

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  $\alpha$ -ЛАТУНИ В ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ

Показано, что определение механизма растворения  $\alpha$ -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  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . 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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{Zn(II)}$  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  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{HCl}$  (рис. 1).

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

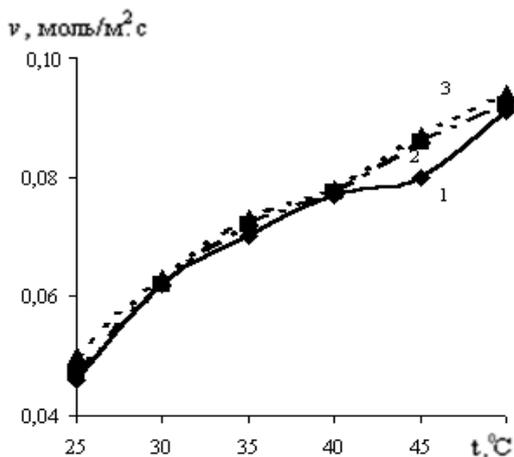


Рис. 1. Температурная зависимость скорости растворения латуни Л-62 в растворах 1.0 М FeCl<sub>3</sub> с добавкой NH<sub>4</sub>Cl концентрации, моль/л: 1 — 0.75; 2 — 1.0; 3 — 1.55.

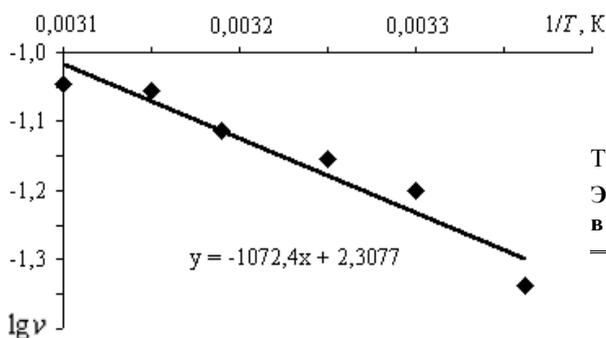


Рис. 2. Зависимость  $\lg v - 1/T$  при растворении латуни Л-62 в растворе состава, моль/л: 1.0 FeCl<sub>3</sub> + 0.75 NH<sub>4</sub>Cl.

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 <sub>3</sub> + 0.75 HCl	17.6	298–303	39.8	27.7
		303–323	15.6	
1.0 FeCl <sub>3</sub> + 1.0 HCl	17.6	298–303	36.9	26.7
		303–323	16.4	
1.0 FeCl <sub>3</sub> + 1.5 HCl	16.7	298–308	30.8	21.7
		308–323	12.5	
1.0 FeCl <sub>3</sub> + 0.75 NH <sub>4</sub> Cl	20.5	298–303	41.9	23.0
		303–318	23.4	
		318–323	3.7	
1.0 FeCl <sub>3</sub> + 1.0 NH <sub>4</sub> Cl	21.6	298–303	38.5	22.4
		303–318	25.1	
		318–323	3.7	
1.0 FeCl <sub>3</sub> + 1.5 NH <sub>4</sub> Cl	19.0	298–303	36.7	21.3
		303–318	21.7	
		318–323	5.4	

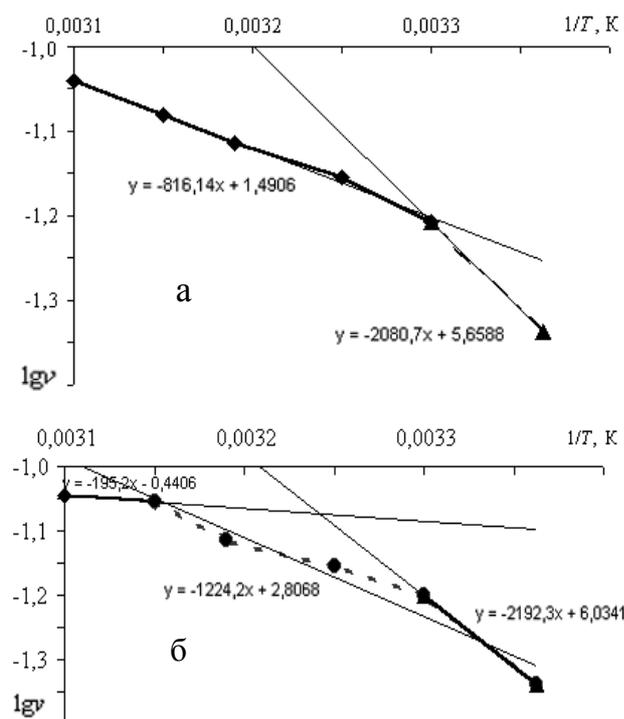


Рис. 3. Зависимость  $\lg v$ — $1/T$  в кинетической и диффузионной области при растворении латуни Л-62 в растворах состава, моль/л:  $1.0\text{FeCl}_3 + 0.75\text{HCl}$  (а) и  $1.0\text{FeCl}_3 + 0.75\text{NH}_4\text{Cl}$  (б).

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  $\text{HCl}$  наблюдаются два прямолинейных участка зависимостей  $\lg v$ — $1/T$  (рис. 3, а), а для растворов с добавкой  $\text{NH}_4\text{Cl}$  — 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  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Во всех экспериментах по растворению  $\alpha$ -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  $\text{NH}_4\text{Cl}$  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  $\alpha$ -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 <sub>3</sub> + 0.75HCl			1.0FeCl <sub>3</sub> + 0.75NH <sub>4</sub> Cl		
	v, моль/м <sup>2</sup> ·с	E <sub>a</sub> , кДж/моль	γ <sub>5</sub>	v, моль/м <sup>2</sup> ·с	E <sub>a</sub> , кДж/моль	γ <sub>5</sub>
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 <sub>a</sub> 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  $\gamma_5$ . Величина  $\gamma_5$  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  $\gamma_5$  от 1.06 до 1.35. Величина  $\gamma_5$  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  $\alpha$ -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  $Z_{\text{Cu}}$  практически по всему температурному интервалу. Максимальная разница между  $Z_{\text{Zn}}$  и  $Z_{\text{Cu}}$  наблюдается в области температур 30—35 °С (добавки  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) и 30 °С (добавки  $\text{HCl}$ ). Для растворов с добавкой  $\text{HCl}$  температурный интервал, в котором выражена селективность растворения  $\text{Zn}$ , уже, чем для растворов с добавкой  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Кроме того, для солянокислых растворов характерно волнообразное изменение коэффициентов селективности компонентов сплава (рис. 4, б). При растворении латуни в растворах с добав-

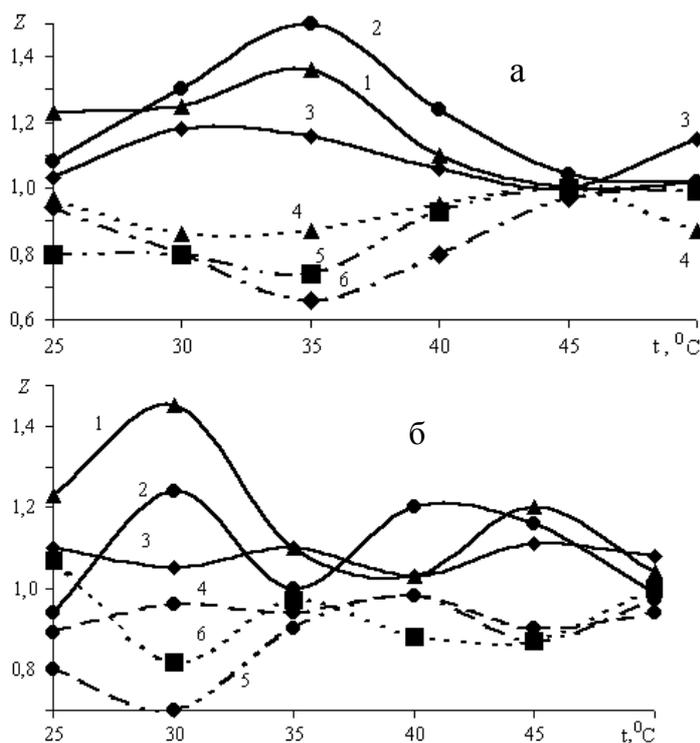


Рис. 4. Зависимость коэффициентов селективности растворения компонентов латуни Л-62: 1–3 —  $Z_{\text{Zn}}$ , 4–6 —  $Z_{\text{Cu}}$  в растворах состава, моль/л: 1, 5 —  $1.0\text{FeCl}_3 + 0.75\text{NH}_4\text{Cl}$ ; 2, 6 —  $1.0\text{FeCl}_3 + 1.0\text{NH}_4\text{Cl}$ ; 3, 4 —  $1.0\text{FeCl}_3 + 1.5\text{NH}_4\text{Cl}$  (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  $\text{NH}_4\text{Cl}$  селективность растворения  $\text{Zn}$  уменьшается в порядке изменения  $C_{\text{NH}_4\text{Cl}}$ :  $1.0 > 0.75 > 1.5$  (рис. 4, а). Для растворов с добавкой  $\text{HCl}$  при возрастании  $C_{\text{HCl}}$  селективность растворения цинка уменьшается только в интервале температур до 35 °С.

Сближение значений  $Z_{\text{Zn}}$  и  $Z_{\text{Cu}}$  при растворении латуни в растворах с компонентом  $\text{NH}_4\text{Cl}$  начинается с температуры 35 °С, а для растворов с  $\text{HCl}$  — с 30 °С. Именно при этих температурах существенно уменьшается величина  $E_a$ . Равномерность растворения сплава достигается при 50 °С при концентрациях  $\text{NH}_4\text{Cl}$  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  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{HCl}$  при 50 °С вызывает некоторое расхождение  $Z_{\text{Zn}}$  и  $Z_{\text{Cu}}$ .

Для растворов с добавкой  $\text{NH}_4\text{Cl}$  прослеживается корреляция: уменьшение  $E_a$  с температурой сопровождается уменьшением  $Z_{\text{Zn}}$  и возрастанием  $Z_{\text{Cu}}$ . 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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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