

УДК 544.636.23:544.653.22:620.194.23

ЗАСТОСУВАННЯ КВАНТОВО-ХІМІЧНОГО ПІДХОДУ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ КОРОЗІЇ НА ПОВЕРХНІ МЕТАЛІВ І СПЛАВІВ

В. І. ПОХМУРСЬКИЙ, С. А. КОРНІЙ, В. І. КОПИЛЕЦЬ

Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

Проаналізовано результати використання методів квантової хімії для моделювання та розрахунку взаємодії поверхні металів та сплавів з корозивним середовищем у кластерному наближенні. Побудовано моделі корозійного розчинення латуні та інтерметалідів алюмінієвого сплаву і знайдено енергетичні характеристики взаємодії компонентів хлоридовмісного середовища з їх поверхнями. Встановлено енергетичні бар'єри іонізації складників кластерів латуні та інтерметаліду CuAl_2 у середовищі, що дало змогу запропонувати механізм їх руйнування. Розглянуто модель контактної взаємодії різномірних металів Al-Fe, Al-Cr, Cu-Al і Cu-Fe за наявності частинок корозивного середовища, розраховано енергію адгезії відповідних кластерів різномірних металів та виявлено її залежність від складу середовища. Показано перспективність та ефективність методів квантової хімії для вивчення корозійного руйнування металів та сплавів.

Ключові слова: *квантовий хімічний підхід, кластер, теплота адсорбції, енергія іонізації, контактна взаємодія, інтерметалід.*

Традиційними методами дослідження корозії та корозійно-механічного руйнування металів, що ґрунтуються на зміні електродного потенціалу, струмів поляризації, імпедансних та інших характеристик, не вдається глибоко вивчити природу та механізм корозійно-адсорбційної взаємодії середовища з поверхнею матеріалів на атомно-молекулярному рівні. Обмеженість інформації про специфічну адсорбційну взаємодію на початковій стадії корозії ускладнює дослідження закономірностей впливу складу та структури металів, різноманітних корозивних середовищ та напружень на експлуатаційні характеристики матеріалів. Тому в апробації фізично обґрунтованих теоретичних уявлень про будову подвійного електричного шару та механізм адсорбційно-хімічної стадії корозійного процесу ключову роль відіграють квантово-хімічні кластерні розрахунки та комп'ютерне моделювання [1–4].

Показано [5–7], що взаємодія металів та сплавів з корозивним середовищем охоплює широкий спектр різних процесів, в тому числі атомно-молекулярних, які протікають на поверхні та здебільшого визначають корозійне руйнування. Тому для сучасного стану розвитку теорії корозії характерний перехід від загальноприйнятих феноменологічних до атомно-молекулярних підходів. Корозійне розчинення металів можна оцінити за впливом молекул води та іонів розчину на міцність металічного зв'язку, використовуючи квантово-хімічний розрахунок та кластерну модель електрода. Остання враховує також деформацію кристалічної ґратки металів, що сприяє глибшому вивченню на мікрорівні зміни сили між-атомних зв'язків у металі за одночасної дії механічних навантажень та корозивного середовища.

Перспективні тут програмні коди, побудовані на напівемпіричних методах квантової хімії [8], а також методах функціоналу густини [9]. Серед них слід вио-

кремити методи самоузгодженого розрахунку рівняння Хартрі–Фока в однотермінантному наближенні MNDO [10] та методи, засновані на розв’язку рівняння Кона–Шема [11]. В останні роки розроблено ефективні алгоритми послідовних та паралельних кодів відповідних програм, що і зумовлює можливість опису реальних корозійних систем.

Нижче наведені деякі результати квантово-хімічного розрахунку корозійного розчинення латуні та дюралюмінію, а також адгезійної взаємодії двох металів у корозивному середовищі.

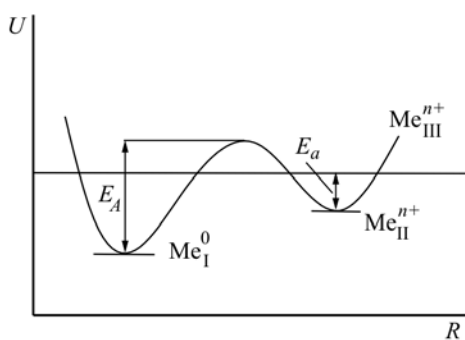


Рис. 1. Потенціальна крива виходу (іонізації) атомів металів у середовище: E_A – енергія активації виходу атомів металів у розчин; E_a – енергетичний ефект виходу утвореного в результаті анодного процесу гідратованого іона металу (I – атом в кластері, II – адсорбований іон металу, III – іон металу в розчині).

Fig. 1. Potential curve of the ionization atoms in an environment: E_A – energy of activating of the metal ions ionization in solution; E_a – energy effect of ionization of hydrated ion of metal (I – atom in cluster, II – adsorbed metal ion, III – metal ion in the solution).

тері) у кінцевий (іон Me^{n+} у розчині) [12] (рис. 1).

Розраховували напівемпіричними методами PM3 [13], PM6 [14] квантово-хімічних програм GAMESS [15] та MOPAC [16] та методом функціоналу густини програми StoBe 2008 [17], які містять параметри для атомів міді, цинку, алюмінію, кисню, хлору та водню, задіяних в утворенні хімічних зв’язків у системі водне хлоридовмісне середовище–поверхня металу.

Моделювання анодного розчинення поверхні латуні. Корозійне розчинення поверхні латуні моделювали у водному розчині хлориду натрію [18]. Для моделювання сплаву міді з цинком обрали α -латунь та твердий розчин заміщення цинку в міді. Виявили, що найстабільнішу структуру мають кластери поверхні (100) із заміщеними атомами цинку, які знаходяться в центральних положеннях ґратки (рис. 2). Кислий водний розчин хлориду натрію моделювали молекулами води, кисню, хлорид-іонами та іонами гідроксонію, що адсорбувались на поверхні кластерів металів у рівноважному статичному стані, а деформацію – симетричним розтягом кластерів у межах 0...2% вздовж перпендикулярного до адсорбції напрямку. Під час розрахунку міжатомні віддалі кластера в напрямку деформації, після зміни їх на задану величину, зберігали сталими.

Вихідні положення та методи квантово-хімічного розрахунку.

Кластерну модель поверхні металів та сплавів будували, враховуючи тип кристалічної ґратки, кількість атомів, параметр ґратки та розміщення атомів у ній. Теплоту адсорбції H компонентів середовища на поверхні кластера визначали із співвідношення $H = E_{CA} - (E_C + E_{AD})$, де E_{CA} , E_C і E_{AD} – повна енергія системи кластер–адсорбат, кластера та адсорбованих частинок відповідно. Враховували гідратну оболонку корозійно-активних іонів, що дало змогу змодельовати адсорбцію іонів з водних розчинів електродолітів. Знаходили енергію зв’язку атомів металів на поверхні латуні та інтерметаліду $CuAl_2$, будуючи потенціальні криві виходу (іонізації) атомів у середовище. Враховуючи значну густину електронних станів на рівні Фермі, приймали, що іонізація складників кластера має адіабатичний характер (наближення Борна–Опенгеймера) та описується плавною потенціальною кривою переходу з початкового стану (атом у кла-

Досліджували адсорбційно-хімічні процеси на початковій стадії селективного розчинення латуні в кислому водному розчині хлориду натрію. При цьому розглядали корозійно-адсорбційну взаємодію молекул води й кисню, хлорид-іонів та іонів гідроксонію з поверхнею кластера латуні. Для спрощення розрахунків брали гідратований комплекс $(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}^-$, який адсорбувався на поверхні кластера із витісненням однієї молекули води за реакцією

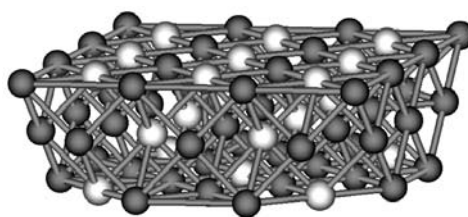
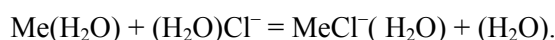


Рис. 2. Кластер, що моделює поверхню (100) α -латуні.

Fig. 2. A cluster, that simulates the (100) surface of α -brass.



За термодинамічними (теплоти адсорбції, теплоти утворення та енергії між-атомних зв'язків) і кінетичними (енергії активації адсорбції та десорбції) параметрами взаємодії компонентів корозивного середовища з поверхнею кластера латуні (табл. 1) встановили стабільність та послідовність перебігу фізико-хімічних процесів на початковій стадії селективного розчинення.

Таблиця 1. Енергетичні параметри взаємодії кластера латуні з компонентами хлоридовмісного водного розчину (в eV)

Параметри		Компоненти середовища			
		H_2O	H_3O^+	O_2	Cl^-
Енергія активації адсорбції	На Cu	0,263	0,031	0,004	0,856
	На Zn	0,318			0,351
Теплота адсорбції	На Cu	0,301	0,823	5,511	1,843
	На Zn	0,258			2,407
Енергія активації десорбції	3 Cu	0,296	0,782	10,356	1,258
	3 Zn	0,206			1,714
Потенціал іонізації кластера		7,243	8,815	7,895	5,244

На першому етапі відбувається адсорбція молекул води в надатомних положеннях – як над атомом міді, так і над атомом цинку. Тут спостерігається досить глибокий енергетичний мінімум, тоді як в містковому та міжвузловому положеннях мінімуми розмиті. Такий результат зафіксовано як під час адсорбції над атомом міді, так і над атомом цинку. Для обох типів атомів кластера молекула води в оптимальному положенні орієнтується атомом кисню до поверхні. Отримані результати корелюють з одержаними за неемпіричним методом MP2 [19].

Молекули води формують моношар на поверхні кластера, з яким епізодично взаємодіють іони гідроксонію (енергія активації адсорбції 0,031 eV) та молекули кисню (енергія активації адсорбції 0,004 eV) внаслідок конкурентної адсорбції у містковій та міжвузловій положеннях кластера. Велика теплота адсорбції молекули кисню є доказом утворення сильного хімічного зв'язку між атомами кисню та поверхневими атомами сплаву.

Адсорбовані на кластері латуні молекули води, кисню та іони гідроксонію зумовлюють інтенсивнішу взаємодію з поверхнею хлорид-іонів, про що свідчить суттєве зниження енергії їх активації за конкурентної адсорбції (для газозафазної адсорбції $E_A^{\text{Cu}} = 1,643$ eV, $E_A^{\text{Zn}} = 1,329$ eV). При цьому теплоти адсорбції хлорид-іонів на цинку і міді зростають, відповідно, до 2,407 і 1,843 eV. Тобто найбільше

вони впливають на кластер за активації поверхні молекулами кисню та іонами гідроксонію. Такий результат підтверджує найнижчий потенціал іонізації кластера під час адсорбції хлорид-іонів. Це свідчить про зниження роботи виходу електрона з поверхні кластера, а також про можливість стійкої хемосорбції хлорид-іонів. Крім цього, адсорбційна здатність дегідратованих іонів хлору є вища, ніж гідратованих, що полегшує утворення адсорбційного комплексу метал-іон хлору та підвищує міцність його зв'язку.

Розрахунок зміни потенціальної енергії системи під час десорбції комплексів $[\text{H}_2\text{O}(\text{CuCl})]^{n+}$ та $[\text{H}_2\text{O}(\text{ZnCl})]^{n+}$ (n – їх заряд) та їх віддалення від поверхні кластера латуні показав (рис. 3), що швидше виходитимуть у розчин атоми цинку внаслідок меншого десорбційного бар'єра ($E_D^{\text{Zn}} = 1,506 \text{ eV}$, $E_D^{\text{Cu}} = 4,267 \text{ eV}$). Комплекси цинку в стані слабкої адсорбції розташовуються на більшій віддалі від поверхні. Тому ймовірність їх повернення на поверхню кластера менша. Появу другого мінімуму на потенціальних кривих віддалення комплексів міді та цинку від поверхні кластера можна пов'язати зі стабілізуючим впливом молекули води та хлорид-іона, в результаті чого утворюється комплекс катіона металу.

З деформуванням ґратки кластера до 2% знижується десорбційний бар'єр для іонів і цинку, і міді (рис. 4), що насамперед пов'язано із підвищенням теплоти адсорбції хлорид-іонів на поверхні. Отримані результати відповідають експериментальним [20] про селективне розчинення латуні у водному розчині хлориду натрію за корозійної втоми.

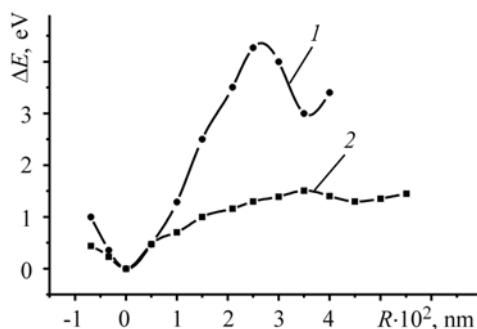


Рис. 3. Fig. 3.

Рис. 3. Потенціальні криві віддалення комплексів $[\text{H}_2\text{O}(\text{CuCl})]^{n+}$ (крива 1) та $[\text{H}_2\text{O}(\text{ZnCl})]^{n+}$ (крива 2) від поверхні кластера α -латуні.

Fig. 3. The potential curves for the $[\text{H}_2\text{O}(\text{CuCl})]^{n+}$ (curve 1) and $[\text{H}_2\text{O}(\text{ZnCl})]^{n+}$ (curve 2) separation from the surface of α -brass cluster.

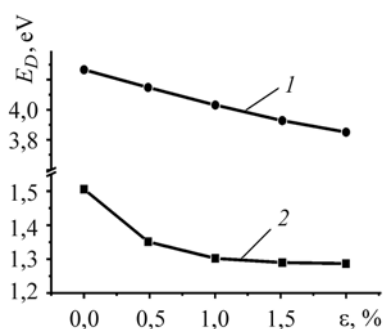


Рис. 4. Fig. 4.

Рис. 4. Вплив деформації кластера латуні на енергію активації десорбції атомів міді (крива 1) та цинку (крива 2) з поверхні.

Fig. 4. The influence of α -brass cluster deformation on the activation energy of copper (curve 1) and zink (curve 2) desorption from the surface.

Отже, використовуючи кластерну модель початкової стадії селективного розчинення латуні у водному хлоридовмісному середовищі, встановили послідовність адсорбційно-хімічної взаємодії компонентів розчину з їх поверхнею та енергетичні бар'єри іонізації складників кластерів сплавів. Показано, що під час взаємодії таких кластерів із компонентами хлоридовмісного середовища відбувається першочерговий вихід атомів цинку з поверхні через менший енергетичний бар'єр десорбції. Деформація кристалічної ґратки кластерів міді та латуні в межах 0...2% під час їх взаємодії з компонентами хлоридовмісного водного розчи-

ну підвищує адсорбційну здатність хлорид-іонів більше, ніж молекул води, що свідчить про їх високу корозійну активність.

Моделювання корозійного розчинення інтерметалідів алюмінієвого сплаву. Використовуючи кластерні моделі, розраховували механізм корозії інтерметалідів CuAl_2 , які є компонентами дюралюмінію [21, 22]. Відомий механізм корозійного руйнування алюмінієвих сплавів, що полягає у міжкристалітній корозії межами зерен, не завжди підтверджують експериментальні дослідження [23] корозії інтерметалідних фаз, згідно з якими включення інтерметалідів деяких сплавів не є стійкі електроди мікрогальванічних елементів, а складні електрохімічні системи з власними катодними та анодними ділянками. Наприклад, інтерметалідні сполуки CuAl_2 , CuMg_2 , CuAl_2Mg , які контактують у сплаві відповідно з магнієм та алюмінієм і є катодними електродами та не повинні б інтенсивно розчинятися, насправді також руйнуються під час корозії сплаву. Така поведінка вимагає детальнішого дослідження їх корозійної тривкості, в тому числі із використанням сучасних квантово-хімічних підходів.

Елементарна комірka сполуки CuAl_2 має шарувату структуру, за основу якої служить тетрагональна гратка міді з параметрами $a = 6,054 \text{ \AA}$ і $c = 4,864 \text{ \AA}$. Для розрахунків вибирали чотиришаровий кластер, який містив два шари алюмінієвих сіток та центрованих сіток міді. Атоми алюмінію в площині (xy) мають п'ять найближчих сусідів, відстань до яких 3 \AA . Центральний атом міді розташований на віддалі $4,25 \text{ \AA}$ від чотирьох найближчих сусідів. Віддалі між шарами сіток міді та алюмінію $1,2 \text{ \AA}$. Досліджували на поверхнях (100) та (110) вибраного кластера інтерметалідної сполуки CuAl_2 (рис. 5). Кластер, що моделював поверхню (100), містив 32 атоми алюмінію та 10 атомів міді, а кластер поверхні (110) – 16 атомів алюмінію та 10 атомів міді. Поверхня (110) кластера має східчасту будову, зумовлену тим, що атоми алюмінію на поверхні такого кластера знаходяться на віддалі $0,56 \text{ \AA}$ від шару міді. Відстань між атомами алюмінію та міді на поверхні $2,67 \text{ \AA}$.

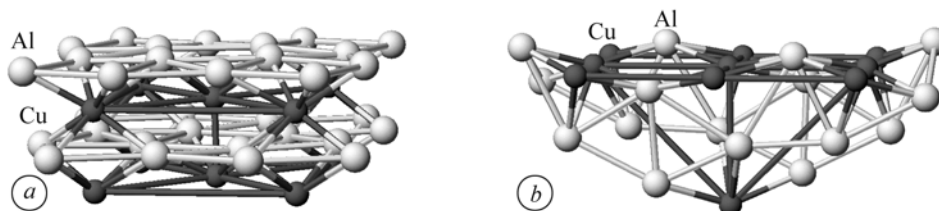


Рис. 5. Кластери, що моделюють поверхні (100) (a) та (110) (b) інтерметаліду CuAl_2 .

Fig. 5. Clusters, that simulate the CuAl_2 intermetallide surface (100) (a) and (110) (b).

Для коректної оцінки впливу іонів хлору на поверхню CuAl_2 вивчали адсорбцію молекул води (табл. 2), моделювали поверхневий комплекс $\text{MeCl}(\text{H}_2\text{O})$ та розраховували енергетичний ефект конкурентної адсорбції. Довжина зв'язку $R(\text{O}-\text{H})$ та валентний кут β в адсорбованих молекулах води слабо залежать від місць адсорбції та кристалографічної орієнтації кластера. Зафіксовано незначне часткове перенесення заряду q з адсорбованої молекули води на поверхню інтерметаліду, в результаті чого вона набуває деякого позитивного заряду. Кути нахилу площини молекули води α до поверхні відрізняються, що можна пов'язати із сильнішою взаємодією атомів водню з атомами алюмінію, ніж міді. Крім того, шар міді в кластері, що моделює поверхню (100), гідрофільніший, ніж алюмінієвий, про що свідчить вища теплота адсорбції H . Розрахований кут ϕ нахилу зв'язку $\text{Me}-\text{O}$ до площини поверхні металу свідчить про те, що найбільш енергетично вигідне положення молекули води на поверхні інтерметаліда є надатомне. Такий результат не суперечить літературним даним [24] про адсорбцію води на поверх-

ні міді та алюмінію і свідчить про локальну взаємодію молекул води з поверхневими атомами. Результати адсорбції молекули води на поверхні (110) кластера CuAl_2 вказують на її переважне розміщення над атомами алюмінію. Енергетичний мінімум на атомах міді існує за досить великої віддалі від поверхні (3,8 Å) та незначної теплоти адсорбції, яка свідчить про фізичний характер зв'язку Cu-O . Це підтверджує і досить незначне часткове перенесення заряду на поверхневі атоми міді.

Таблиця 2. Розраховані параметри адсорбції молекули води на поверхнях (100) та (110) кластера CuAl_2

Місце адсорбції	$R(\text{Me-O})$, Å	$R(\text{O-H})$, Å	α	β	φ	$q(\text{H}_2\text{O})$, e	$-H$, eV	
			grad					
(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

Під час розрахунків газозафазної адсорбції хлор-іона на поверхнях (100) та (110) кластера CuAl_2 встановили (табл. 3), що надатомна адсорбція протікає лише на шарі міді кластера, що моделює поверхню (100). На шарі алюмінію поверхні (100) хлор-іон адсорбується в містковому положенні над лінією зв'язку Al-Al . На поверхні (110) кластера найбільш енергетично вигідне положення хлор-іона міжвузлове. Під час його адсорбції зафіксовано значне перенесення електронної густини на поверхню металу. При цьому реакційна здатність хлор-іона є найвища на поверхні (110) кластера, про що свідчить найбільша теплота адсорбції та значне перенесення електронної густини на ній.

Таблиця 3. Розраховані параметри газозафазної адсорбції хлор-іона на поверхнях (100) та (110) кластера CuAl_2

Поверхня	$R(\text{Me-Cl}^-)$, Å	φ , grad	$q(\text{Cl}^-)$, e	$-H$, eV	
(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	

Хлор-іон, маючи високу адсорбційну здатність, може сприяти в більшій мірі корозійному розчиненню атомів алюмінію із інтерметаліду, ніж атомів міді. Поверхня (110) інтерметаліду найбільш здатна до руйнування, що зумовлено, з одного боку, її східчастию будовою, а з іншого – вищою теплою адсорбції іона хлору проти поверхні (100).

Вивчаючи адсорбцію хлор-іона з водного розчину, вважали, що під час адсорбції молекули $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})$ з поверхні інтерметаліду витісняється молекула води та формується адсорбційний комплекс $\text{MeCl}^-(\text{H}_2\text{O})$. Виявлено [25], що така модель конкурентної адсорбції є досить ефективна для наближеної оцінки теплоти адсорбції іонів з водних розчинів на поверхні металу. Будували потенціальні криві взаємодії молекулярного комплексу $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})$ з поверхневими атомами кластерів інтерметаліду, поверхня яких була покрита молекулами води в надатомних положеннях. За такою моделлю дістали такі значення теплот адсорбції молекулярного комплексу $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})$ на поверхнях кластерів сполуки CuAl_2 : 1,16 eV – на шарі алюмінію та 0,74 eV – на шарі міді кластера (100) і 2,01 eV – на кластері (110). Ці результати корелюють із даними газозафазної адсорбції хлор-іонів на таких

кластерах (табл. 3). Водне середовище знижує адсорбційну здатність хлор-іонів на 40...45% на кластері (100) і на 20...25% – на кластері (110) інтерметаліду. Аналіз порядків зв'язків під час адсорбції гідратованого іона хлору на поверхні кластерів інтерметаліду свідчить про міцніший зв'язок між іонами хлору та атомами алюмінію, ніж із атомами міді.

Спираючись на отримані результати та враховуючи те, що площа поверхні міді в інтерметалідній сполуці займає 26%, в твердому розчині – 2%, а в алюмінії, розташованому біля меж зерен, – 0,15%, можна передбачити, що корозія інтерметаліду починається на-самперед розчиненням алюмінію. Про це свідчить не тільки більша катодна площа в інтерметаліді, але й значно сильніша взаємодія компонентів середовища з атомами алюмінію.

Для порівняння енергій активацій виходу іонів алюмінію та міді з поверхні кластера (110) інтерметаліду CuAl_2 розраховували зміну повної енергії системи з виходом атомів з поверхні та їх віддаленням від неї з утворенням комплексів $[\text{H}_2\text{O}(\text{CuCl})]^{n+}$ та $[\text{H}_2\text{O}(\text{AlCl})]^{n+}$. Енергія активації виходу E_A іона міді, яка становить 3,58 eV, є більша, ніж іона алюмінію (2,06 eV) (рис. 6). Отже, в кластері інтерметаліду CuAl_2 інтенсивніше розчинятимуться атоми алюмінію, ніж міді.

Незважаючи на прийняті певні наближення в розрахунках, отримані результати засвідчують також вибіркоче руйнування сполуки CuAl_2 . Це означає, що поверхню металу тоді розглядають як систему гальванічних пар нанорозмірів. Тут анодні реакції протікають на атомах, що розчиняються, а катодні – на тих, що не розчиняються. Отже, за корозійного розчинення інтерметалідна фаза є складна електрохімічна система 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.

Модельовання контактної взаємодії металів у корозивному середовищі.

Результати досліджень фізико-хімічних механізмів адгезійної взаємодії двох поверхонь металів у корозивному середовищі за різними теоретичними підходами можна використати для вивчення трибокорозійних процесів у зоні тертя різних тіл. Однак на практиці це надзвичайно складно через неможливість дослідження "in situ" локальної зони контактуючих тіл, а також впливу на неї частинок корозивного середовища. Тому для опису властивостей контактуючих кластерів металів у середовищі та отримання інформації про енергетичний стан системи, тобто для розрахунку її повної енергії, використовували методи квантової хімії [26, 27].

Застосовували симетричні кластери алюмінію і міді (ГЦК-структура) та заліза і хрому (ОЦК-структура). Однією з найбільш щільноупакованих ГЦК-структур є ікосаедр Me_{55} [28], утворений 55 атомами на основі восьми гранецентрованих ґраток металу із урахуванням симетрії і максимальної площі поверхні. Для ОЦК-структури, наприклад заліза, ікосаедр має 59 атомів (рис. 7а).

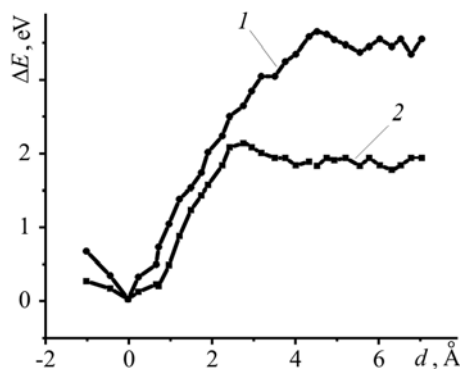


Рис. 6. Потенціальні криві віддалення комплексів $[\text{H}_2\text{O}(\text{CuCl})]^{n+}$ (крива 1) та $[\text{H}_2\text{O}(\text{AlCl})]^{n+}$ (крива 2) від поверхні кластера сполуки CuAl_2 .

Fig. 6. The potential curves for the $[\text{H}_2\text{O}(\text{CuCl})]^{n+}$ (curve 1) and $[\text{H}_2\text{O}(\text{AlCl})]^{n+}$ (curve 2) separation from the surface of intermetallide cluster.

Згідно з загальноприйнятими положеннями, як основну енергетичну характеристику для оцінки контактної взаємодії однотипних та різнорідних металів вибрати поверхневу енергію Ω . Її значення розраховували за такою методикою. Спочатку знаходили повну енергію симетричних кластерів металів з оптимізацією геометрії. Далі вихідний кластер ділили на два асиметричні фрагменти площиною, яка проходила по головній осі симетрії (рис. 7b), віддаль між якими 0,6 нм. Розраховували повну енергію цих фрагментів із оптимізацією угруповання атомів, які утворились після поділу кластера та розміщені в його центрі, для уникнення спотворень енергії від впливу крайових ефектів та розгляду достатньо малих кластерів металів. Решту атомів кластерів не оптимізували. Різниця повних енергій асиметричних фрагментів кластера $2E'$ та вихідного симетричного кластера E була значенням поверхневої енергії Ω , яке розраховували в eV/nm^2 ($\Omega = 2E' - E$).

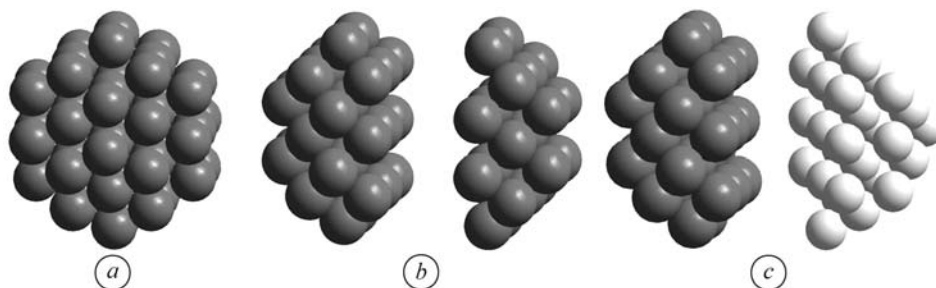


Рис. 7. Вихідні кластери заліза Fe_{59} (a), розділений кластер заліза $\text{Fe}_{38} + \text{Fe}_{21}$ (b) та гетерогенний кластер $\text{Fe}_{38} + \text{Al}_{13}$ (c).

Fig.7. The initial iron clusters Fe_{59} (a), separated iron cluster $\text{Fe}_{38} + \text{Fe}_{21}$ (b) and heterogenic cluster $\text{Fe}_{38} + \text{Al}_{13}$ (c).

Для оцінки адгезійних властивостей системи метал–метал спочатку обчислювали повну енергію окремих металічних кластерів з оптимізацією геометрії міжатомних зв'язків, які розміщені в контактуючих площинах. Після цього сконтактували розділені кластери і розраховували зміну повної енергії системи двох контактуючих кластерів залежно від віддалі між ними (рис. 7c). Тобто будували криву потенціальної енергії взаємодії (рис. 8), на якій присутні два енергетичні мінімуми, розділені бар'єрами. Нижчий мінімум із енергією E_G , зафіксований з наближенням фрагментів кластерів металів до віддалі, сумірної із міжатомною відповідних металів, існує під час утворення міцного металічного зв'язку між фрагментами. Очевидно, тоді фрагменти об'єднуються в новий стабільний кластер з суттєвою енергією активації. Інший мінімум на кривій з енергією E_Q описує виникнення між фрагментами кластерів зв'язку, який можна назвати “квазіхімічним”. За міцністю цей зв'язок є проміжним між хемосорбційним та слабким, а за своєю природою може бути аналогічним до адсорбційного зв'язку адатома на поверхні металу. Саме він, на нашу думку, може характеризувати адгезійну взаємодію.

Враховуючи наведені міркування, вираховували енергетичний ефект від виникнення зв'язку між кластерами. Енергетичний ефект об'єднання кластерів W_a (енергія адгезії) визначали як різницю сумарної енергії фрагментів кластерів $E'_{\text{Me}_1 + \text{Me}_2}$, віддалі між якими становила 0,6 нм (кластери не взаємодіяли), і енергії об'єданого кластера в стані схоплювання E_Q ($W_a = E'_{\text{Me}_1 + \text{Me}_2} - E_Q$).

Негативне значення W_a відповідає поглинанню енергії, а позитивне – виділенню. Виявлено, що об'єднання кластерів незмінно супроводжується виділенням енергії. Тобто величина W_a характеризує кількість енергії, що виділилася, і

визначає міцність схоплювання між металами. Взаємодію фрагментів моделювали у вакуумі, потім – у середовищі (воді та хлоридовмісному водному розчині).

Спочатку для молекулярної оптимізації кластерних систем використовували методи молекулярної механіки ММ+ та молекулярної динаміки з атом-атомними потенціалами Ленард-Джонса [29]. Оскільки ці потенціали ефективні лише на великих міжатомних віддальх (більше 0,3 nm), на першому етапі розрахунку фіксували структурно-енергетичний стан системи із визначенням нових положень атомних пар, що належать як кластеру, так і системі поверхня–середовище. Взаємодію міжатомних пар встановлювали на другому етапі квантово-хімічним методом, коли міжатомна віддаль стає меншою від 0,2...0,3 nm. Для квантово-хімічного розрахунку вихідних кластерів та взаємодіючих однорідних та різнорідних їх фрагментів використовували напівемпіричний метод PM6 [14], а кінцеві структурні та енергетичні параметри для двох основних рівноважних станів – хемосорбційного та “квазіхімічного” із металічним зв’язком – визначали методом функціоналу густини з обмінно-кореляційним функціоналом GGA [30] і базисним набором LANL2DZ [31].

Отримали значення поверхневої енергії кластерів алюмінію, міді, заліза, хрому та нікелю (табл. 4). Розрахунки виконували також для різних кристалографічних орієнтацій поверхні кластерів, оскільки її стан впливає як на поверхневу енергію, так і на хемосорбційні властивості. Наші дані добре узгоджуються із деякими теоретичними [32] (наприклад, для алюмінію поверхнева енергія становила 5,68 (метод DFT LDA) і 4,68 eV/nm² (метод DFT PBE)) та експериментальними [33] ($\Omega = 7,12$ eV/nm²). Як бачимо, поверхнева енергія суттєво залежить від кристалографічної орієнтації поверхні, причому для ГЦК металів вона найбільша на грані (111), а для ОЦК металів – на грані (110). Тому для подальших розрахунків вибрали саме їх.

Знайдені міжатомні віддалі на поверхні оптимізованих фрагментів кластерів є менші, ніж вихідних кластерів, на 2...13% (див. табл. 5, де наведено результати для граней (111) ГЦК і (110) ОЦК металів).

Значення енергії адгезії W_a для кластерів металів та віддалей між ними d у вакуумі та середовищах наведені в табл. 6. Насамперед слід відмітити задовільний збіг із результатами інших авторів [34]. Отримані значення енергії адгезії корелюють із значеннями поверхневих енергій і відрізняються від них лише на 20...30 %, що зумовлено “квазіхімічною” взаємодією.

Отже, можна зробити висновок про значний вплив на енергію адгезії корозивного середовища. Зокрема, молекула води між кластерами збільшує енергію їх адгезії майже на 9%, тоді як корозійно-активні іони СГ підвищують її у 1,3–3,8

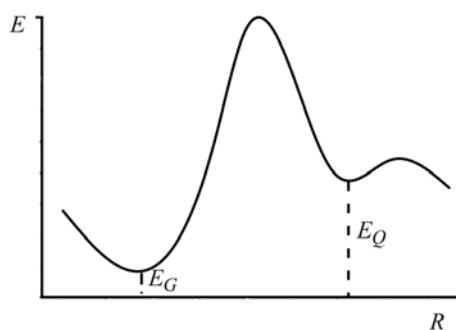


Рис. 8. Загальний вигляд кривої потенціальної взаємодії між кластерами.

Fig. 8. A general view of the potential interaction curve between clusters.

Таблиця 4. Розраховані значення поверхневої енергії Ω кластерів металів залежно від кристалографічної орієнтації поверхні

Орієнтація поверхні	Ω , eV/nm ²			
	Al	Cu	Fe	Cr
(100)	4,13	9,84	8,15	11,81
(110)	5,27	10,11	10,21	14,52
(111)	6,42	10,23	9,03	12,62

рази. На нашу думку, такий ріст W_a зумовлений тим, що гідратований аніон хлору легко утворює хемосорбційний комплекс з атомами металу, які володіють незначним додатним зарядом, підсилюючи енергію взаємодії кластерів металів.

Таблиця 5. Зміна міжатомних (Me–Me) та міжповерхневих (Me–поверхня) віддалей в кластерах

Міжатомна віддаль	$\Delta R, \%$				
	Al	Ni	Cu	Fe	Cr
Me–Me	13,62	11,43	10,33	9,56	8,40
Me–поверхня	4,24	3,25	3,56	2,57	2,75

ми. В цій теорії енергія активації поверхні пов'язана зі збільшенням енергії контактуючих металів під час тертя через зміщення рівноважних положень поверхневих атомів (деформації) та виділення теплоти (структурна та термічна активація). Виділена в результаті такої активації енергія може йти на утворення міжатомних зв'язків між контактуючими поверхнями (коли контакт здійснюється у вакуумі) або сприяти хемосорбції частинок, їх дифузії, тобто утворенню вторинних структур на поверхні (коли між контактуючими поверхнями є середовище). Отже, що більше значення виділеної енергії, то більша імовірність хемосорбції, дифузії та хімічних реакцій.

Таблиця 6. Розраховані значення енергії адгезії W_a за наявності середовища

Тип кластерів	$W_a, \text{eV/nm}^2$		
	вакуум	H ₂ O	H ₂ O+Cl ⁻
Al ₃₃ –Al ₂₂	5,1322	5,8210	–
Fe ₃₈ –Fe ₂₁	8,2285	8,5433	14,2023
Cr ₃₈ –Cr ₂₁	12,0319	–	20,5235
Al ₃₃ –Fe ₃₈	8,5432	9,0237	26,0458
Al ₃₃ –Cr ₃₈	10,5244	11,4326	43,4285
Cu ₃₃ –Al ₃₃	2,8653	3,1925	4,0213
Cu ₃₃ –Fe ₃₈	4,3206	4,5442	7,5922

тів на поверхнях, а також на утворення адсорбційних комплексів типу MeCl(H₂O), які міцно зв'язані з поверхнею внаслідок конкурентної адсорбції. Іншими словами, підвищення енергії адгезії для контактуючих кластерів під впливом корозивно-активних іонів хлору зумовлене адсорбцією їх у трьохцентрових положеннях поверхні алюмінію, що може призводити до часткової іонізації атомів алюмінію, росту питомої густини заряду на поверхнях контактуючих кластерів металів та зменшення рівноважної віддалі між кластерами. Таким чином, зі зростанням енергії контактної взаємодії між кластерами на їх поверхні можуть виникати вторинні структури, в даному випадку хлориди, які, маючи стійку ультрадисперсну будову, знижують коефіцієнт тертя.

ВИСНОВКИ

Отримані результати засвідчили ефективність та перспективність методів квантової хімії для вивчення корозії. Запропонована методика кластерного моделювання металу (сплаву) у корозивному середовищі дає можливість глибше ви-

Отримані результати можна пояснити на основі теорії структурно-термічної активації поверхні під час трибокорозії [35], яка відіграє визначальну роль у процесах адсорбції, дифузії та хімічних реакцій між контактуючими металами.

У нашій моделі енергетичний ефект об'єднання різномірних кластерів у рівноважному стані незмінно супроводжується виділенням енергії. Тобто величина W_a характеризує кількість енергії, що виділилася, і визначає міцність схоплювання між металами за відсутності компонентів середовища між кластерами. За наявності аніонів хлору та молекул води між кластерами виділена енергія може витратитися на адсорбування цих компонентів

вчати електронну та геометричну структури металічної поверхні під час її взаємодії із корозивно-активними частинками та досліджувати корозійне розчинення на основі побудови потенціальних кривих іонізації поверхневих атомів металів із урахуванням деформаційного чинника.

РЕЗЮМЕ. Оценены результаты использования методов квантовой химии для моделирования и расчета процессов взаимодействия поверхности металлов и сплавов с коррозионной средой в кластерном приближении. Построены модели коррозионного растворения латуни и интерметаллидов алюминиевого сплава, а также рассчитаны энергетические характеристики взаимодействия компонентов хлоридсодержащей среды с их поверхностями. Установлены энергетические барьеры ионизации составляющих кластеров латуни и интерметаллида CuAl_2 в среде, что дало возможность предложить механизм их разрушения. Рассмотрена модель контактного взаимодействия разнородных металлов Al-Fe, Al-Cr, Cu-Al и Cu-Fe при наличии частиц коррозионной среды, рассчитана энергия адгезии соответствующих кластеров разнородных металлов и обнаружена ее зависимость от состава среды. Показаны перспективность и эффективность методов квантовой химии для изучения коррозионного разрушения металлов и сплавов.

SUMMARY. The use of the quantum-chemistry method for modeling and calculation of interaction processes of the metal and alloy surfaces with corrosion environment in a cluster approximation is evaluated. The models of corrosive dissolution of brass and aluminium alloy intermetallics are built and energy characteristic of interaction of the surfaces with chloride environment is calculated. The energy barriers of ionization of the cluster components of brass and aluminium alloy CuAl_2 intermetallics in the environment are determined which enabled to propose the mechanism of their fracture. The model of contact interaction of heterogeneous Al-Fe, Al-Cr, Cu-Al and Cu-Fe metals in the presence of corrosion environment particles is considered; the adhesion energy of the heterogeneous metal clusters is calculated and the dependence of its value on the environment composition is found. Prospects and efficiency of the methods of quantum chemistry for the study of corrosive fracture of metals and alloys are shown.

1. *Quantum* chemical molecular dynamics study of stress corrosion cracking behavior for fcc Fe and Fe-Cr surfaces / Nishith Kumar Das, Ken Suzuki, Yoichi Takeda et al. // *Corr. Sci.* – 2008. – **50**. – P. 1701–1706.
2. *Gokhan Gece.* The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies // *Ibid.* – 2008. – **50**. – P. 2981–2992.
3. *Mohsen Lashgari and Ali M. Malek.* Fundamental studies of aluminum corrosion in acidic and basic environments: Theoretical predictions and experimental observations // *Electrochimica Acta.* – 2010. – **55**. – P. 5253–5257.
4. *Pokhmurskii V., Korniy S., and Kopylets V.* The Theoretical Study of Interaction of Water Chloride Containing Environment Components with CuAl_2 Intermetallic Surface // *J. of Cluster Sci.* – 2010. – **21**, № 1. – P. 35–43.
5. *Назмутдинов Р. Р.* Квантовохимический подход к описанию процессов переноса заряда на межфазной границе металл/раствор: вчера, сегодня, завтра // *Электрохимия.* – 2002. – **38**, № 2. – С. 131–143.
6. *Catalysis and corrosion: the theoretical surface-science context / C. Stampfl, M. V. Ganduglia-Pirovano, K. Reuter, and M. Scheffler* // *Surface Sci.* – 2002. – **500**. – P. 368–394.
7. *Akid R. and Mills D. J.* A comparison between conventional macroscopic and novel microscopic scanning electrochemical methods to evaluate galvanic corrosion // *Corr. Sci.* – 2003. – № 6. – P. 1203–1216.
8. *Губанов В. А., Жуков В. П., Литинский А. О.* Полуэмпирические методы молекулярных орбиталей в квантовой химии. – М.: Наука, 1976. – 220 с.
9. *Dreizler R. M. and Gross E. K.* Density Functional Theory. – Berlin: Springer, 1990. – 312 p.
10. *Dewar M. J. S. and Thiel W.* Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Applications and parameters // *J. Am. Chem. Soc.* – 1977. – **99**, №15. – P. 4899–4907.
11. *Kohn W. and Sham L. J.* Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // *Phys. Rev.* – 1965. – **140**. – P. A1133–A1138.
12. *Кришталук Л. И.* Электродные реакции. Механизм элементарного акта. – М.: Наука, 1979. – 224 с.
13. *Stewart J. J. P.* Optimization of parameters for semiempirical methods I. Method // *J. Comp. Chem.* – 1989. – **10**. – P. 209–220.

14. James J. P. Stewart. Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements // *J. Mol. Model.* – 2007. – **13**. – P. 1173–1213.
15. General atomic and molecular electronic structure system / M. S. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz et al. // *J. Comp. Chem.* – 1993. – **14**, № 11. – P. 1347–1363.
16. Stewart J. J. P. Mopac: a semiempirical molecular orbital program // *J. Comput.-Aided Mol. Des.* – 1990. – **4**, № 1. – P. 1–105.
17. Hermann K., Pettersson L. G. M., Casida M. E. et al. StoBe2008, Version 2.4; 2.2 ed., 2008.
18. Pokhmurskii V. I., Kopylets V. I., and Khoma M. S. A Theoretical study of surface phenomena in the Selective dissolution of Copper Zink alloys // *Adsorption Sci. and Technol.* – 1999. – **2**. – P. 135–138.
19. Henna Ruuska, Tapani A. Pakkanen, Richard L. Rowley. MP2 Study on Water Adsorption on Cluster Models of Cu(111) // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – **108**. – P. 2614–2619.
20. Pokhmursky V.I., Khoma M. S., and Antoshchak I. M. Selective Dissolution of LS59-1 Brass under the Effect of cyclic stresses // *Proc. 6th Int. Frumkin Symposium “Fundamental aspects of Electrochemistry”*. – Moscow, 1995. – P. 136–138.
21. Похмурський В. І., Корній С. А., Копилець В. І. Дослідження взаємодії компонентів водного хлоридовмісного середовища з поверхнею інтерметаліду CuAl₂: квантово-хімічний кластерний підхід // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2006. – **7**, № 2. – С. 297–302.
22. Похмурський В. І., Корній С. А., Копилець В. І. Моделювання корозійного розчинення інтерметалідів з використанням квантово-хімічного кластерного підходу // *Фіз.-хім. механіка матеріалів. Спец. вип.* – 2006. – **1**, № 5. – С. 26–33.
23. Buchheit R. G. Local Dissolution Phenomena Associated with S Phase (Al₂CuMg) Particles in Aluminum Alloy 2024-T3 // *J. of Electrochem. Soc.* – 1997. – **144**. – P. 2621–2628.
24. Назмутдинов Р. Р., Зинкичева Т. Т., Шапник М. С. Квантово-химическое исследование взаимодействия молекул воды с поверхностью металлических электродов // *Электрохимия.* – 1999. – № 10. – С. 1249–1259.
25. Кузнецов А. М., Маслий А. Н., Шапник М. С. Молекулярно-континуальная модель адсорбции цианид-иона на металлах подгруппы меди из водных растворов // *Там же.* – 2000. – № 12. – С. 1477–1482.
26. Похмурський В., Копилець В., Корній С. Молекулярне моделювання контактної взаємодії різнорідних металів у присутності корозивного середовища // *Фіз.-хім. механіка матеріалів. Спец. вип.* – 2010. – **2**, № 8. – С. 536–542.
27. Корній С. А., Копилець В. І. Квантово-хімічний розрахунок енергії адгезії контактуючих різнорідних металів у середовищі // *Фіз.-хім. механіка матеріалів.* – 2010. – № 5. – С. 15–22.
28. Бажин І. В., Лецева О. А., Никифоров І. Я. Электронная структура наноразмерных металлических кластеров // *Физика твердого тела.* – 2006. – **48**, вып. 4. – С. 726–731.
29. Похмурський В. І., Копилець В. І., Корній С. А. Теоретичні дослідження каталітичних властивостей нанокластера нікелю у середовищі із вмістом монооксиду вуглецю та кисню // *Наноструктурне матеріалознавство.* – 2005. – № 2–6. – С. 51–58.
30. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *J. Chem. Phys.* – 1993. – **98** (7) – P. 5648–5563.
31. Hay P. J. and Wadt W. R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg // *Ibid.* – 1985. – **82**. – P. 270–284.
32. Мамонова М. В., Потерин Р. В., Прудников В. В. Расчет поверхностной энергии металлов в рамках модели обобщенного псевдопотенциала Хейне–Абаренкова // *Вестник Омск. ун-та.* – 1996. – № 1. – С. 41–43.
33. Скоров Д. М., Дашковский А. И., Маскалец В. Н. Поверхностная энергия твердых металлических фаз. – М.: Атомиздат, 1973. – 172 с.
34. Вакилов А. Н., Мамонова М. В., Прудников В. В. Адгезия металлов и полупроводников в рамках диэлектрического формализма // *Физика твердого тела.* – 1997. – **39**, № 6. – С. 964–967.
35. *Поверхностная прочность материалов при трении* / Под ред. Б. И. Костецкого. – К.: Техника, 1976. – 296 с.

Одержано 07.04.2011