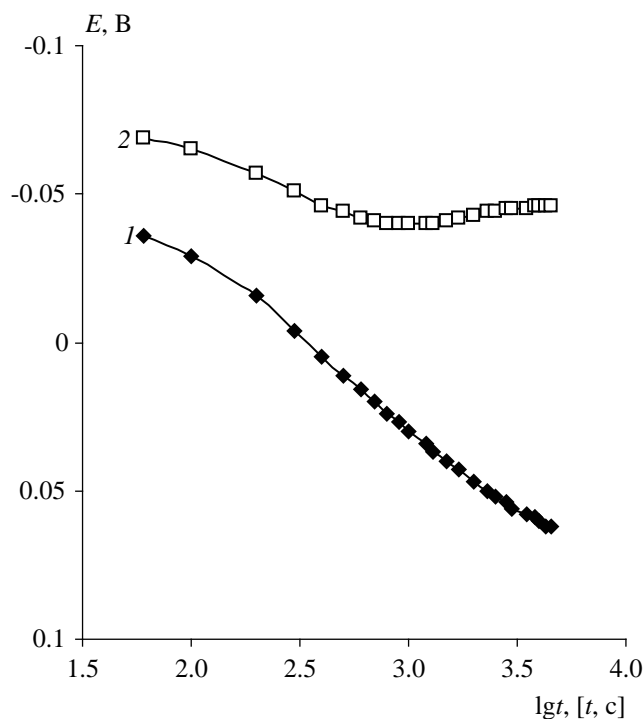


Рис. 3. Зависимость потенциалов медного индикаторного электрода (1) и $(\alpha+\beta)$ -латуни Cu_{38}Zn (2) от времени при анодной поляризации вспомогательного медного электрода ($I = 2 \text{ mA}$).

ция ионов меди в приэлектродном слое уменьшается за счет их восстановления (кривая 2, рис. 4). Потенциал же индикаторного электрода лишь незначительно дрейфует в том же направлении, ибо изменение концентрации Cu^+ в объеме рабочего раствора будет мала.

Увеличить чувствительность предлагаемого метода для определения обесцинкования латуни можно предварительной деаэрацией рабочего раствора продуванием через него аргона, водорода или азота. На рис. 5 приведен результат испытания ($\alpha+\beta$)-латуни в деаэрированных растворах. Потенциалы индикаторного медного электрода как в аэрированных (рис. 3), так и в деаэрированных случаях (рис. 5) практически совпадают и наклон этих кривых равен $0,06 \pm 0,005$ В. Кроме того индикаторный электрод чувствительнее к обесцинкованию в деаэрированных условиях, чем в аэрированных. Кислород выступает как катодным деполяризатором и вызывает коррозию. Однако накопление продуктов коррозии также несколько нивелирует эффект от обесцинкования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Потенциометрический метод определения начала обратного осаждения продуктов анодного растворения меди при обесцинковании латуни, состоящий в сравнении временных зависимостей электродных потенциалов исследуемой латуни и индикаторного медного электрода в растворе с

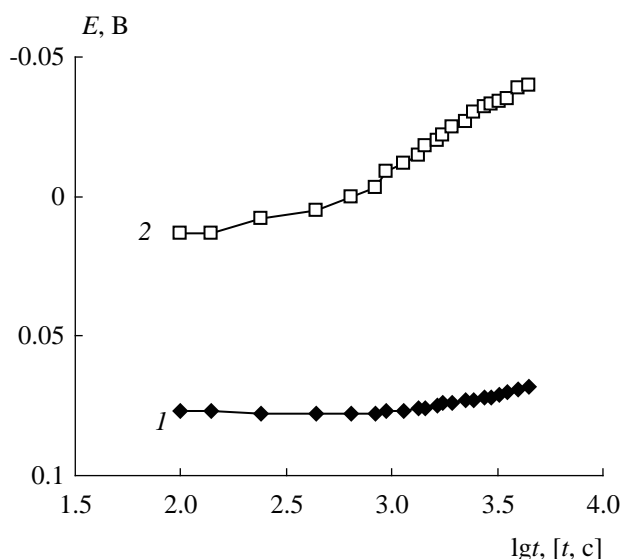


Рис. 4. Зависимость потенциалов медного индикаторного (1) и ($\alpha+\beta$)-латуни Cu_{38}Zn (2) от времени при отключении тока ($I = 2$ мА) на вспомогательном медном электроде после его предварительной поляризации в течение 3600 сек.

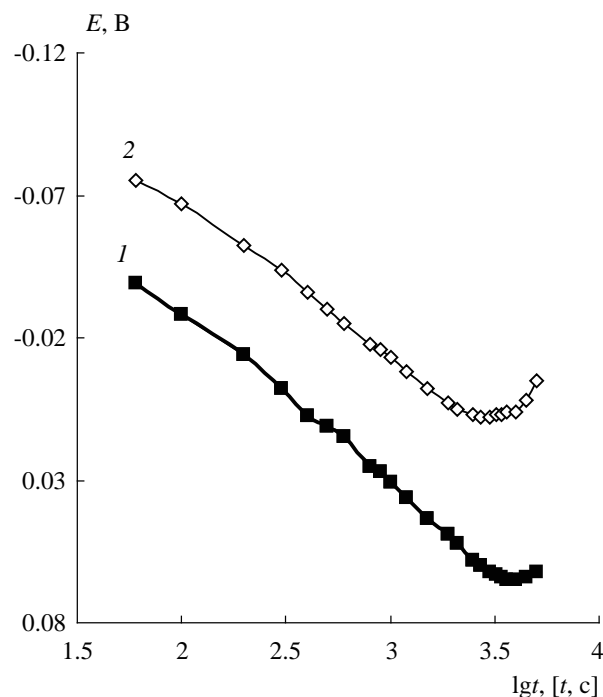


Рис. 5. Зависимость потенциалов медного индикаторного электрода (1) и ($\alpha+\beta$)-латуни Cu_{38}Zn (2) от времени при анодной поляризации вспомогательного медного электрода ($I = 2$ мА) в деаэрированном растворе.

определенной концентрацией меди, может быть успешно применен на практике. Выбор рабочего раствора определяется природой коррозионной среды, в которой эксплуатируется конструкция из латуни. В настоящей работе было доказано, что данный метод применен для хлоридных подкисленных сред, где медь окисляется до +1 и потенциалы чистой меди и латуни в присутствии продуктов окисления меди обратимы. Чувствительность метода можно увеличить, проводя предварительную деаэрацию раствора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полунин А. В. Дис. ... канд. хим. наук. Воронеж: Воронеж. ун-т, 1981. 138 с.
2. Маршаков И.К., Введенский А.В., Кондрашин В.Ю., Боков Г.А. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов. Воронеж: Изд. Воронеж. ун-та, 1988. 204 с.
3. Ситников А.Д., Пчельников А.П., Маршаков И.К., Лосев В.В. // Журн. защита металлов. 1978. Т. 14. № 3. С. 258.
4. Лосев В.В., Пчельников А.П., Маршаков А.И. // Журн. электрохимия. 1979. Т. 15. № 6. С. 837.
5. Пчельников А.П., Ситников А.Д., Полунин А.В. и др. // Журн. электрохимия. 1980. Т. 16. № 4. С. 477.
6. Алтухов В.К., Воронцов Е.С., Маршаков И.К., Клепинина Т.Н. // Журн. защита металлов. 1978. Т. 14. № 4. С. 477.

СКЛОННОСТЬ ЛАТУНЕЙ К ОБЕСЦИНКОВАНИЮ В ХЛОРИДНЫХ СРЕДАХ

7. Кондрашин В.Ю, Маршаков И.К. // Журн. защита металлов. 1990. Т. 26. № 3. С. 355.

8. Маршаков И.К. Термодинамика и коррозии сплавов. Воронеж: Изд.во. Воронеж. ун-та., 1983. 166 с.

9. Справочник химика: химическое равновесие и кинетика свойства растворов, электродные процессы / Под ред. Б.П. Никольского. Т. 3. М.: Химия, 1965. С. 124.

Чан Фыонг Зунг — магистрантка 2 курса химического факультета кафедры физической химии Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 205-838; e-mail: dung_luckystar@mail.ru

Tran Phuong Dung — the magistrate of 2 course, chemical faculty, Voronezh State University; tel.: (4732) 205-838; e-mail: dung_luckystar@mail.ru

Тутукина Нина Михайловна — ассистент кафедры физической химии Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208-538

Tutukina Nina M. — the assistant, Voronezh State University Voronezh State University; tel.: (4732) 208-538

Маршаков Игорь Кириллович — профессор кафедры физической химии Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208-538

Marshakov Igor K. — the professor, Voronezh State University; tel.: (4732) 208-538