

УДК 541.13:669.5:546.175—323

*Р. Е. ТЕОДОРОВИЧ, канд. хім. наук, І. М. ТОРОПОВСЬКА, канд. техн. наук,
Б. І. РОВЕЦЬКА, А. Ф. БУР'ЯНЕНКО, І. В. ЯВНИЙ, канд. техн. наук,
А. П. ГРАБАРОВСЬКА, канд. техн. наук, М. А. ХОМУТ*

ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ РОЗЧИНЕННЯ МІКРОЦИНКУ В АЗОТНІЙ КИСЛОТІ

Електрохімічна поведінка мікроцинку в азотній кислоті вивчена недостатньо [4, 5] для регулювання процесом одержання металевих друкарських форм однопроцесним способом травлення, тому ми знімали катодні та анодні поляризаційні криві, а також вимірювали стаціонарні потенціали мікроцинку в HNO_3 різної концентрації.

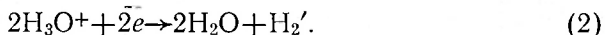
Дослідження проводили на дискових мікроцинкових електродах з робочою поверхнею $0,075 \text{ см}^2$, впресованих у тефлонові муфти, у деаерованих водних розчинах кислоти при їх постійному перемішуванні магнітною мішалкою.

Потенціали вимірювали при допомозі насиченого хлорсрібного електрода і переводили відносно водневого. Середні значення стаціонарних потенціалів одержано на основі п'яти-шести вимірювань. Полярizaційні криві знімали зі швидкістю розгортки $10 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$.

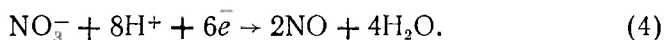
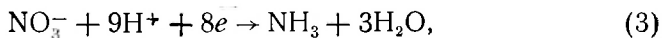
Вивчення впливу концентрації азотної кислоти на стаціонарний потенціал (ϕ) мікроцинкового електрода показало, що збільшення концентрації кислоти від 0,2 до 2 М призводить до зміщення ϕ -потенціалу до додатних значень. Дальші зміни концентрації азотної кислоти від 2,2 до 3,5 М практично не впливають на значення потенціалу (рис. 1).

Підвищення температури в границях $25\text{—}40^\circ \text{C}$ зміщає ϕ -потенціал у від'ємну сторону. Такий вплив рН розчину і температури на електродний потенціал можна пов'язати зі зміною механізму розчинення мікроцинку при різних концентраціях і температурах азотної кислоти.

Під час розчинення металу в кислих розчинах відбуваються паралельно дві реакції: реакція переходу іонів цинку з металеві решітки у розчин і реакція розряду іонів гідроксонія на металі з виділенням молекулярного водню



В азотній кислоті, крім цих реакцій, ще проходять реакції відновлення NO_3^- , які супроводжуються приєднанням 2—8 електронів, наприклад:



Відомо [2], що збільшення співвідношення $\text{HNO}_3 : \text{Me}$ призводить, з одного боку, до зменшення кількості водню, який виділяється при розчиненні металів в азотній кислоті (1), з другого, до підвищення кількості продуктів відновлення NO_3^- -групи.

Із наведених експериментальних даних можна припустити, що при підвищенні концентрації азотної кислоти реакції (3), (4) мають більший вплив на зміщення стаціонарного потенціалу досліджуваного електрода, ніж реакція (2). Таке припущення підтверджується й тим, що зменшення концентрації кислоти сповільнює процес зміщення стаціонарного потенціалу в катодну сторону (рис. 2).

Підвищення температури майже не впливає на період встановлення постійних значень стаціонарних потенціалів.

На катодних полярizaційних кривих для 0,2—1,0 М розчинів кислот (рис. 3) можна виділити два граничних струми, а при більш високих концентраціях кислоти — лише один. При цьому граничний струм при потенціалах 1,4—1,7 В зменшується з підвищенням температури та концентрації кислоти (у досліджуваному інтервалі концентрацій).

Крім цього, катодний процес утруднюється в умовах пониження граничного струму. Отже, на мікроцинковому катоді в азотній кислоті малих концентрацій при потенціалах першого граничного струму відбувається реакція відновлення NO_3^- -груп. Збільшення катодної поляризації сприяє розряду іонів водню. У тих умовах частка даної реакції у загальному катодному процесі зростає з пониженням концентрації кислоти й температури.

Слід також відзначити, що область пасивного стану мікроцинка при анодній поляризації збільшується з підвищенням концентрації кислоти (рис. 3).

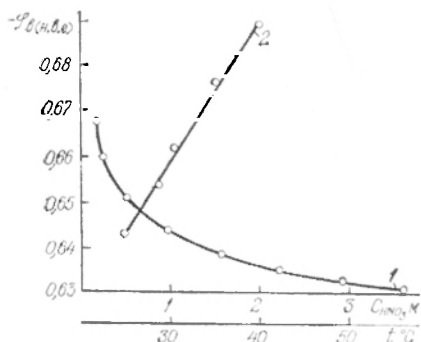


Рис. 1. Залежність стаціонарного потенціалу мікроцинкового електрода від:

1 — концентрації азотної кислоти ($t = 25 \pm 0,1^\circ \text{C}$); 2 — температури, ($C_{\text{HNO}_3} = 1,05 \text{ M}$).

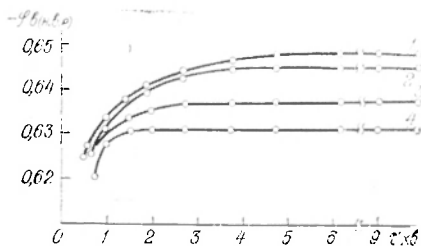


Рис. 2. Залежність стаціонарного потенціалу мікроцинкового електрода від часу при концентраціях кислоти, М:

1 — 0,50; 2 — 0,93; 3 — 2,60; 4 — 3,03; ($t = 25 \pm 0,1^\circ \text{C}$).

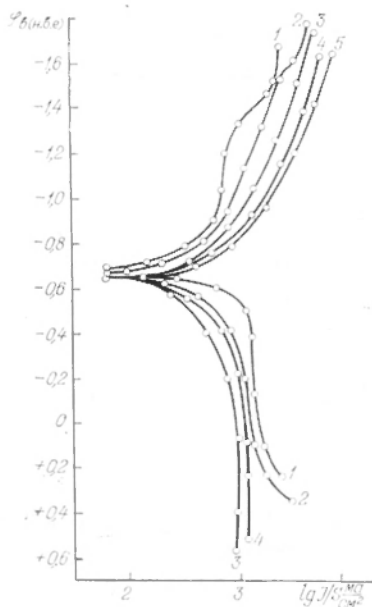


Рис. 3. Поляризаційні криві мікроцинкового електрода в азотній кислоті концентрацій, М:

1 — 0,50; 2 — 0,93; 3 — 1,80; 4 — 2,60; 5 — 3,50 ($t = 25 \pm 0,1^\circ \text{C}$)

Таким чином, умови процесу розчинення мікроцинка в азотній кислоті мають великий вплив на механізм розчинення, електрохімічні характеристики металу, які в свою чергу призводять до зміни заряду поверхні металу [1]. Одночасно цей заряд зумовлює адсорбційні властивості металу відносно захисних компонентів травильного розчину, що й визначає поведінку мікроцинка в технологічних умовах і забезпечує відповідну якість кліше. Тому при зміні технологічного режиму травлення важливо враховувати

електрохімічні властивості мікроцинку в заданих умовах і на основі цього при необхідності коректувати склад захисних до-
бавок.

Список літератури: 1. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия. М., «Высшая школа», 1975. 2. Гринберг А. А., Вьюгина А. Ф. О взаимодействии азотной кислоты с магнием. — «Журнал неорганической химии», 1960, т. 5, № 6. 3. Некрасов Б. В. Курс общей химии. М., Госхимиздат, 1952. 4. Петров Л. Н. Исследование физикохимии ингибирования печатающих элементов при эмульсионном травлении печатных форм и разработка технологии процесса травления. Автореф. на соиск. уч. степени докт. тех. наук. Баку, 1971. 5. Петров Л. Н. Электрохимические характеристики цинковых сплавов для эмульсионного травления. — «Полиграфия», 1968, № 12. 6. Синяков Н. И. Технология изготовления фотомеханических печатных форм. М., «Книга», 1974.

R. E. TEODOROVICH, I. N. TOROPOVSKAYA, B. I. ROVETSKAYA,
A. F. BURYANENKO, I. V. YAVNY, A. F. GRABAROVSKAYA, M. A. HOMUT

ELECTROCHEMICAL RESEARCH OF DISSOLVING OF MICROZINC IN NITRIC ACID

Summary

Electrochemical behaviour of zinc alloy in solutions of nitric acid of different concentration and temperature is studied.

Authors concluded that the conditions of dissolving of microzinc influence in the mechanism of dissolving and its electrochemical characteristics.