Сергій КОРНІЙ

КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ КОРОЗІЙНОГО РОЗЧИНЕННЯ ПОВЕРХНІ ІНТЕРМЕТАЛІДУ $CuAl_2$

Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України
вул. Наукова, 5, м. Львів, 79060. E-mail: kornii@ipm.lviv.ua

Sergiy KORNIY

QUANTUM CHEMICAL SIMULATION OF CORROSION DISSOLUTION OF $CuAl_2$ INTERMETALLICS SURFACE

Karpenko Physico-Mechanical Institute of the NAS of Ukraine
5, Naukova Str., Lviv, 79060, Ukraine. E-mail: kornii@ipm.lviv.ua

ABSTRACT

The simulation of corrosion dissolution of intermetallic phases from the position of atom-molecular interaction of their surface with the components of environment was presented. A quantum-chemical DFT method in cluster approximation has been used to simulate of corrosive dissolution of surfaces (100) of intermetallic phase $CuAl_2$ in as a constituent part of aluminium copper alloy's. 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. On the basis of the results we showed that the intermetallic 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.

KEY WORDS*: quantum chemical approach, metal cluster, electronic structure, corrosion environment, intermetallics, metal/solution interface, desorption energy, bond energy, dissolution.*

ВСТУП

Для вивчення процесів корозійного розчинення матеріалів на атомно-молекулярному рівні в останні роки активно використовують ефективні теоретичні методи досліджень на базі квантової теорії речовини. [1, 2]. Застосування квантово-хімічних методів до вивчення корозійних процесів має на меті вирішити три проблеми опису атомно-молекулярних процесів, які проходять на поверхні електрода у середовищі. Перша проблема стосується вивчення взаємодії молекул води з поверхнею металічного електрода – найфундаментальнішого процесу не лише в корозійній науці, але й у фізико-хімії поверхні загалом. На даний час встановлено [3], що адсорбований шар молекул води на поверхні електроду є більш структурованим порівняно з об'ємом, внаслідок чого найближчі молекули води адсорбуються атомом кисню до атомів металу із передачею електронної густини (частковий перенос заряду) від неподіленої пари кисню до орбіталей поверхневих атомів металу. Другою проблемою є вивчення впливу на поверхню електрода корозійно-активних компонентів середовища, наприклад, іонів галогенів, які спричинюють розчинення з утворення комплексів Me-X. Однак найважливіша проблема – це вивчення кінетики та механізму розчинення поверхні електроду з утворенням іонів Me^{n+}. У цьому плані особливо актуальним є розвиток атомно-молекулярних моделей та уявлень про елементарний акт цього процесу, зокрема, вивчення структурних, електронних та енергетичних змін на шляху виходу іонізованого атома металу із кристалічної ґратки у середовище з утворенням гідратованих комплексів.

Хоча перша спроба квантово-хімічного розрахунку процесу корозійного розчинення металу у середовищі була зроблена в останній декаді минулого сторіччя [4], в подальші роки опубліковано небагато робіт, які б суттєво удосконалили модель корозійного розчинення. До

цих робіт, в першу чергу, слід віднести роботи [5, 6], в яких застосовано модель періодичних умов та метод функціоналу густини для розрахунку процесу корозійного розчинення міді та заліза. Тут загалом використано методику розрахунку кривої потенціальної енергії взаємодії, описану раніше [7]. Однак при цьому вивчали не лише вплив молекул розчинника, але й враховували електричне поле поверхні, яке включене у метод функціоналу густини програми VASP як додатковий член гамільтоніану.

Виходячи із отриманих результатів у наведених вище роботах, квантово-хімічні моделі міжфазної межі металічний електрод – водне середовище потребують суттєвого удосконалення та розвитку, враховуючи складність і багатогранність електрохімічних процесів, зокрема, корозійних.

У даній роботі нами зроблено спробу змоделювати корозійне розчинення поверхні інтерметаліду $CuAl_2$ на основі квантово-хімічної оцінки енергетичних бар'єрів розчинення поверхневих атомів або їх комплексів. Ця інтерметалідна сполука є складовою частиною дюралюмінію із вмістом 4,5% Cu, 0,65% Mn та 0,65% Mg, який корозійно руйнується за міжкристалітним механізмом по границях зерен. Однак такий механізм не завжди підтверджується експериментальними дослідженнями корозії інтерметалідних фаз, які показують [8], що включення інтерметалідів деяких сплавів не є стійкими електродами мікрогальванічних елементів, а представляють собою складні електрохімічні системи, що мають власні катодні та анодні ділянки. Так, наприклад, інтерметалідні сполуки $CuAl_2$, $CuMg_2$, $CuAl_2Mg$ та інші, які знаходяться у сплаві в контакті відповідно з магнієм та алюмінієм, і є катодними електродами, насправді можуть самі руйнуватися у процесі корозії сплаву. Така поведінка інтерметалідних сполук вимагає детальнішого дослідження їх корозійної тривкості, в тому числі, із використанням теоретичних підходів методів квантової хімії.

МЕТОДИКА МОДЕЛЮВАННЯ ТА РОЗРАХУНКУ

Для моделювання корозійного розчинення інтерметаліду використано квантово-хімічний метод функціоналу густини, яким розраховували кластерні моделі поверхні (100) $CuAl_2$ із адсорбованими компонентами середовища. Детальний опис побудови кластерів інтерметалідів зроблений в [9]. Слід відмітити, що кристалічна гратка інтерметаліду має шарувату структуру, в якій чергуються шари із атомів алюмінію (рис. 1 *a*) та міді (рис. 1. *b*). Оскільки молекулярні процеси на поверхні проходять в масштабі довжин порядку 1 – 10 Å та вібрація атомів і рух електронів відбуваються в діапазоні $10^{-15}…10^{-12}$ с, використання кластерних моделей у цьому випадку є цілком виправданим. Змоделювавши поверхню інтерметаліда у корозивному середовищі кластерним наближенням, можна отримати інформацію не лише про взаємодію компонентів розчину з поверхнею електроду, а й зробити оцінку його корозійного розчинення.

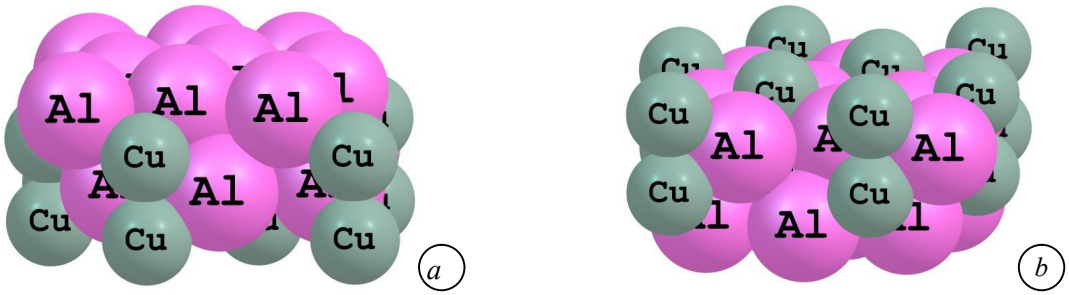

Рис. 1. Кластери, що моделюють поверхню (100) інтерметаліду $CuAl_2$:
a – поверхня із атомів алюмінію; *b* – поверхня із атомів міді.

Fig. 1. Clusters, that simulation of $CuAl_2$ intermetallics surface (100):
a – the surface of the aluminum atoms; *b* – the surface of copper atoms.

Електронна структура оптимізованих кластерів інтерметаліду розраховувалась із використанням квантово-хімічної програми NWChem 6.1.1 [10] за допомогою методу функціоналу густини (DFT) в узагальненому градієнтному наближенні (GGA) [11] для обмінно-кореляційного функціоналу PW91 і базисного набору дубль-ζ з валентною поляризацією DZVP. Для атомів водню, кисню та хлору приймали базисний набір 6-31G**. Релятивістські ефекти не враховували.

Для зручності нами побудовано залежності енергії розчинення металічних атомів або їх комплексів із середовищем від відстані до поверхні кластера, в яких за точку відліку прийнято потенціальну енергію взаємодії в нульовому положенні (коли атом металу знаходиться в кристалічній гратці), а також розраховано енергії взаємодії комплексів алюмінію та міді у айсорбованому стані з поверхнею кластера.

Моделювання проводили шляхом збільшенням висоти десорбованого атома металу або його комплексу із середовищем над поверхнею кластера з кроком 0,25 А, а потім квантово-хімічною оптимізацією геометричної структури утворених систем, окрім відстані до десорбованого атома. Розраховували повну квантово-хімічну енергію такої системи в кожній точці. При цьому розглядали три випадки взаємодії десорбованого комплексу із поверхнею кластера: 1) атом металу послідовно зміщувався від поверхні кластера без середовища; 2) атом металу послідовно зміщувався від поверхні кластера за присутності молекули води; 3) атом металу послідовно зміщувався від поверхні кластера за присутності іонів хлору та гідроксиду, а також гідратованого іону хлору. У цьому випадку система набувала негативного заряду.

Для моделювання основного етапу процесу корозії – розчинення, яке описується хімічним рівнянням $Me \rightarrow Me^{n+} + ne$, враховуючи значну густину електронних станів на рівні Фермі, приймали, що процес іонізації атомів металів у розчин має адіабатичний характер (наближення Борна-Опенгеймера) [12] та описується плавною потенціальною кривою переходу з початкового стану (атом у кластері) в кінцевий (іон Me^{n+} у розчині). Таким чином, з атомно-молекулярної точки зору наведене вище хімічне рівняння встановлює зв'язок між міцністю металічного зв'язку Me-Me і утворенням хімічного зв'язку з компонентами середовища. Однак при теоретичному розгляді цього процесу виникає ряд проблем, проаналізованих у роботах [13, 14]. Загалом труднощі пов'язані з тим, що молекулярна вода зв'язана з металічною поверхнею енергією не більше декількох десятих еВ, водночас енергія зв'язку Me-Me на поверхні металу є на порядок більшою. Отже, причиною розчинення металу ідеальної атомної структури є або хемосорбція активних компонентів розчину з енергією, співмірною із міцністю металічного зв'язку, або електричне поле на межі розділу (порядку 0,1 В/Å), яке створює достатньо сильний градієнт, щоб сформувався атом металу в іонній формі та відбувся його вихід з поверхні.

РЕЗУЛЬТАТИ РОЗРАХУНКУ

Процес корозійного розчинення характеризували енергією десорбції або самих іонів металу, або їх комплексів, утворених під час взаємодії з молекулами води та іонами. На основі розрахованої повної енергії системи кластер інтерметаліди – десорбований атом (комплекс із середовищем) отримали залежності енергії розчинення від віддалі до поверхні (рис. 2 *a*, *b*). Дані для випадку виходу чистих атомів алюмінію та міді представлені тут як орієнтир для порівняння з результатами для розчинених атомів металу з середовищем. Загалом енергія десорбованих атомів спочатку росте в гармонійному вигляді, а потім у момент, коли вплив поверхні вже не відчувається, спостерігається адсорбований стан – поверхневе зв'язування атомів з певною енергією. При цьому енергетичний бар'єр десорбції є нижчим для атомів алюмінію порівняно із атомами міді більше, ніж у 1,5 рази. За наявності міді в кластері спостерігаємо пониження бар'єрів десорбції атомів алюмінію з інтерметалідної сполуки проти чистого кластера алюмінію. Це означає, що перенесення електронів між Cu та Al є важливим чинником у енергії розчинення. Оскільки мідь є більш електронегативним металом (1,9), він забирає електрони від алюмінію, електронегативність якого складає 1,5, що призводить до слабшого зв'язування орбіталі сусідніх атомів алюмінію, а отже, енергія розчинення алюмінію знижується. Цьому також сприяє збільшення міжатомних віддалей алюмінію в інтерметаліді порівняно з чистим алюмінієм, а також менше координаційне число – число найближчих сусідів.

Слід відмітити, що корозійна тривкість інтерметалідних фаз значною мірою повинна залежати від характеру хімічного зв'язку в гратці. Якщо тверде тіло з іонним зв'язком розчиняється у рідкій фазі хімічно, а тверде тіло з металевим зв'язком – електрохімічно, тоді у твердого тіла, що має обидва ці зв'язки, повинні певним чином поєднуватися два принципово відмінних механізми руйнування кристалічної гратки. У кластері інтерметаліда $CuAl_2$ можуть існувати різні типи хімічного зв'язку. Так відстань між атомами алюмінію в інтерметаліді є меншою, ніж у гратці чистого алюмінію, що вказує на наявність ковалентного зв'язку між ними. Різнойменні атоми, тобто атоми міді та алюмінію, в інтерметаліді також зближені порів-

няно із середніми міжатомними віддалями в гратках чистих компонентів – ознака іонної складової між цими атомами. Крім цього, між деякими атомами міді, очевидно, існує металічний зв’язок, оскільки віддаль між ними така ж, як і в гратці міді. Тобто наявність легуючих елементів призводить до внутрішнього переносу заряду між ними і поверхнею основного металу. Якщо легуючі компоненти віддають електрони від своїх зовнішніх орбіталей до основного металу, вони стабілізують зв'язки. З іншого боку, легуючі елементи можуть бути стабілізовані, якщо вони є більш електронегативні, забираючи заряд від менш електронегативного елемента, так як у випадку інтерметаліду $CuAl_2$.

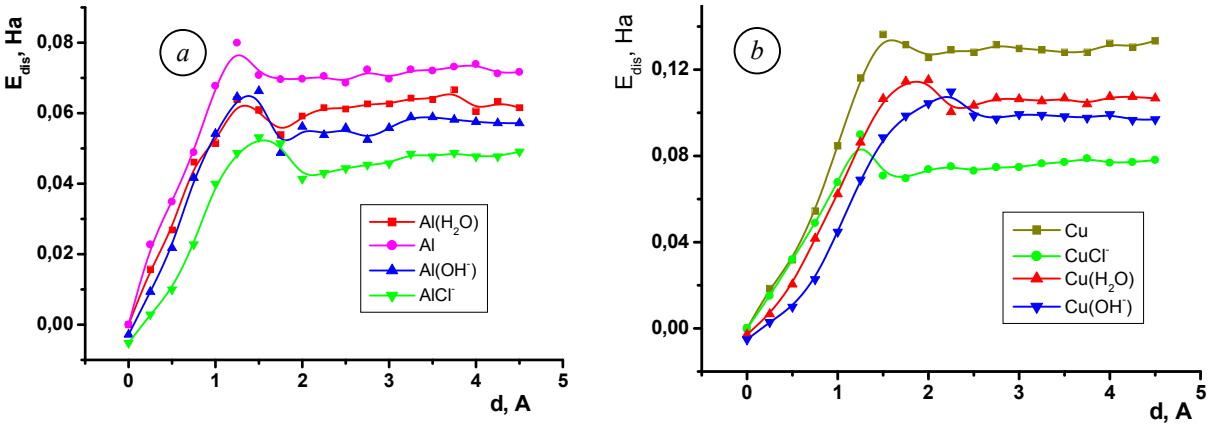

Рис. 2. Розраховані енергії розчинення алюмінію (*a*), міді (*b*) та їх комплексів з поверхні (100) кластера інтерметаліду $CuAl_2$

Fig. 2. The energy of dissolution of aluminium (*a*) and copper (*b*) and their complexes from the surface (100) intermetallic cluster $CuAl_2$.

Розрахунки свідчать, що середовище суттєво впливає на енергії розчинення складових інтерметаліду. Початкові ділянки кривих для відстаней менше 1Å не відрізняються від вигляду кривих без середовища. Очевидно, що енергія на ранніх стадіях розчинення в основному пов'язана зі значним впливом на розрив зв'язків поверхні металу. На ділянці кривих при відстанях, що перевищують 1Å, формування зв'язків з середовищем розчинника призводить до утворення міцного хімічного зв’язку, і комплекс відривається з поверхні. При чому, як видно з рис. 2, присутність середовища понижує бар’єр розчинення, а отже, сприяє руйнуванню поверхні. Отриманий результат можна пояснити також тим, що в момент виникнення у результаті анодної іонізації металічного комплексу мають місце ефекти часткового переносу заряду, зумовлені ковалентним характером взаємодії центрального атома комплексу з поверхнею кластера через молекули води.

Відмітимо, що у всіх випадках середовище понижує десорбційні бар’єри атомів алюмінію та міді в ряді: молекули води → іони гідроксиду → хлоридні комплекси. Отримані результати корелюють із даними [9], які ми отримали раніше стосовно реакційної здатності поверхні інтерметаліду в середовищі. В інтерметаліді на шарі алюмінію змінюється реакційна здатність поверхні внаслідок міцнішого зв’язку іонів Cl^- проти OH^-. Тобто шар міді змінює не лише положення адсорбційних центрів, але й величину енергії зв’язку, сприяючи сильнішому зв’язуванню з іонами хлору, незважаючи на незначну зміну міжатомних віддалей Al-Al на 5…6%.

Отримані криві для енергії зв’язку утворених металічних комплексів із поверхнею кластера (рис. 3) можуть бути розділені на три різні стадії (I – III). На початковій стадії переміщення (висота над поверхнею складає 1,75–2,25Å) енергія контролюється міцним зчепленням з поверхнею металу, і робота десорбції відповідає потенціалу енергії, необхідної для розтягування міжатомних зв'язків. Якщо в цьому випадку відпустити комплекс, є імовірність, що він повернеться назад до вихідної позиції, тому розтягування зв'язків на цій стадії можна розглядати як "пружне". У кінці цієї пружної області існує точка перегину в енергії зв’язку, що вказує на максимальну силу, яка відриває атом від поверхні. Середня частина кривих (висота над поверхнею складає 2,25–3,75Å) відповідає області розриву зв'язків (стадія II). Нарешті, в останній області (висота більше 4Å) крива виглядає стабільною, що вказує на "вільну зону" (область утворення сильного зв’язку із середовищем), в якій енергії комплексів алюмінію ви-

значаються утворенням зв'язків з оточуючим середовищем, а не з поверхневими атомами металу (стадія III). У цій області вже не потрібно сили для видалення десорбованих комплексів далі від поверхні, оскільки вони знаходяться поза радіусом взаємодії з поверхнею (хоча в цьому регіоні можна очікувати дії більш слабких сил Ван-дер-Ваальса).

Слід відмітити, що найбільше на поверхню (100) інтерметаліда впливають іони хлору. На кривій залежностей енергії зв'язку (див. рис. 3) помітно, що іони хлору стабілізують утворений комплекс алюмінію на найменшій віддалі від поверхні інтерметаліду, зменшуючи пружну область розчинення алюмінію майже в 2 рази. Піддаються впливу середовища також і атоми міді, проте десорбційні бар'єри для них значно вищі порівняно із алюмінієм. Отже, при корозійному руйнуванні інтерметаліду $CuAl_2$ існує механічне поєднання двох різних процесів розчинення – хімічного та електрохімічного. Можна припустити, що накладання декількох типів зв'язку сприяє розділенню інтерметаліду на катодні та анодні ділянки. У цьому випадку катодні та анодні реакції будуть протікати переважно на невеликих групах атомів окремих компонентів.

Також проведено розрахунок заряду на десорбованому атомі алюмінію залежно від віддалі від поверхні (рис. 4), а також наявності середовища. Для аналізу розподілу електронного заряду використовували методику Байдера. Адсорбовані атоми металу, як правило, вважаються більш-менш нейтральним на поверхні, так як наявність електронного газу в металевій системі протидіє утворенню сильно заряджених станів. Результати розрахунку показують незначний заряд на атомі алюмінію в кластері, а також слабкий максимум його для випадку адсорбованого стану, який не перевищу 0,15e. Наявність середовища індукує збільшення заряду на алюмінії вже у кристалічній гратці до 0,25e для однієї молекули води і 0,45e – для двох. Причому у вільній зоні заряд дещо збільшується – до 0,43e та 0,57e відповідно.

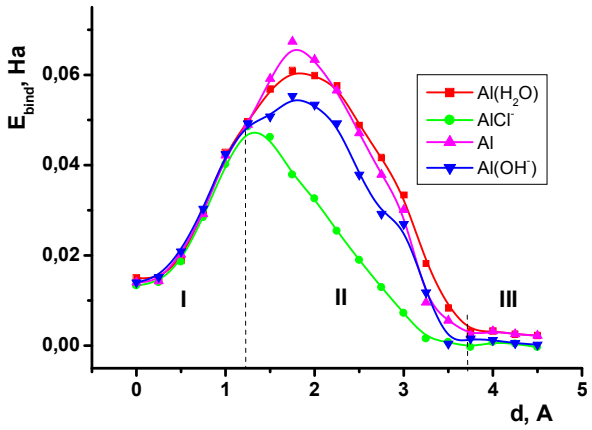

Рис. 3. Розраховані енергії зв'язку комплексів алюмінію з поверхнею (100) кластера інтерметаліда $CuAl_2$.

Fig. 3. The calculated bond energy of aluminium complex with surface (100) intermetallic cluster $CuAl_2$.

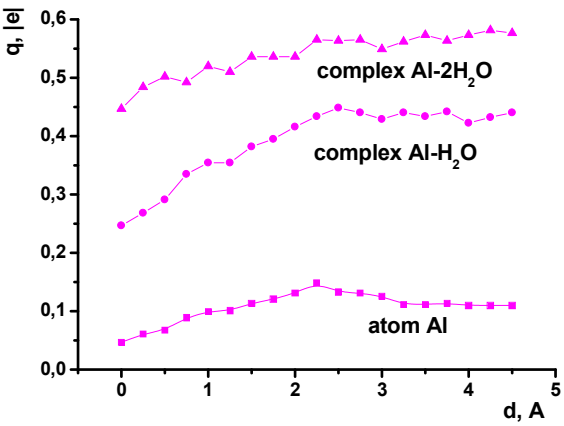

Рис. 4. Розрахований заряд на атомі алюмінію залежно від його віддалі до поверхні та середовища.

Fig. 4. The calculated aluminium atom charge depending on its distance to the surface and environment.

Отримані залежності заряду на алюмінії від віддалі до поверхні можуть допомогти зрозуміти, в якій формі атом металу віддаляється від поверхні. Найпростіша модель іонізації, запропонована в роботі [15], розглядає іонізацію атомів як перенесення електронів від зовнішніх орбіталей іонізованих атомів (або їх комплексів) на рівень Фермі металу. Таким чином, якщо зв'язок іонізованого атома з металом розривається, поверхня металу більше не відповідальна за перенесення заряду та зв'язок з молекулами води і перенесений заряд тепер зберігається тільки на самому атомі алюмінію, в результаті чого заряд збільшується. Наші розрахунки підтверджують те, що анодне розчинення поверхні металу починається з іонізації атомів, а далі слідує перенесення іонів металу в розчин з утворенням відповідного іона металічного комплексу.

ВИСНОВКИ

Атомно-молекулярне моделювання із використанням методів квантової хімії дає додаткові можливості для оцінки різних механізмів корозії під час взаємодії у системі метал – середовище, опису характеру цієї взаємодії на нанометровому рівні та встановлення напрямків проходження корозійних процесів, зокрема розчинення металу. Квантово-хімічний розрахунок таких процесів дає змогу спрогнозувати термодинамічні та кінетичні характеристики взаємодії компонентів середовища з поверхнею металів, зрозуміти роль локальних металічних зв'язків і хімічного складу поверхні в термодинамічному описі енергії зв'язків атомів металу в корозивному середовищі, а також встановити причини підвищення чи пониження активаційних бар'єрів для таких процесів під впливом молекул розчинника та корозійно-активних іонів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Christopher D. Taylor. Atomistic Modeling of Corrosion Events at the Interface between a Metal and Its Environment // International Journal of Corrosion. – 2012. – Vol. 2012, ID 204640. – 13 p.
2. Pokhmurs'kyi V.I., Korniy S.A., Kopylets V.I. Using a quantum-chemical approach for the investigation of corrosion on surfaces of metals and alloys // Materials Science. – 2011. – Vol. 47, Iss. 2. – P. 137-149.
3. Henderson M.A. The interaction of water with solid surfaces: fundamental aspects revisited // Surface Science Reports. – 2002. – Vol. 46, No. 1–8. – P. 1-308.
4. Кузнецов Ан.М., Манько Л.Ю., Шапник М.С. Квантово-химическая модель первой стадии анодной ионизации меди в водных растворах электролитов // Электрохимия. – 1993. – Т. 29, № 10. – С. 1259-1263.
5. Christopher D. Taylor. The transition from metal–metal bonding to metal–solvent interactions during a dissolution event as assessed from electronic structure // Chemical Physics Letters. – 2009. – 469. – P. 99-103.
6. Hieu H. Pham, Christopher D. Taylor, Neil J. Henson. Metal desorption from Fe(110) and its alloyed surfaces // Chemical Physics Letters. – 2013. – Vol. 585. – P. 162–166.
7. Корній С., Копилець В. Використання методів квантової хімії до моделювання анодного розчинення легованих корозійно-тривких сталей // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2002. – Спец. випуск. – № 1. – С. 380–384.
8. Local Dissolution Phenomena Associated with S Phase (Al_2CuMg) Particles in Aluminum Alloy 2024-T3 / Buchheit R.G. et al. // Journal of Electrochemical Society – 1997. – Vol. 144. – P. 2621-2628.
9. Похмурський В.І., Корній С.А., Копилець В.І. Дослідження взаємодії компонентів водного хлоридовмісного середовища з поверхнею інтерметаліду $CuAl_2$: квантово-хімічний кластерний підхід // Фізика і хімія твердого тіла. – 2006. – Т.7, № 2. – С.297-302.
10. NWChem: a comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations / M. Valiev, E.J. Bylaska, N. Govind et al. // Comput. Phys. Commun. – 2010. – Vol. 181. – P. 1477-1489.
11. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // J. Chem. Phys. – 1993. – Vol. 98. – P. 5648-5652.
12. Кришталик Л.И. Электродные реакции. Механизм элементарного акта. – М.: Наука, 1979. – 224 с.
13. Gileadi E. Charge and mass transfer across the metal/solution interface // Israel Journal of Chemistry. – 2008. – Vol. 48, No 3-4. – P. 121-131.
14. Gileadi E. Problems in interfacial electrochemistry that have been swept under the carpet // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2011. – Vol. 15. – P. 1359-1371.
15. Sato N. Some concepts of corrosion fundamentals // Corrosion Science. – 1987. – Vol. 27, Iss. 5. – P. 421-433.