ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 7, № 2 (2006) С. 297-302

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 7, № 2 (2006) P. 297-302

УДК 544.636.23:544.653.22:620.194.23

ISSN 1729-4428

В.І. Похмурський, С.А. Корній, В.І. Копилець

Дослідження взаємодії компонентів водного хлоридовмісного середовища з поверхнею інтерметаліду $CuAl_2$: квантово-хімічний кластерний підхід.

Фізико-механічний інститут ім. Г.В.Карпенка НАН України м. Львів, 79601, вул. Наукова, 5
тел. (0322) 63-15-77, E-mail: pokhmurs@ipm.lviv.ua, kornii@ipm.lviv.ua

У роботі використано квантово-хімічний напівемпіричний кластерний підхід для моделювання поверхні інтерметалідної фази $CuAl_2$, яка є складовою алюмінієво-мідних сплавів типу AA2XXX. Методом PM3 розраховано геометричну та електронну структури кластерів, що моделюють поверхні (100) та (110) інтерметаліда. Проведено розрахунки параметрів адсорбційної взаємодії компонентів хлоридовмісного середовища – молекул води та іонів хлору з поверхнями вибраних кластерів. Показано, що молекула води адсорбується на поверхні інтерметаліду атомом кисню в надатомних положеннях кластерів. Досліджено вплив корозійно-активних іонів хлору на поверхню інтерметаліда в середовищі молекул води. Отримані розрахункові дані дали змогу порівняти вплив іонів хлору на поверхні (100) та (110) інтерметаліда. Для вивчення адсорбції хлор-іона з водного розчину використано молекулярну модель конкурентної адсорбції, яка дала змогу зробити висновок про переважаюче розчинення поверхні (110) порівняно із поверхнею (100). На основі отриманих результатів показано, що інтерметалідна фаза є складною електрохімічною системою із ділянками різної кристалографічної орієнтації та адсорбційними центрами алюміній-мідь, які можуть служити локальними областями катод-анод. Наявність таких областей може сприяти корозійному руйнуванню інтерметалідної фази.

Ключові слова: інтерметаліди, алюмінієвий сплав, квантово-хімічний підхід, кластерна модель, хемосорбція, хлор-іон, теплота адсорбції.

Стаття поступила до редакції 06.11.2005; прийнята до друку 15.01.2006

Вступ

Відомо, що основною та необхідною умовою, яка визначає перебіг корозійного процесу на поверхні металу, є наявність на ній мікрогальванічних елементів, тобто ділянок з різною величиною електродного потенціалу. Виникнення мікроділянок на поверхні металу може бути зумовлене не лише наявність різних домішок або дефектів, але й неоднорідністю захисних плівок на поверхні, різною ступеню деформації окремих її ділянок, різною концентрацією середовища тощо [1]. Тому, з практичної точки зору, значну цікавість представляють результати стосовно корозії твердих розчинів та інтерметалідних фаз. Наприклад, алюмінієво-мідний сплав типу AA2XXX містить три основних структурних складових: твердий розчин міді в алюмінії, інтерметалідна фаза $CuAl_2$ та практично чистий алюміній [2]. Найбільш поширений механізм корозійного руйнування даних сплавів полягає у міжкристалітній корозії за рахунок розчинення чистого алюмінію на границях зерен [3].

Однак, в рамках сучасних молекулярних підходів до вивчення теорії електрохімічної корозії металічна поверхня розглядається вже не як сукупність неоднорідних ділянок з різними властивостями, а як сукупність атомів одного або різних видів, які розміщуються в певних положеннях кристалічної гратки [4]. По відношенню до електроду ці атоми володіють різними значеннями електронних густин, внаслідок чого на поверхні створюється система локальних центрів анод–катод, що і зумовлює корозійне руйнування металу.

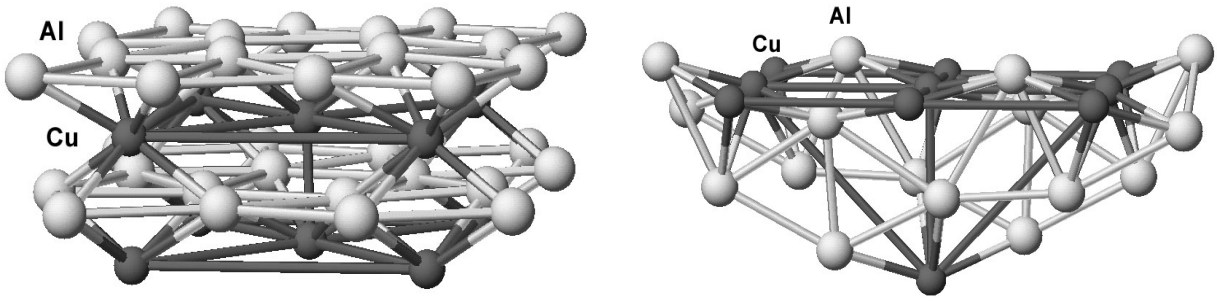
При встановленні контакту між металом та розчином електроліту відбувається процес адсорбції та орієнтації молекул води та іонів розчину по відношенню до поверхні металу з утворенням хімічних зв’язків. В результаті на поверхні металу відбувається помітний перерозподіл електронної густини та утворюється подвійний електричний шар. Тобто, формування подвійного електричного шару та електрохімічні реакції на поверхні металу в першу чергу пов’язані із адсорбційно-хімічною стадією [5], яка зумовлена утворенням хімічного зв’язку між поверхневими атомами металу та компонентами розчину. Попередня адсорбція компонентів розчину

із утворенням поверхневих сполук і є першопричиною корозійного розчинення металу у водних розчинах електролітів.

Отже, оцінку корозійного розчинення металів можна зробити, розглядаючи вплив молекул води та іонів розчину на міцність металічного зв'язку. Для цього на даний час широко використовують квантово-хімічні методи розрахунку в поєднанні із кластерною моделлю електрода [6,7].

I. Обґрунтування вибору методу та методики досліджень

Оскільки більшість сучасних неемпіричних та напівемпіричних квантово-хімічних методів розрахунку процесів, що протікають на межі метал – електроліт, ґрунтуються на уявленнях про локальні збурення поверхні металів частинками адсорбата, то характеристики адсорбції (енергетичні параметри процесу, структура поверхневих утворень) можуть бути відтворені розрахунками електронної будови молекул адсорбата та декількох найближчих до них атомів адсорбенту – кластера металу [8]. Металічні кластери як моделі поверхні електрода, дозволяють врахувати хімічну природу та стан поверхні електрода, що в значній мірі визначає кінетику та механізм електрохімічного процесу. В межах кластерної моделі можна отримати інформацію про взаємодію компонентів розчину з поверхнею



а) б)

Рис. 1. Кластери , що моделюють поверхні (100) (*а*) та (110) (*б*) інтерметаліду $CuAl_2$.

Таблиця 1

Розраховані параметри адсорбції молекули води на поверхнях (100) та (110) кластера $CuAl_2$.

Місце адсорбції		R(Me-O), Å	R(O-H), Å	α, °	β, °	φ, °	q(H_2O), ат.од.	-H, еВ
(100)	Al	1,811	0,956	66,5	110,9	87,2	0,175	0,231
	Cu	2,031	0,948	79,1	108,5	86,3	0,148	0,334
(110)	Al	1,762	0,951	69,3	108,5	84,5	0,271	0,384
	Cu	3,817	0,943	85,2	106,2	78,3	0,031	0,125

Таблиця 2

Розраховані параметри газофазної адсорбції хлор-іона на поверхнях (100) та (110) кластера $CuAl_2$.

Поверхня		R(Me-Cl^-), Å	φ, °	q(Cl^-), ат.од.	-H, еВ
(100)	Al	1,632	45,0	-0,456	2,063
	Cu	2,083	90,0	-0,481	1,280
(110)		1,983	52,5	-0,276	2,467

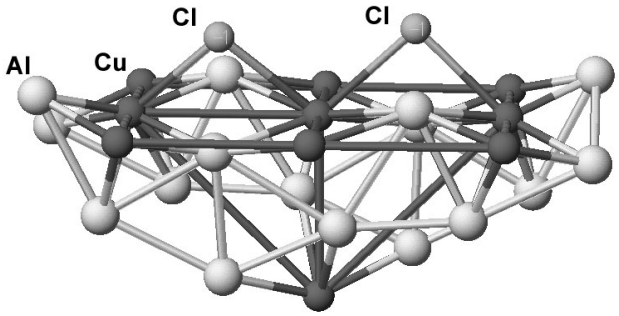


Рис. 2. Адсорбція іонів хлору на кластері, що моделює поверхню (110) інтерметаліду

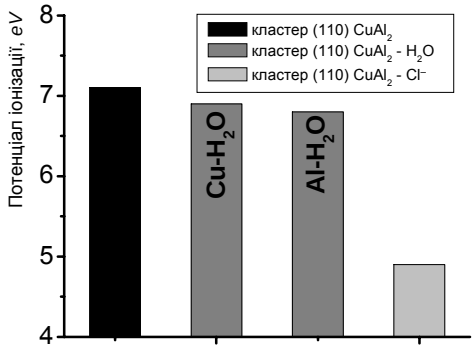


Рис. 3. Зміна потенціалу іонізації кластера інтерметаліду при адсорбції

електроду, про переважаючу орієнтацію молекул та іонів на поверхні, про розподіл заряду та геометричні параметри системи. Суттєвою перевагою кластерного підходу є можливість застосування добре розроблених напівемпіричних та неемпіричних методів квантової хімії для отримання даних про геометричну та електрону структуру системи.

На наш погляд для задач молекулярного моделювання водних розчинів на поверхні кластерів, які містять ~ 50 атомів більше підходять напівемпіричні методи, ніж складніші неемпіричні методи, які вимагають на декілька порядків більше комп'ютерного часу. Це підтверджують результати наших розрахунків [9, 10] та розрахунки інших авторів [11, 12, 13]. Зазначимо, що через обмеженість машинного часу більшість неемпіричних розрахунків можливі лише в базисах невеликого та середнього розмірів. Але навіть якщо розрахунок буде можливий і в досить великому базисі, буде знайдено не точний розв'язок рівняння Шредінгера, а лише його розв'язок в наближенні Хартрі-Фока. Таким чином, неемпіричні методи також передбачають використання певних наближень.

Напівемпіричні розрахунки, в даний час, проводять у валентному наближенні нехтування диференційним перекриттям [14]. За ним розрахунок проводять тільки для валентних електронів, а електрони внутрішніх оболонок включають у кістяк молекули, використовують мінімальний базис та нехтують значною частиною інтегралів. Останнє спрощення є найістотнішим та дозволяє значно спростити розрахунок. Неточність розрахунку при цьому можна частково компенсувати вдалим підбором параметрів. Застосування напівемпіричних методів для розв'язання вище поставлених завдань зумовлено порівняно невеликими затратами машинного часу, наявністю добре апробованих розрахункових програм та достатньою легкістю параметризації, яка забезпечує потрібну співмірність розрахункових та експериментальних даних.

Тому для квантово-хімічної оцінки взаємодії компонентів водного розчину з поверхнею інтерметаліду використовували напівемпіричний метод PM3 [15] розрахункового пакету MOPAC. [16] В цьому методі містяться параметри для атомів міді, алюмінію, кисню, хлору та водню, які приймають участь в утворенні хімічних зв'язків в системі водне хлоридовмісне середовище – інтерметалід $CuAl_2$.

II. Вибір кластера інтерметаліду $CuAl_2$

Інтерметалідна сполука $CuAl_2$ містить 51,1 атомних процентів міді. За літературними даними структура $CuAl_2$ побудована із сіток алюмінію, які в площинах $z = 0$ і ½ орієнтовані антисиметрично по відношенню одна до іншої [17]. Квадратні антипризми, що лежать над вершинами і центром основи гратки, центровані атомами міді, які утворюють сітки в площинах z = ¼ і ¾ . Тобто елементарна гратка $CuAl_2$ має шарувату структуру, за основу якої служить тетрагональна гратка міді з параметрами $a = 6{,}054$ Å і $c = 4{,}864$ Å. Для розрахунків вибирали чотиришаровий кластер, який містив два шари алюмінієвих сіток та два шари центрованих сіток міді. Атоми алюмінію в площині (xy) мають п'ять найближчих сусідів, відстань до яких складає 3 Å. Центральний атом міді розташований на віддалі 4,25 Å від чотирьох найближчих сусідів. Віддалі між шарами сіток міді та алюмінію складає 1,2 Å. Дослідження проводили на поверхнях (100) та (110) вибраного кластера інтерметалідної сполуки $CuAl_2$. (рис. 1, а,б). Кластер, що моделював поверхню (100) інтерметаліду містив 32 атоми алюмінію та 10 атомів міді, а кластер поверхні (110) – 16 атомів алюмінію та 10 атомів міді. Поверхня (110) кластера має ступеневу будову. Атоми алюмінію на поверхні такого кластера знаходяться на віддалі 0,56 Å від шару міді. Відстань між атомами алюмінію та міді на поверхні складала 2,67 Å. Міжатомні віддалі в обох кластерах в процесі розрахунку не оптимізувались.

III. Адсорбція молекул води

Проводили розрахунки параметрів адсорбційної взаємодії молекул води та іонів хлору з поверхнями вибраних кластерів. В загальному випадку адсорбція іонів з водних розчинів електролітів на поверхні електрода носить конкурентний характер, тобто супроводжується витісненням однієї або декількох молекул води з поверхні. Теплота адсорбції іона *H* при цьому залежить від ступеня його гідратації у розчині, теплоти адсорбції молекули води першого приповерхневого шару, а також міцності хімічного зв'язку іона з атомами металічної поверхні. У дослідженнях приймали, що перша гідратна оболонка іона хлору у розчині містить одну молекулу води, що можна представити наступним рівнянням:

$$Me(H_2O) + Cl^-(H_2O) \Leftrightarrow MeCl^-(H_2O) + H_2O\,. \qquad (1)$$

Тобто для коректної оцінки впливу агресивних іонів хлору на поверхню інтерметаліду необхідно вивчити адсорбцію молекул води, змоделювати поверхневий комплекс $MeCl^-(H_2O)$ та розрахувати енергетичний ефект конкурентної адсорбції.

Квантово-хімічному опису адсорбції молекул води на чистих металах міді та алюмінію присвячено значну кількість робіт [18, 19], в той же час нами не виявлено розрахунків характеристик такої адсорбції на сплавах алюмінію з міддю, а також на інтерметалідах $CuAl_2$. Аналіз літературних даних стосовно неемпіричних та напівемпіричних розрахунків адсорбції води, показує, що молекула води адсорбується на даних металах атомом кисню, а молекулярна площина нахилена до поверхні металу під кутом в межах 50-65°. Крім цього, на даних металах молекула води адсорбується переважно в вершинному поверхневому положенні (atop), при чому енергетичний виграш в порівняні з містковим (bridge) та міжвузловим (hollow) положеннями є

досить незначний. Тому дослідження адсорбції молекули води нами було проведено лише для однієї орієнтації, коли атом кисню знаходився проти одного з поверхневих атомів міді або алюмінію. При цьому оптимізували кут нахилу α молекулярної площини води до поверхні кластера, довжини зв'язків R(Cu-O), R(Al-O), R(O-H) та внутрішньомолекулярний кут β (кут HOH). Для зв'язку атом кисню – атом металу оптимізувався також кут нахилу φ до площини поверхні металу. Розраховані характеристики адсорбції молекули води на поверхнях (100) та (110) кластера $CuAl_2$ наведено в таблиці 1.

Як видно з приведених даних в таблиці 1, довжина зв'язку та валентний кут в адсорбованих молекул води слабо залежить від місць адсорбції та кристалографічної орієнтації кластера. Існує незначний частковий перенос заряду з адсорбованої молекули води на поверхню інтерметаліду, в результаті чого молекула набуває деякого позитивного заряду. Відрізняються кути нахилу площини HOH до поверхні, що можна пов'язати із сильнішою взаємодією атомів водню з атомами алюмінію ніж міді. Крім цього, шар міді поверхні (100) кластера є гідрофільнішим за алюмінієвий шар, про що свідчить вища теплота адсорбції H. Розрахований кут нахилу зв'язку Me-O до площини поверхні металу свідчить про те, що найбільш енергетично вигідне положення молекули води на поверхні інтерметаліду є надатомне (atop). Такий результат не суперечить літературним даним щодо адсорбції води на міді та алюмінії і свідчить про локальну взаємодію молекул води з поверхневими атомами. Результати адсорбції молекули води на поверхні (110) кластера $CuAl_2$. вказують на те, що молекула води переважно розміщується над атомами алюмінію. Енергетичний мінімум на атомах міді існує при досить великій віддалі від поверхні (3,8 Å) та незначній теплоті адсорбції, значення якої свідчить про фізичний характер зв'язку Cu–O. Такий результат підтверджує і досить незначний частковий перенос заряду на поверхневі атоми міді.

IV. Адсорбція хлор-іона

Перед тим як проводити розрахунки адсорбції комплексів $Cl^-(H_2O)$ на поверхні кластерів проводили дослідження газофазної адсорбції хлор-іона. Такі дослідження сприяли більш чіткому встановленню місць адсорбції хлор-іонів на поверхнях (100) та (110) кластера $CuAl_2$. Параметри газофазної адсорбції наведено в табл. 2.

Під час розрахунків газофазної адсорбції хлор-іона на поверхнях (100) та (110) кластера $CuAl_2$. встановлено, що надатомна адсорбція спостерігається лише на шарі міді поверхні (100) кластера. На шарі алюмінію поверхні (100) хлор-іон адсорбується в містковому положенні над лінією зв'язку Al-Al. На поверхні (110) кластера найбільш енергетичне вигідне положення хлор-іона – міжвузлове (рис. 2). При адсорбції хлор-іона спостерігається значний перенос електронної густини на поверхню металу. При цьому реакційна здатність хлор-іона є найвищою на поверхні (110) кластера, про що свідчить найбільша теплота адсорбції та значний перенос електронної густини на цю поверхню.

Про високу адсорбційну здатність свідчать і розрахунки потенціалів іонізації кластерів із адсорбованими молекулами води та іонами хлору (рис. 3). Іони хлору різко понижують потенціал іонізації або, іншими словами, роботу виходу електрона кластерів інтерметалідів, що свідчить про зниження термодинамічної стійкості, а отже є можливим вихід атомів металів у водний розчин хлориду.

Для вивчення адсорбції хлор-іона з водного розчину використовували молекулярну модель. Це означає, що в розрахунках бралися до уваги лише взаємодії типу Me-Cl^-, Cl^--H, H-O, тобто міжмолекулярні взаємодії і не враховується вплив діелектричного середовища в явному вигляді. Приймали, що при адсорбції молекули $Cl^-(H_2O)$ з поверхні інтерметаліду витісняється молекула води та формується адсорбційний комплекс $MeCl^-(H_2O)$. Результати розрахунків наведені у роботі [20] показують, що така модель конкурентної адсорбції є досить ефективною для приблизних оцінок теплот адсорбції іонів з водних розчинів на поверхні металу.

Розраховували потенціальні криві взаємодії молекулярного комплексу $Cl^-(H_2O)$ з поверхневими атомами кластерів інтерметаліду, поверхня яких попередньо покрита молекулами води в надатомних положеннях згідно реакції (1). В цьому випадку оптимізувалась лише зв'язки Me-Cl^-, Cl^--H вздовж координати z. Молекулярний комплекс був орієнтований перпендикулярно до поверхні кластера. Адсорбовані молекули води на кластері не оптимізувалися, віддалі R(Me-O) для них приймались рівними значенням наведеним у табл. 1. В рамках такої моделі дістали наступні значення теплот адсорбції молекулярного комплексу $Cl^-(H_2O)$ на поверхнях кластерів $CuAl_2$: 1,16 еВ на шарі алюмінію та 0,74 еВ на шарі міді кластера (100) і 2,01 еВ на кластері (110). Отримані результати корелюють із даними газофазної адсорбції хлор-іонів на даних кластерах. Наявність водного середовища зумовлює зниження адсорбційної здатності хлор-іонів на 40-45% на кластері (100) і на 20% на кластері (110) інтерметаліду.

Висновки

1. Хлор-іон, завдяки своїй високій адсорбційній здатності, може сприяти в більшій мірі корозійному розчиненню атомів алюмінію із інтерметаліду ніж атомів міді.
2. Поверхня (110) інтерметаліду є найбільш здатною до руйнування, що зумовлено з одного боку її ступеневою будовою, а з іншого боку більш високою теплотою адсорбції іона хлору на ній порівняно із поверхнею (100).
3. Стосовно корозійного розчинення інтерметалідна

фаза є складною електрохімічною системою із катодними та анодними областями, якими можуть служити ділянки із різною кристалографічною орієнтацією поверхні або створені внаслідок часткового електронного переносу локальні адсорбційні центри алюміній–мідь.

Похмурський В.І. – заст. директора з НДР, член-кор. НАН України, д.т.н., проф.;
Корній С.А. – н.с., к.т.н.;
Копилець В.І. – ст.н.с., к.х.н.

[1] В.В. Скорчеллетти. *Теоретические основы коррозии металлов.* Химия, Л. 263 с. (1973).
[2] В.С. Синявский, В.Д. Вальков, В.Д. Калинин. *Коррозия и защита алюминиевых сплавов.* Металлургия, М. 368 с. (1986).
[3] В.В. Герасимов. *Коррозия алюминия и его сплавов.* Металлургия, М. 115 с. (1967).
[4] Г.В. Халдеев, С.Н. Петров. Компьютерное моделирование электрохимических процессов на межфазной границе // *Успехи химии,* **67**(2), сс. 107-124 (1998).
[5] Р.Р. Назмутдинов. Квантовохимический подход к описанию процессов переноса заряда на межфазной границе металл/раствор: вчера, сегодня, завтра // *Электрохимия,* **38**(2), сс. 131-143 (2002).
[6] P. Marcus, B. Diawara, M. Legrand, J.-J. Legendre. Modelling of selective dissolution and passivation of iron-chromium alloys: three dimensionnal approach with contribution of quantum chemistry // *Proc. of EUROCORR'2003 (The European Corrosion Congress). – Budapest (Hungary)*, p. 121 (2003).
[7] C. Stampfl, M. Candugla-Pirovano, K. Reuter, M. Scheffler. Catalisys and corrosion: the theoretical surface-science context // *Surface Sci.,* **500**(1-3), pp. 368-394 (2002).
[8] М.С. Шаплик. Металлокластеры // *Соросовский образовательный журнал,* **5**, сс. 54-59 (1999).
[9] В.І. Похмурський, М.С. Хома, В.І. Копилець, С.А. Корній. Дослідження початкової стадії селективного розчинення цинк-алюмінієвих сплавів у хлоридовмісному середовищі // *Фіз.-хім. механіка матеріалів,* **3**, сс. 76-80 (2003).
[10] С. Корній, В. Копилець. Використання методів квантової хімії до моделювання анодного розчинення легованих корозійно-тривких сталей // *Фіз.-хім. механіка матеріалів, Спец. випуск "Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів",* **1**, сс. 380-384 (2002).
[11] T. Bredow, K. Jug. Theory and range of modern semiempirical molecular orbital methods // *Theor. Chem. Acc.,* **113**(1), pp. 1-14 (2005).
[12] T. Clark. Quo Vadis semiempirical theory? // *J. Mol. Struct. (Theochem),* **530**(1), pp. 1-10 (2000).
[13] G. Geudtner, K. Jug, A. Koster. Cu adsorption on the MgO(100) surface // *Surf. Sci.,* **467**(1-3), pp. 98-106 (2000).
[14] M.J.S. Dewar, W. Thiel. Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Applications and parameters // *J. Am. Chem. Soc.,* **99**(15), pp. 4899-4907 (1977).
[15] J.J.P. Stewart. Optimization of parameters for semiempirical methods I. Method // *J. Comput. Chem.,* **10**(2), pp. 209-220 (1989).
[16] J.J.P. Stewart. Mopac: a semiempirical molecular orbital program // *J. Comput.-Aided Mol. Des.,* **4**(1), pp. 1-105 (1990).
[17] У. Пирсон. *Кристаллохимия и физика металлов и сплавов*, **2**. Мир, М. 471 с. (1977).
[18] Р.Р. Назмутдинов, Т.Т. Зинкичева, М.С. Шапник. Квантово-химическое исследование взаимодействия молекул воды с поверхностью металлических электродов // *Электрохимия*, **10**, сс. 1249-1259 (1999).
[19] O. Maresca, A. Allouche, J.P Aycard, M. Rajzmann, S. Clemendot, F. Hutschka. Quantum study of the active sites of the γ-alumina surface: chemisorption and adsorption of water, hydrogen sulfide and carbon monoxide on aluminum and oxygen sites // *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **505**(1-3), pp. 81-94 (2000).
[20] А.М. Кузнецов, А.Н. Маслий, М.С. Шапник. Молекулярно-континуальная модель адсорбции цианид-иона на металах подгруппы меди из водных растворов // *Электрохимия*, **36**(12), сс. 1477-1482 (2000).

V.I. Pokhmurskii, S.A. Korniy, V.I. Kopylets

Interaction of Components of Chloride-Containing Aqueous Media with $CuAl_2$ Intermetallic Surface: Quantum-Chemical Cluster Approach

Karpenko Physico-Mechanical Institute of the NAS of Ukraine, Lviv, 79601, Naukova str, 5
Tel. (0322) 63-15-77

A semiempirical quantum-chemical PM3 cluster approximation has been used to simulate surfaces of intermetallic phase $CuAl_2$ as a constituent part of aluminium copper alloy's AA2XXX. Geometric and electronic structure of clusters with the surfaces (100) and (110) of the intermettalic phase were calculated. Parameters of adsorbate compound (water molecules and chlorine ions) interaction with the surfaces of the metals were calculated. It has been showed that water molecules are adsorbed on the intermetallic surface by oxygen atoms in atop sites of the clusters. The influence of chlorine corrosive active ions on the intermetallic surface has been studied in the environment of water molecules. To study the adsorption of Cl^- from water solution a molecular model of concurrent adsorption was used. It gave the possibility of the prevailing dissolution of the (110) surface as compared with that of the (100) surface. On the basis of the results we showed that the intermettalic phase is a complicated electrochemical system with the regions of different crystallographic orientation and adsorption sites for the system aluminium-copper, which serve as local cathode-anode regions. The presence of such regions causes the destruction of the intermetallic phase.