

чи цветных металлов железистым кеком и подобрать эффективный пептизатор — хлорид железа (III).

*Работа выполнена при финансовой поддержке
Российского фонда фундаментальных исследований
(проект № 12-08-31411 мол_а).*

Литература

1. А.с. 2320736 (РФ). Способ очистки гидролитических железистых кеков от никеля / Н.Ф. Иванова, Я.М. Шнерсон, П.М. Салтыков и др. 2006.
2. Исследование влияния сернистого газа на процесс железоочистки растворов цеха электролиза никеля: Отчет по НИР. Тема № 7114. Мончегорск: Комбинат «Североникель», 1984.
3. He Q.H., Leppard G.G., Paige C.R., Snodgrass W.J. // Water Res. 1996. Vol. 30, № 6. P. 1345.
4. Верещагина Л.А. // Коллоид. журн. 1986. Т. 48, № 1. С. 135.
5. Заварзина М.А. // Строит. материалы. 1999. № 1. С. 48.
6. Горичев И.Г., Кутепов А.М., Горичев А.И. и др. Кинетика и механизм растворения оксидов и гидроксидов железа в кислых средах. М.: Изд-во РУДН, 1999.
7. Печенюк С.И. // Журн. неорганич. химии. 2000. Т. 45, № 9. С. 1462.
8. Печенюк С.И. // Там же. 1985. Т. 30, № 2. С. 311.
9. Мотов Д.Л., Васёха М.В. // Цв. металлы. 2004. № 7. С. 22.
10. Васёха М.В., Мотов Д.Л. Сульфитная технология железогидратных соединений. Мурманск: Изд-во МГТУ, 2013.
11. Feitknecht W., Schindler P. // Pure Appl. Chem. 1963. № 6. P. 130.

УДК: 620.19

DOI: 10.17073/0021-3438-2015-1-18-21

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТРАВЛЕНИЯ МЕДИ В ГИДРАЗИНЕ

© 2015 г. **В.П. Артамонов, В.В. Артамонов, П.О. Быков,
Е.В. Жидкова, Ж.Б. Елюбаев**

Павлодарский государственный университет (ПГУ) им. С. Торайгырова, Респ. Казахстан
СУ «Леноргэнергогаз», г. Санкт-Петербург

Статья поступила в редакцию 02.06.13 г., доработана 08.08.13 г., подписана в печать 02.09.13 г.

Рассмотрен процесс травления меди гидразином. Показано, что информативным параметром окончания процесса травления является прекращение выделения азота. Преимущество использования гидразина по сравнению с кислотами заключается в упрощении конструкции травильных ванн.

Ключевые слова: медная окалина, гидразин, азот, ванна, футеровка, объемный метод, травление.

Etching of copper with hydrazine is considered. It is shown that the informative parameter of the etching end is stopping the liberation of nitrogen. The advantage of using hydrazine compared with acids is to facilitate the design of pickle baths.

Keywords: copper slag, hydrazine, nitrogen, bath, lining, volumetric method, etching.

*Артамонов В.П. — канд. хим. наук, профессор кафедры металлургии ПГУ
(140008, Респ. Казахстан, г. Павлодар, ул. Ломова, 64). E-mail: 273_art@mail.ru.*

*Артамонов В.В. — канд. техн. наук, специалист отдела неразрушающего контроля СУ «Леноргэнергогаз»
(196247, г. Санкт-Петербург, ул. Краснопутловская, 70). E-mail: vaart1@mail.ru.*

Быков П.О. — канд. техн. наук, доцент кафедры металлургии ПГУ. E-mail: Bykov_petr@mail.ru.

Жидкова Е.В. — магистр, препод. кафедры химии ПГУ. E-mail: eva_zh@mail.ru.

Елюбаев Ж.Б. — студент ПГУ.

Введение

Медный прокат часто получают горячей деформацией, в частности прокаткой с предварительным нагревом заготовок. Известно, что медь имеет высокое сродство к кислороду, поэтому в процессе горячей деформации поверхность проката, за счет окисления кислородом воздуха, покрывается окалиной, которая представляет собой смесь оксидов двух- и одновалентной меди. Образование окалина имеет место и на поверхности полуфабрикатов, получаемых горячей штамповкой или ковкой. И в том и другом случае ее необходимо удалять. Это возможно путем химического травления в растворах неорганических кислот [1, 2] — среди них наибольшее применение имеет 10 %-ный раствор серной кислоты [1], в котором окалина растворяется по реакции



По мере протекания реакции (1) окалина настолько разрыхляется [1], что легко удаляется механически при последующей промывке.

В многочисленных справочниках по гальваническому производству приведено большое количество кислотных растворов для химического травления меди (например, в [2] их ~12). Они представляют собой смесь кислот H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 и HNO_3 в разных сочетаниях и соотношениях. Кроме собственно кислот в травильные растворы рекомендуется добавлять различные вещества, ускоряющие процесс травления: NaCl , NaNO_3 , NH_4NO_3 , CrO_3 .

Общим недостатком всех известных травильных растворов на основе неорганических кислот является их агрессивность по отношению к травильному оборудованию — так называемым ваннам. Обычно травильные ванны представляют собой сваренный из листовой углеродистой стали прямоугольный сосуд. Он должен обладать достаточной механической прочностью, чтобы выдерживать необходимый объем (иногда до нескольких кубометров) травильного раствора. Однако этот стальной сосуд не является кислотостойким, в связи с чем его необходимо футеровать каким-либо кислотостойким материалом. Если основу травильного раствора составляет только серная кислота, тогда вполне приемлемым материалом футеровки может быть свинец. При контакте свинца с серной кислотой на поверхности свинца образуется тонкая пленка нерастворимой соли PbSO_4 , которая предотвращает дальнейшее растворение свинца в серной кислоте. Если же в

травильный раствор входят другие неорганические кислоты, то применение свинца в качестве футеровки неприемлемо, поскольку хлориды и нитриды свинца хорошо растворимы в водных растворах и не защищают свинец от кислотной коррозии. В этом случае необходимо использовать гуммирование (обрезинивание) внутренней поверхности ванны или покрывать ее каким-либо полимерным материалом — винипластом, пластиком и др.

Известно, что углеродистая сталь не корродирует в щелочных растворах. Поэтому ванны химического и электрохимического обезжиривания в растворах NaOH не нуждаются в футеровке. По аналогии с этой практикой было бы целесообразно использовать для травления меди щелочной раствор. Так, рекомендуется [2] травление в концентрированном (400—600 г/л) растворе NaOH , но не меди, а термообработанных бронз, причем рабочая температура такого раствора 135—145 °С. И хотя ванна травления в растворе NaOH не требует футеровки, необходимость подогрева усложняет ее конструкцию.

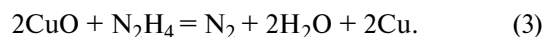
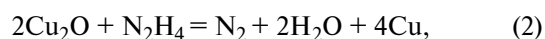
Таким образом, футеровка при изготовлении травильной ванны для травления в кислотных растворах и обеспечение подогрева ванны в случае щелочного травления приводят к усложнению аппаратного оформления технологического процесса и, как следствие, к повышению себестоимости продукции.

Целью данной работы являлась разработка такого способа травления меди, при котором процесс осуществлялся бы в стальных ваннах без футеровки и подогрева.

Выбор щелочного реагента

В гальваническом производстве широко используется нанесение металлических покрытий химическим восстановлением [3]. При этом находящиеся в растворе ионы металлов восстанавливаются до металлического состояния каким-либо химическим восстановителем: при химическом меднении это формалин, при химическом никелировании — гипофосфит натрия. Более сильным восстановителем является гидразин N_2H_4 , который химической промышленностью выпускается в виде гидразина-гидрата $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Гидразин может восстанавливать медь до металла не только из раствора, но и из твердой фазы, когда медь входит в состав оксидов, т.е. в состав окалина. Поскольку, как отмечалось выше, окалина является смесью оксидов двух- и одновалентной меди, восстановление медной окалина

гидразином происходит по следующим химическим реакциям [4]:



Поскольку гидразин-гидрат имеет щелочную среду, правомерно предположить, что если травление меди в гидразине-гидрате осуществимо, то проводить технологический процесс можно в стальных ваннах без футеровки. Кроме того, реакции (2) и (3) протекают с высокой скоростью при комнатной температуре [4], поэтому подогрев травильного раствора не понадобится.

Методики проведения измерений и опытов

Коррозионную стойкость углеродистой стали марки Ст 3 в гидразине-гидрате определяли весовым методом. Для этого стальной образец размером 20×20 мм и толщиной 2 мм, зачищенный до металлического блеска наждачной бумагой, помещали в гидразин-гидрат и выдерживали в нем при комнатной температуре в течение 1 мес. При этом измеряли на аналитических весах массу образца до и после опыта с точностью до четвертого знака.

Количество выделяющегося азота определяли объемным методом, который также широко применяется в коррозионных испытаниях.

Измерение электрохимических потенциалов меди и медной окалины проводили с помощью потенциостата П-5827 по отношению к хлорсеребряному электроду сравнения с последующим пересчетом результатов на водородную шкалу.

Для объемных и потенциостатических измерений использовали образцы из медной фольги размером 10×10 мм, которые предварительно выдерживали в лабораторной печи при температуре 800 °С в течение 1 ч, в результате чего они покрывались медной окалиной черного цвета. Для проведения технологических опытов по возможности травления меди в гидразине-гидрате применяли медные прутки диаметром 12 мм, которые также предварительно покрывали окалиной по вышеуказанному способу. В химический стакан заливали 1 л гидразина-гидрата технического (ГОСТ 19503-88, содержание собственно гидразина 64 %) и помещали в него образец на медной проволоочной подвеске. С помощью стационарного рН-метра марки

WTW установлено, что рН гидразина-гидрата составляет 11,5 ед.

Результаты испытаний и их обсуждение

Коррозионные испытания показали, что масса стального образца, выдержанного в гидразине-гидрате в течение 1 мес., не изменилась. Следовательно, углеродистая сталь марки Ст 3 в гидразине-гидрате является коррозионно-стойкой.

В ходе объемных измерений установлено, что в первые 12 мин процесса объем выделившегося азота линейно зависит от продолжительности травления (рис. 1), после чего его временная зависимость асимптотически приближается к горизонтали. По нашему мнению, полученные результаты (см. рис. 1) следует понимать следующим образом. В начале процесса окалина по всей поверхности образца вступает с гидразином в реакции (2) и (3). Они протекают с постоянной скоростью, поэтому количество выделившегося азота возрастает во времени линейно. Однако толщина окалины на разных участках поверхности не одинакова. По истечении ~14 мин в отдельных зонах образца, имевших более тонкий слой окалины, реакция прекращается, т.е. процесс травления заканчивается. Площадь участков поверхности с более толстой окалиной быстро сокращается, поэтому приращение объема азота также быстро замедляется и зависимость приближается к асимптоте.

Изменение во времени электрохимического потенциала медного образца, покрытого окалиной, по мере его выдержки в гидразине-гидрате (рис. 2) несколько аналогичен изменению объема выделившегося азота (см. рис. 1). Величина электрохимического потенциала меди (чистой медной фольги, т.е. не покрытой окалиной) в гидразине-гидрате равна

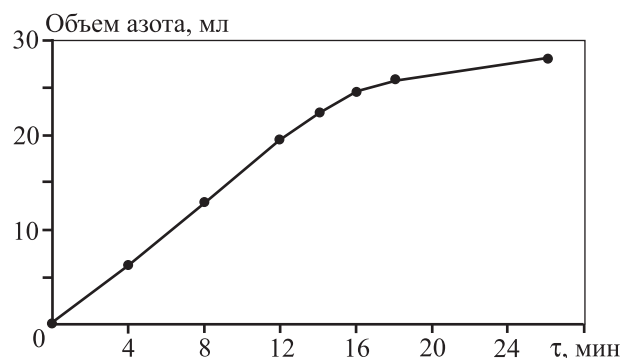


Рис. 1. Количество выделившегося азота в процессе травления образца

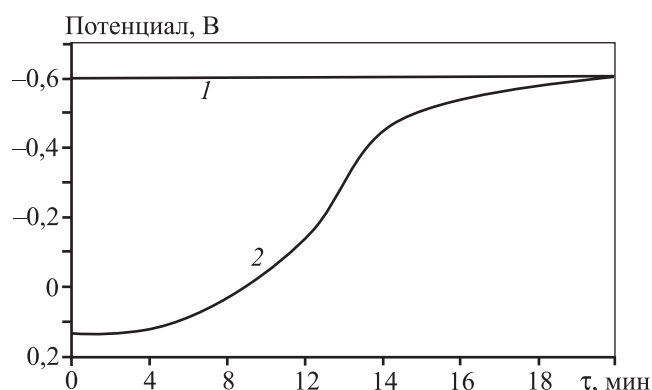


Рис. 2. Изменение во времени электрохимического потенциала меди (1) и медного образца, покрытого окалиной (2), в гидразине-гидрате

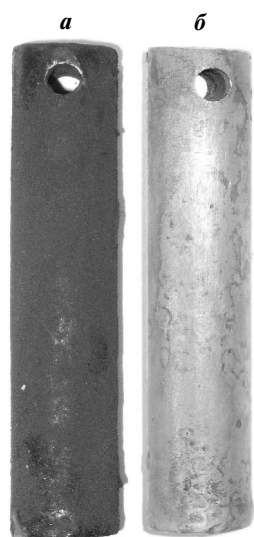


Рис. 3. Медный пруток с окалиной на поверхности (а) и тот же образец после травления в гидразине-гидрате (б)

—0,62 В и остается постоянной на этом уровне при выдержке меди в этой среде (прямая 1 на рис. 2). Значение начального электрохимического потенциала медного образца, покрытого окалиной, составляет 0,14 В (кривая 2 на рис. 2). Этот потенциал

правомерно идентифицировать с потенциалом медной окалины в гидразине-гидрате. Как уже указывалось выше, по мере восстановления окалины все большая часть поверхности медного образца освобождается от нее, при этом потенциал образца приобретает некоторое компромиссное значение между потенциалами собственно окалины и меди в растворе гидразина-гидрата. В ходе сокращения площади образца, занятой окалиной, его потенциал стремится к потенциалу меди, асимптотически приближаясь к нему при длительности опыта ≥ 14 мин (см. рис. 2). Таким образом, по нашему мнению, результаты объемных и потенциостатических измерений согласуются между собой.

Возможность практического использования травления меди гидразином была проверена на медных прутках (рис. 3). Визуальный контроль за процессом показал, что сразу же вся поверхность образца покрывается пузырьками азота, которые

увеличиваются в размерах, находясь еще на поверхности, т.е. на медной окалине. Однако по достижении некоторого объема они отрываются от окалины и, барботируя через слой жидкости, удаляются в атмосферу. Зарождение пузырьков азота, их рост, отрыв от поверхности окалины и барботирование через слой жидкости продолжаются в течение всего процесса травления.

Наиболее интенсивно процесс барботирования гидразина-гидрата азотом происходит в первые 10–15 мин, после чего его интенсивность снижается и примерно к 28 мин от начала процесса полностью прекращается. Эти данные визуального контроля в принципе согласуются с результатами объемных измерений (см. рис. 1 и 2). Окончание барботирования показывает, что процесс травления закончился — поверхность образца свободна от окалины и приобретает характерный для меди красноватый цвет (см. рис. 3, б).

Визуально также установлено, что по мере протекания химических реакций (2) и (3) наряду с азотом от образца отделяется и другой продукт восстановления окалины — медь в виде дисперсных частиц. При этом более дисперсные частицы меди всплывают на поверхность жидкости, а менее дисперсные тонут, скапливаясь на дне сосуда. Небольшая их часть остается на поверхности образца, но при его промывке в проточной воде они самопроизвольно отделяются.

Заключение

Таким образом, травление меди гидразином-гидратом вполне может быть использовано вместо применяемого в настоящее время кислотного травления. При этом заметно упрощается конструкция травильных ванн и исключается растравливание основного металла (меди). Информативным параметром окончания процесса травления является прекращение процесса выделения азота.

Литература

1. Лайнер Л.И. Современная гальванотехника. М.: Машиностроение, 1967.
2. Гальванические покрытия в машиностроении: Справочник / Под ред. М.А. Шлугера. М.: Машиностроение, 1985. Т. 1.
3. Никандрова Л.И. Химические способы получения металлических покрытий. Л.: Машиностроение, 1971.
4. Неницеску К. Общая химия. М.: Мир, 1968.