

УДК 621.794.42:546.56

Л.М. Егорова, В.И. Ларин, Э.Б. Хоботова, В.В. Даценко, О.И. Юрченко, М.А. Добрян

ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ РАСТВОРЕНИЯ α -ЛАТУНИ В ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ

Показано, что определение механизма растворения α -латуни возможно при использовании величин E_a , определенных для отдельных участков зависимости $\lg v - 1/T$. Лимитирующей стадией растворения латуни Л-62 с ростом температуры становится диффузия, что более выражено для растворов с добавкой NH_4Cl . Снятие кинетических ограничений растворения латуни связано с облегчением ионизации медной компоненты сплава с ростом температуры.

ВВЕДЕНИЕ. Развитие учения о механизме химического растворения металлов и сплавов важно как с теоретической, так и с практической точки зрения. Для получения обоснованных представлений о процессах растворения металлов с целью познания их механизма, управления протеканием отдельных стадий и процессом в целом необходимы знания о кинетике процесса и природе элементарных актов. Это относится к исследованию физико-химических закономерностей химического растворения меди и ее сплавов. Изучение механизма и кинетики данных реакций имеет значение не только с позиций обогащения теоретических представлений о путях растворения меди и медных сплавов в различных средах, но и о поведении других многовалентных металлов в аналогичных условиях.

Важными параметрами процесса растворения металлов с позиций формальной кинетики являются скорость и энергия активации. В работах [1–3] изучена кинетика растворения меди в хлоридных растворах. Согласно температурным зависимостям констант скорости реакции ($\lg k - 1/T$) найдены энергии активации (E_a) растворения меди в различных хлоридных растворах: $\text{FeCl}_3 - E_a = 12.8 \pm 1.02 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $\text{CuCl}_2 - E_a = 22.5 \pm 1.8 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ [3]. Значения E_a для медно- и железохлоридных растворов свидетельствуют о диффузионном лимитировании процесса. Довольно высокое значение $E_a = 31.8 \pm 2.3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ растворения меди в медно-аммиачных растворах свидетельствует о смешанном диффузионно-кинетическом контроле реакции [1, 2]. Однако в литературе мало сведений о кинетических параметрах химического растворения сплавов меди, в частности α -латуней. В то же время подобные данные могут быть полезными с практической точки зрения. Варьирование скорости реакции можно использовать как для ин-

тенсификации, так и для торможения процесса растворения латуней в различных технологиях, оптимизации процессов размерного травления латуней, нахождения методов их противокоррозионной защиты и разработки новых составов травильных растворов.

Цель работы — определение энергии активации химического растворения латуни Л-62 в растворах хлорида железа (III) с различными добавками и выяснение механизма гетерогенного процесса в зависимости от условий его протекания.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Кинетику растворения α -латуни изучали методом вращающегося дискового электрода (ВДЭ), позволившего получить хорошо воспроизводимые результаты. Диски изготавливали из латуни марки Л-62. Скорость вращения электрода варьировали в интервале $0-90 \text{ об}\cdot\text{с}^{-1}$. Скорость вращения ВДЭ $\omega = 74 \text{ об}\cdot\text{с}^{-1}$ позволяет имитировать гидродинамические условия струйного травления металлов в производственных условиях.

Концентрации ионов Cu(II) и Zn(II) определяли атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре Сатурн при длине волны для цинка 213.9, для меди — 324.8 нм.

Определение энергии активации растворения латуни Л-62 в хлоридных растворах возможно несколькими методами. Они могут использоваться при нормальном поведении скорости реакции (v) в зависимости от температуры, когда v увеличивается с ростом температуры, что характерно для большинства простых реакций. Подобные $v-T$ зависимости получены при растворении латуни Л-62 в растворах хлорида железа (III) с добавками NH_4Cl и HCl (рис. 1).

Нормальное температурное поведение v определяется зависимостью константы скорости реакции от температуры согласно уравнению Арре-

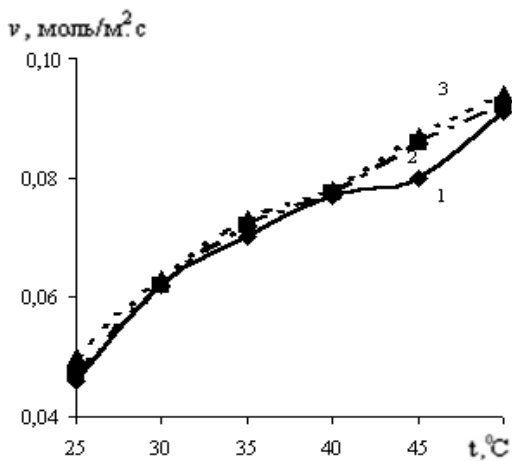


Рис. 1. Температурная зависимость скорости растворения латуни Л-62 в растворах 1.0 М FeCl₃ с добавкой NH₄Cl концентрации, моль/л: 1 — 0.75; 2 — 1.0; 3 — 1.55.

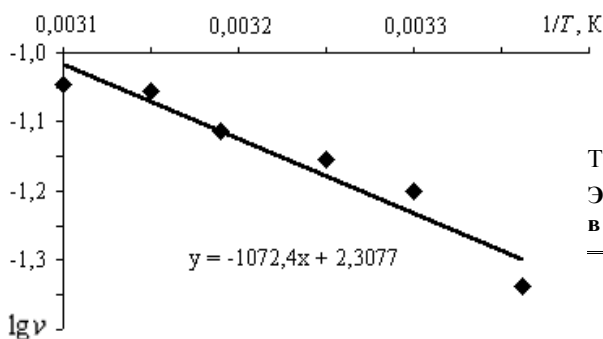


Рис. 2. Зависимость $\lg v - 1/T$ при растворении латуни Л-62 в растворе состава, моль/л: 1.0 FeCl₃ + 0.75 NH₄Cl.

ниуса. Для реакций, закон действующих масс которых неизвестен, может применяться закон Аррениуса в общей форме [4]:

$$v = A_c e^{-E_a/RT},$$

где множитель A_c не зависит от температуры. Поскольку для процесса ионизации латуни Л-62 вид закона действующих масс неизвестен, для определения E_a использовалась общая форма закона Аррениуса.

Первый метод определения E_a заключался в построении зависимостей $\lg v - 1/T$ и определении энергии активации по тангенсу угла наклона прямых. Пример построения прямой $\lg v - 1/T$ приведен на рис. 2. Согласно данной графической зависимости, $E_a =$

$= -\text{tg}\alpha \cdot 2.3 \cdot R = -(-1072.4) \cdot 2.3 \cdot 8.31/1000 = 20.5$ кДж/моль. В табл. 1 (2-й столбец) приведены результаты расчетов E_a для всех исследованных растворов.

Второй подход в определении E_a основывается на том, что в гетерогенно-химических процессах, к которым относится ионизация латуни, выделяются отдельные стадии, среди которых обязательны: диффузия реагирующих веществ к поверхности раздела (или продуктов реакции от границы раздела фаз) и собственно химическая реакция. Протекание реакции в диффузионной или кинетической области зависит от нескольких факторов, среди которых выделяются температура и перемешивание раствора. Изменение лимитирующей стадии реакции с ростом температуры связано с различной температурной зависимостью скорости диффузии и скорости реакции. Как правило, энергия активации химической реакции (в рассматриваемом случае акта ионизации компонентов латуни) больше, чем энергии активации процесса диффузии. Поэтому с повышением температуры скорость реакции растет быстрее, при этом общая скорость процесса лимитируется диффузи-

Т а б л и ц а 1

Энергия активации растворения латуни Л-62 (E_a , кДж/моль) в хлоридных растворах, определенная различными методами

Состав раствора, моль/л	E_a , установленная по линиям тренда зависимости $\lg v - 1/T$			
	по всему температурному интервалу 298–323 К	для определенных температурных интервалов		
		T , К	E_a	E_a ср
1.0 FeCl ₃ + 0.75 HCl	17.6	298–303	39.8	27.7
		303–323	15.6	
1.0 FeCl ₃ + 1.0 HCl	17.6	298–303	36.9	26.7
		303–323	16.4	
1.0 FeCl ₃ + 1.5 HCl	16.7	298–308	30.8	21.7
		308–323	12.5	
1.0 FeCl ₃ + 0.75 NH ₄ Cl	20.5	298–303	41.9	23.0
		303–318	23.4	
		318–323	3.7	
1.0 FeCl ₃ + 1.0 NH ₄ Cl	21.6	298–303	38.5	22.4
		303–318	25.1	
		318–323	3.7	
1.0 FeCl ₃ + 1.5 NH ₄ Cl	19.0	298–303	36.7	21.3
		303–318	21.7	
		318–323	5.4	

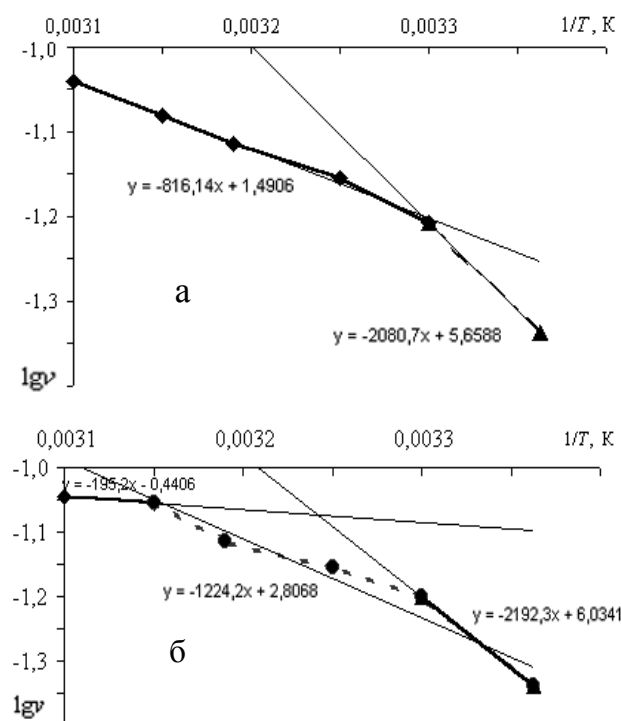


Рис. 3. Зависимость $\lg v$ — $1/T$ в кинетической и диффузионной области при растворении латуни Л-62 в растворах состава, моль/л: $1.0\text{FeCl}_3 + 0.75\text{HCl}$ (а) и $1.0\text{FeCl}_3 + 0.75\text{NH}_4\text{Cl}$ (б).

ей. В этом случае на зависимостях $\lg v$ — $1/T$ можно выделить участки с разными наклонами, что и наблюдается на рис. 2. Примеры графического определения E_a для различных областей процесса приведены на рис. 3. При травлении латуни в растворах с добавкой HCl наблюдаются два прямолинейных участка зависимостей $\lg v$ — $1/T$ (рис. 3, а), а для растворов с добавкой NH_4Cl — три прямолинейных участка (рис. 3, б), средний из которых соответствует области, переходной от кинетического к диффузионному ограничению процесса. Результаты расчетов E_a для различных областей процесса приведены в табл. 1 (4-й столбец). Более резкое падение E_a с ростом температуры свидетельствует о снятии кинетических затруднений и выраженности диффузионного лимитирования при растворении латуни в растворах с компонентом NH_4Cl .

Во всех экспериментах по растворению α -латуни скорость вращения ВДЭ, изготовленного из сплава Л-62, равнялась 74 об/с. При низких температурах данная скорость перемешивания раствора снимает ограничения диффузии, но при повышении температуры гидродинамические условия не могут обеспечить необходимого подвода реагентов к межфазной границе или отвода продуктов реакции от поверхности латуни.

В 5-м столбце табл. 1 показаны значения E_a , усредненные по отдельным температурным областям. Сравнение с первым методом определения E_a (2-й столбец) показывает превышение E_a ср, что особенно выражено для растворов с добавкой соляной кислоты. Для хлоридных растворов с добавкой NH_4Cl данные значения E_a практически одинаковы.

Энергию активации также можно рассчитать (третий метод) по уравнению

$$E_a = \frac{\ln v_{T_2} / v_{T_1} \cdot R T_1 T_2}{T_2 - T_1},$$

используя значения скорости растворения α -латуни для двух известных температур. Исходные данные для расчета и расчетные величины E_a приведены в табл. 2. С увеличением температуры отмечается уменьшение энергии активации растворения латуни. Среднее значение E_a (табл. 2) близко

Т а б л и ц а 2

Расчетные значения энергии активации растворения латуни Л-62 в хлоридных растворах

T, K	1.0FeCl ₃ + 0.75HCl			1.0FeCl ₃ + 0.75NH ₄ Cl		
	v, моль/м ² ·с	E _a , кДж/моль	γ ₅	v, моль/м ² ·с	E _a , кДж/моль	γ ₅
298	3.02	46.8	1.32	3.02	50.6	1.36
303	4.0	—	—	4.1	—	—
303	4.0	20.2	1.14	4.1	14.7	1.11
308	4.56	—	—	4.55	—	—
308	4.56	15.2	1.1	4.55	16.7	1.11
313	5.0	—	—	5.03	—	—
313	—	—	—	5.03	19.6	1.14
318	—	—	—	5.73	—	—
318	—	—	—	5.73	3.3	1.02
323	—	—	—	5.82	—	—
E _a ср	—	27.4	—	—	21.0	—

к $E_{a\text{ ср}}$ (5-й столбец табл. 1) для растворов одинаковых составов.

В табл. 2 приведены температурные коэффициенты скорости реакции γ_5 . Величина γ_5 должна изменяться в зависимости от E_a согласно уравнению [4]:

$$\gamma_5 \approx 1 + \frac{\Delta T \cdot E_a}{RT_1^2}.$$

В интервале $E_a=10\text{--}50$ кДж/моль это соответствует изменению γ_5 от 1.06 до 1.35. Величина γ_5 изучаемой реакции практически укладывается в данный интервал.

С ростом температуры механизм растворения латуни Л-62 меняется. Определенные величины энергии активации достаточно малы. Для большинства химических процессов E_a лежит в интервале 50—250 кДж/моль [5]. Если $E_a < 40$ кДж/моль, то реакция идет очень быстро [6]. Малые величины E_a свидетельствуют об участии в реакции не молекул, а атомов или радикалов. Для взаимодействия ионов E_a близка к нулю. В изучаемой реакции растворения α -латуни принимают участие атомы и ионы, что проявляется в невысоком значении E_a в кинетической области. Показателем большого числа активных частиц является отношение E_a/T [7]. Если отношение $E_a/T < 50$ кал/К ($T=300$ К), то доля активных частиц больше 10^{-10} , чему соответствует очень высокая скорость взаимодействия. В рассматриваемом случае отношение E_a/T для кинетической области протекания процесса изменяется в пределах 24.5—33 кал/К.

Причиной изменения природы лимитирующей стадии растворения латуни Л-62 с ростом температуры является изменение коэффициентов селективности (Z) растворения компонентов сплава (рис. 4). Коэффициент селективности растворения цинка больше Z_{Cu} практически по всему температурному интервалу. Максимальная разница между Z_{Zn} и Z_{Cu} наблюдается в области температур 30—35 °С (добавки NH_4Cl) и 30 °С (добавки HCl). Для растворов с добавкой HCl температурный интервал, в котором выражена селективность растворения Zn , уже, чем для растворов с добавкой NH_4Cl . Кроме того, для солянокислых растворов характерно волнообразное изменение коэффициентов селективности компонентов сплава (рис. 4, б). При растворении латуни в растворах с добав-

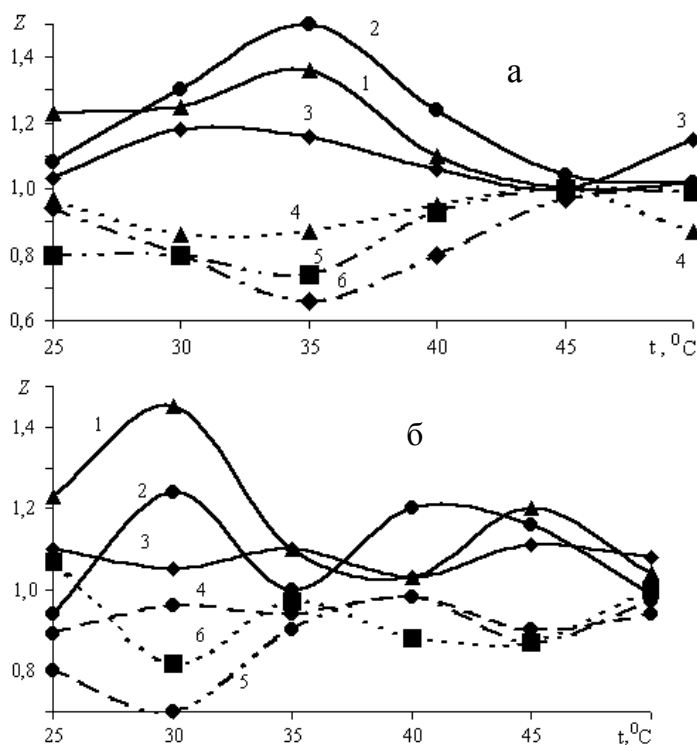


Рис. 4. Зависимость коэффициентов селективности растворения компонентов латуни Л-62: 1–3 — Z_{Zn} , 4–6 — Z_{Cu} в растворах состава, моль/л: 1, 5 — $1.0\text{FeCl}_3 + 0.75\text{NH}_4\text{Cl}$; 2, 6 — $1.0\text{FeCl}_3 + 1.0\text{NH}_4\text{Cl}$; 3, 4 — $1.0\text{FeCl}_3 + 1.5\text{NH}_4\text{Cl}$ (а); 1, 5 — $1.0\text{FeCl}_3 + 0.75\text{HCl}$; 2, 6 — $1.0\text{FeCl}_3 + 1.0\text{HCl}$; 3, 4 — $1.0\text{FeCl}_3 + 1.5\text{HCl}$ (б).

кой NH_4Cl селективность растворения Zn уменьшается в порядке изменения $C_{\text{NH}_4\text{Cl}}$: $1.0 > 0.75 > 1.5$ (рис. 4, а). Для растворов с добавкой HCl при возрастании C_{HCl} селективность растворения цинка уменьшается только в интервале температур до 35 °С.

Сближение значений Z_{Zn} и Z_{Cu} при растворении латуни в растворах с компонентом NH_4Cl начинается с температуры 35 °С, а для растворов с HCl — с 30 °С. Именно при этих температурах существенно уменьшается величина E_a . Равномерность растворения сплава достигается при 50 °С при концентрациях NH_4Cl 0.75—1.0 М и при 45 °С — при $C_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 1.5$ М (рис. 4, а). Высокая концентрация хлоридных добавок NH_4Cl и HCl при 50 °С вызывает некоторое расхождение Z_{Zn} и Z_{Cu} .

Для растворов с добавкой NH_4Cl прослеживается корреляция: уменьшение E_a с температурой сопровождается уменьшением Z_{Zn} и возрастанием Z_{Cu} . Таким образом, кинетические затруднения уменьшаются при облегчении растворения медной компоненты сплава. Это подтверждается резуль-

татами по влиянию концентрации ионов хлора в растворе на энергию активации (4-й столбец табл. 1). При одинаковой температуре увеличение C_{Cl^-} вызывает уменьшение E_a независимо от вида хлоридной добавки. Однако для растворов с компонентом NH_4Cl уменьшение E_a более выражено. Таким образом, снижение pH растворов определяет более медленный переход от кинетических к диффузионным затруднениям растворения латуни. Кислотность же раствора более влияет на ионизацию цинкового компонента сплава.

В области диффузионного ограничения растворения латуни E_a выше для растворов с добавкой HCl , из чего можно сделать предположение, что решающее значение имеет отвод продуктов реакции от межфазной границы. Косвенно скорость диффузии можно оценить по коэффициентам диффузии ионов меди и цинка. При $25^\circ C$ $D_0 \cdot 10^9, m^2 \cdot c^{-1}$ соответственно равны: $1/2 Cu^{2+} — 0.75, Zn^{2+} — 0.71$ [8].

ВЫВОДЫ. Определение величины энергии активации гетерогенной реакции растворения α -латуни возможно любым из трех рассмотренных методов. Усредненные значения E_a дают возможность приблизительно судить о механизме процесса. Среднее значение E_a , определенное различными методами, в случае растворения латуни в растворах с компонентами $FeCl_3$ и NH_4Cl практически неизменно. Для растворов $FeCl_3 + HCl$ характерен больший разброс средних значений E_a , менее приемлемым является метод определения E_a по линиям тренда зависимости $lgv—1/T$ по всему исследованному температурному интервалу.

Обоснование механизма растворения α -латуни возможно при использовании величин E_a , определенных для участков зависимости $lgv—1/T$, имеющих различный наклон. Лимитирующей стадией растворения латуни Л-62 с ростом температуры становится диффузия, что более выражено для растворов с добавкой NH_4Cl .

Снятие кинетических ограничений растворения латуни связано с облегчением ионизации медной компоненты сплава с ростом температуры.

РЕЗЮМЕ. Показано, що визначення механізму розчинення α -латуні можливо при використанні величин E_a , які визначені для певних ділянок залежності ($lgv—1/T$). Стадією, яка лімітує розчинення латуні Л-62, з ростом температури становиться дифузія, що більш виражено для розчинів з добавкою NH_4Cl . Зняття кінетичних лімітувань розчинення латуні пов'язано з полегшенням іонізації мідної компоненти сплаву з ростом температури.

SUMMARY. It was shown that determination of α -brass dissolution mechanism is possible with the use of E_a values which were determined for certain sections of $lgv—1/T$ dependence. Under the temperature increasing diffusion becomes the limiting stage of Cu62 brass dissolution. It is more expressed for the solutions with NH_4Cl addition. The elimination of kinetics limitation of brass dissolution is bound with the promotion of copper component ionization with temperature increasing.

1. Хоботова Э.Б. Автореф. дис. ... докт. хим. наук: -Харьков, 2003.
2. Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Горобец С.Д. // Вестн. Харьков. ун-та. -1993. -№ 377. -С. 92—95.
3. Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Егорова Л.М., Добриян М.А. // Наук. праці Донецького нац.-техн. ун-ту. Сер. Хімія і хім. технолог. -2008. -№ 137 (11). -С. 52—61.
4. Еришов Ю.А., Попков В.А., Берлянд А.С. и др. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов / Под ред. Ю.А. Еришова. -М.: Высш. шк., 2002.
5. Каратетьяни М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. -М.: Химия, 1981.
6. Евстратова К.И., Купина Н.А., Малахова Е.Е. Физическая и коллоидная химия / Под ред. К.И. Евстратовой. -М.: Высш. шк., 1990.
7. Киреев В.А. Курс физической химии. -М.: Химия, 1975.
8. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. -Л.: Химия, 1981.

Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет
НИИ химии при Харьковском национальном университете им. В.Н. Каразина

Поступила 22.10.2010