

DOI 10.54596/2309-6977-2022-3-49-57

УДК 620.193

МРНТИ 53.49.21

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА РМ-3 ДЛЯ АНАЛИЗА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГАЛОГЕНОВ С АЛЮМИНИЕМ

Сельдюгаев О.Б.*, Зиновьев Л.А., Байкенов М.И.

Карагандинский университет им. Е.А. Букетова, Караганда, Республика Казахстан

**E-mail: seldugaev@mail.ru, lzinovyev@yandex.ru, kargu_chem@ksu.kz*

Аннотация

На примере алюминия было показано, что квантово-химический метод расчета РМ-3 может быть использован для расчета физико-химических свойств металлов, входящих в первые три периода таблицы Менделеева. Были рассчитаны гранецентрированные кубические решетки ячеек неокисленного и окисленного алюминия (данные решетки состоят из кубической и ромбической подсистем). Было показано, что ромбическая подсистема решетки алюминия при нормальной температуре в атмосферном воздухе не окисляется. Расчеты показали, что отрицательно заряженные ионы галогенов не могут химически взаимодействовать с окисленной кубической подсистемой ячеек алюминия, в которой каждый атом алюминия химически связан с тремя атомами кислорода. Было выяснено, что растворение поверхности окисленного алюминия в морской воде происходит в результате взаимодействия отрицательно заряженных ионов галогенов с атомами алюминия, находящимися в ромбической не окисленной подсистеме ячеек алюминия. Разрушение изделия из алюминия в морской воде начинается только после полного разрушения ромбических подсистем всех окисленных ячеек алюминия на поверхности изделия. Было показано, что в морской воде наиболее активными разрушителями изделий из алюминия являются ионы брома и фтора (при этом ионы хлора и йода также разрушают поверхность окисленного алюминия, но менее активно). Был сделан вывод, что для увеличения срока эксплуатации в морской воде изделий из алюминия необходимо увеличивать толщину окисленного слоя алюминия на поверхности изделий.

Ключевые слова: Квантовохимические расчеты; алюминий; кубическая подсистема; окисление; галогены; взаимодействие алюминия с галогенами.

ГАЛОГЕНДЕРДІҢ АЛЮМИНИЙМЕН ӘСЕРІСІН ТАЛДАУ ҮШІН РМ-3 ӘДІСІН ПАЙДАЛАҢУ

Сельдюгаев О.Б.*, Зиновьев Л.А., Байкенов М.И.

*Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды университеті, Қарағанды,
Қазақстан Республикасы*

**E-mail: seldugaev@mail.ru, lzinovyev@yandex.ru, kargu_chem@ksu.kz*

Аңдатпа

Мысал ретінде алюминийді пайдалана отырып, РМ-3 есептеудің кванттық химиялық әдісін периодтық жүйенің алғашқы үш периодына кіретін металдардың физика-химиялық қасиеттерін есептеу үшін қолдануға болатыны көрсетілді. Тотықпаған және тотыққан алюминий жасушаларының беттік орталықтандырылған текше торлары есептелді (бұл торлар текше және ромбты ішкі жүйелерден тұрады). Алюминий торының ромбты ішкі жүйесі атмосфералық ауада қалыпты температурада тотықпайтыны көрсетілді. Есептеулер теріс зарядталған галоген иондары алюминий жасушаларының тотыққан текше ішкі жүйесімен химиялық әрекеттесе алмайтынын көрсетті, онда әрбір алюминий атомы үш оттегі атомымен химиялық байланысқан. Теңіз суында тотыққан алюминий бетінің еруі алюминий жасушаларының ромбты тотықпаған ішкі жүйесінде орналасқан алюминий атомдарымен теріс зарядталған галоген иондарының әрекеттесуі нәтижесінде болатыны анықталды. Теңіз суында алюминий өнімінің жойылуы өнімнің бетіндегі барлық тотыққан алюминий жасушаларының ромбтық ішкі жүйелері толығымен жойылғаннан кейін ғана басталады. Теңіз суында алюминий өнімдерін ең белсенді жойғыштар бром және фтор иондары екендігі көрсетілді (бұл ретте хлор және йод иондары тотыққан алюминийдің

бетін де бұзады, бірақ белсенді емес). Теңіз суындағы алюминий бұйымдарының қызмет ету мерзімін ұзарту үшін өнімдердің бетіндегі тотыққан алюминий қабатының қалыңдығын арттыру қажет деген қорытынды жасалды.

Негізгі сөздер: Кванттық-химиялық есептеулер; алюминий; текшелік ішкі жүйе; тотығу; галогендер; алюминийдің галогендермен әрекеттесуі.

USING THE PM-3 METHOD TO ANALYZE THE INTERACTION OF HALOGENS WITH ALUMINUM

Seldugaev O.B.*, Zinoviev L.A., Baikenov M.I.

Karaganda State University named after E.A. Buketov, Petropavlovsk,
Republic of Kazakhstan

*E-mail: seldugaev@mail.ru, lzinovyev@yandex.ru, kargu_chem@ksu.kz

Abstract

Using aluminum as an example, it was shown that the quantum chemical method for calculating RM-3 can be used to calculate the physicochemical properties of metals included in the first three periods of the periodic table. Face-centered cubic lattices of cells of unoxidized and oxidized aluminum were calculated (these lattices consist of cubic and rhombic subsystems). It was shown that the rhombic subsystem of the aluminum lattice does not oxidize at normal temperature in atmospheric air. Calculations showed that negatively charged halogen ions cannot chemically interact with the oxidized cubic subsystem of aluminum cells, in which each aluminum atom is chemically bonded to three oxygen atoms. It was found that the dissolution of the surface of oxidized aluminum in sea water occurs as a result of the interaction of negatively charged halogen ions with aluminum atoms located in the rhombic non-oxidized subsystem of aluminum cells. The destruction of an aluminum product in sea water begins only after the complete destruction of the rhombic subsystems of all oxidized aluminum cells on the surface of the product. It was shown that in sea water the most active destroyers of aluminum products are bromine and fluorine ions (at the same time, chlorine and iodine ions also destroy the surface of oxidized aluminum, but less actively). It was concluded that in order to increase the service life of aluminum products in sea water, it is necessary to increase the thickness of the oxidized aluminum layer on the surface of the products.

Key words: Quantum-chemical calculations; aluminum; cubic subsystem; oxidation; halogens; interaction of aluminum with halogens.

Введение

В связи с тем, что разработка новых сплавов с заданными свойствами является процессом длительным и дорогостоящим весьма актуальной задачей является использование методик, позволяющих отсеять заведомо неэффективные направления исследований. Одним из наиболее перспективных методов такой отсечки являются квантово-химические методы расчета. Однако при использовании этих методов очень часто возникает вопрос доверия им. С целью выяснения степени такого доверия возможно проведение проверочных расчетов известных объектов и выявление степени соответствия реальности результатов таких расчетов. Если результаты расчетов совпадают с экспериментальными данными, то данные виды расчетов уже можно использовать для предсказания свойств вновь разрабатываемых сплавов.

С другой стороны, проведение квантово-химических расчетов требует больших вычислительных мощностей, при этом объем потребленного времени зависит от числа электронов в электронной оболочке атомов исследуемых металлов. С увеличением порядкового номера металла в периодической таблице увеличивается и число электронов в электронной оболочке, что резко увеличивает трудоемкость и время проведения квантово-химических расчетов. В связи с этим было принято решение проверить, можно ли в принципе просчитывать кристаллическую структуру металлов на

примере атомов легких металлов, находящихся в первых 3 рядах периодической системы Менделеева. Для таких расчетов возможно использование полуэмпирического метода РМ-3 который позволяет рассчитывать параметры атомов, имеющих электроны на s и p оболочках. Данный метод не позволяет работать с атомами, имеющими d и f оболочки.

В связи с изложенным наиболее удобным объектом для проведения проверочных расчетов является широко применяемый в производстве металл алюминий, характеристики которого достаточно хорошо известны.

Результаты расчетов

В первую очередь методом РМ-3 была рассчитана структура одинарной ячейки алюминия, которую можно представить, как ромб в кубе, то есть как гранецентрированную кубическую решетку [1]. В данном типе решетки в центре каждой стороны куба лежит атом алюминия – 8 атомов алюминия в узлах кубической подсистемы (атомы 1-8) и 6 атомов алюминия ромбической структуры гранецентрированной кубической решетки, которые расположены в центре боковых сторон куба (атомы 9-14) (Рис. 1). Центр кристаллической решетки при этом пуст, что является причиной хорошей ковкости алюминия.

Расчет показал, что на атомах алюминия кубической подсистемы ячейки локализованы положительные заряды (от $+0,1e$ до $+0,2e$), а на атомах алюминия ромбической структуры локализованы отрицательные заряды (от $-0,2e$ до $-0,25e$). Данная зарядовая конструкция приводит к увеличению стабильности геометрии граней (все положительно заряженные атомы алюминия каждой из граней притягиваются к отрицательно заряженному атому алюминия, находящемуся в центре грани).

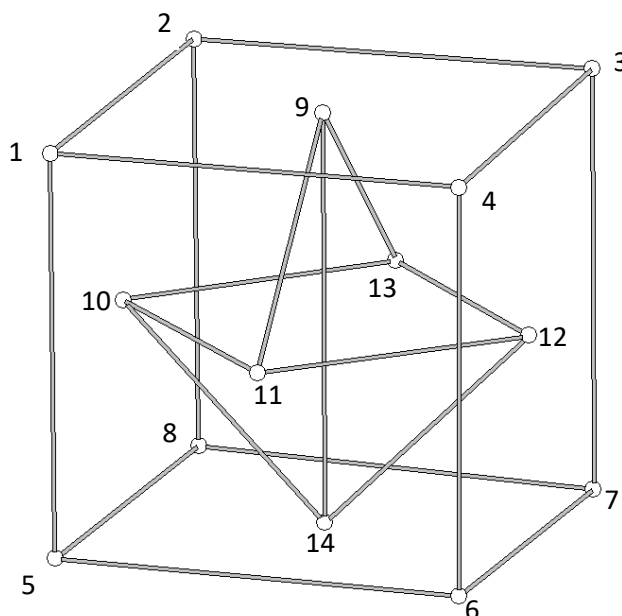


Рисунок 1. Гранецентрированная кубическая решетка чистого алюминия

С другой стороны нахождение в центре граней ячейки алюминия достаточно больших отрицательных зарядов увеличивает стабильность самой ячейки (то есть не позволяет ячейке алюминия схлопнуться) за счет электростатического отталкивания всех центров граней друг от друга. Можно также представить ячейку чистого алюминия, как систему, состоящую из трех плоскостей: центральная отрицательно заряженная

плоскость (атомы 10, 11, 12, 13) притягивается к двум положительно заряженным наружным плоскостям, верхней (атомы 1, 2, 3, 4) и нижней (атомы 5, 6, 7, 8). На атомах 9 и 14 локализован отрицательный заряд.

Дальнейшие расчеты проводились для окисленного алюминия.

Известно, что при нахождении в атмосфере, содержащей молекулярный кислород поверхность алюминия покрывается прочной, химически малоактивной пленкой окисла толщиной не менее 30 Å [2]. Были рассчитаны варианты окисления поверхности алюминия, начиная от взаимодействия поверхности ячейки алюминия с одним атомом кислорода, так с вариантом полного окисления кубической структуры гранецентрированной кубической ячейки алюминия (12 атомов кислорода рисунок 2).

Расчеты показали, что атомы кислорода встраиваются в кубическую решетку, разрывая связи между атомами алюминия. Общая симметрия ячейки алюминия при этом практически не меняется. Сохранение симметрии в определенной степени доказывает правильность проведенного расчета, поскольку при сильной деформации ячейки окисленного алюминия должна получаться пленка окисла, слабо держащаяся на поверхности чистого алюминия и плохо защищающая поверхность чистого алюминия от химических взаимодействий (пример такой пленки ржавчина, которая получается при окислении железа [3]).

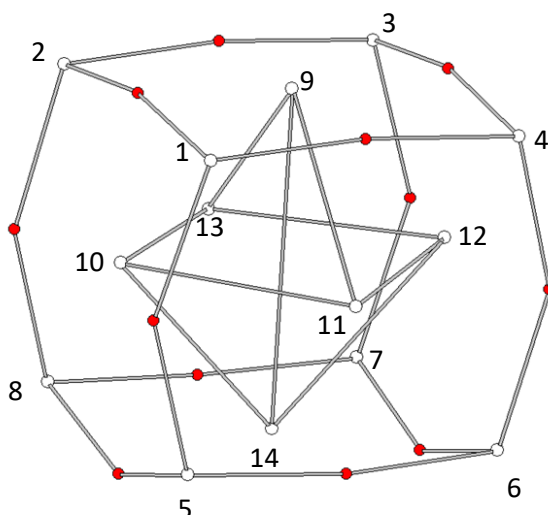


Рисунок 2. Гранецентрированная кубическая решетка окисленной ячейки алюминия. Окислена только кубическая подсистема гранецентрированной решетки. Атомы кислорода – красные кружки

Однако известно, что пленка окисла на поверхности алюминия очень прочно соединена с массой чистого алюминия под пленкой.

В тоже время пленка окисленного алюминия все-таки проницаема для некоторых атомов, так как известно, например, что слой окисленного алюминия на поверхности можно увеличить, нагревая алюминий до 400 С. Также известен факт разрушения с течением времени алюминия, покрытого окисленной пленкой в морской воде [4].

С целью выяснения механизма растворения поверхности алюминия в морской воде были проведены расчеты взаимодействия ячейки алюминия с полностью окисленной кубической подсистемой решетки с ионами химически активных элементов (галогенов) в большом количестве присутствующих в морской воде (Cl, Br, I, F). Расчеты показали

полное отсутствие химического взаимодействия отрицательно заряженных ионов хлора, брома, йода, фтора с атомами алюминия находящимися в окисленной кубической подсистеме ячейки алюминия. Все эти атомы алюминия кубической подсистемы (рисунок 3) находятся в химической связи с тремя ближайшими атомами кислорода, совместно образуя окисленную пленку алюминия. Таким образом, отрицательно заряженные ионы галогенов, присутствующие в морской воде, не могут разрушить сеть, состоящую из взаимодействия с кубической подсистемой решетки алюминия).

Но из практики известно, что алюминий в морской воде все же разрушается, что означает, что атомы галогенов взаимодействуют с центральным атомом алюминия, находящимся в центре наружной поверхности ячейки алюминия (на рисунке 1 данный атом обозначен как атом номер 9).

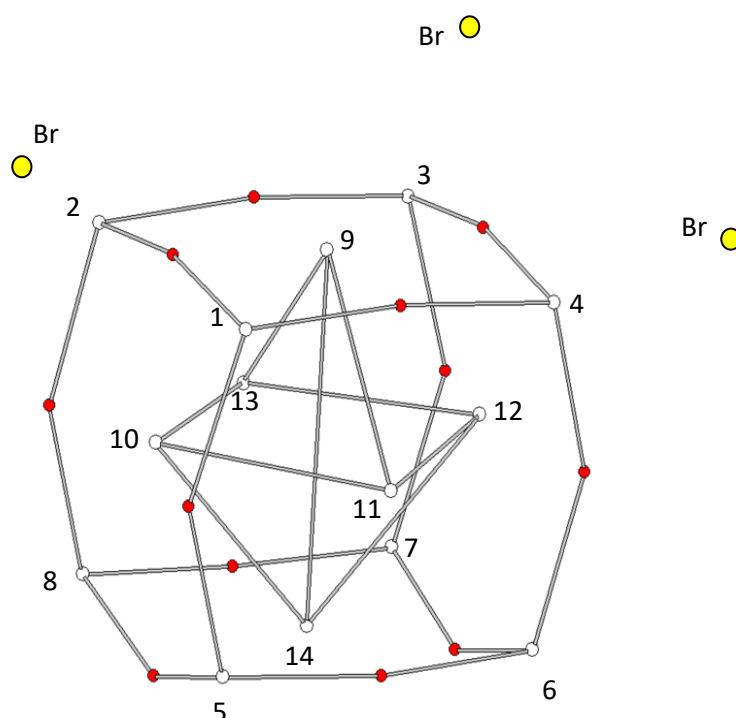


Рисунок 3. Ионы Br не могут вступить в химическое взаимодействие с угловыми атомами алюминия, входящими в полностью окисленную кубическую подсистему ячейки алюминия (физическое взаимодействие с ячейкой алюминия присутствует)

Проведенные расчеты показали очень сильное взаимодействие отрицательно заряженных ионов галогенов с атомом алюминия ячейки номер 9. Фактически ионы галогенов вырывали данный атом алюминия из структуры окисленных атомов алюминия (но при этом ионы галогенов вступают в физическое взаимодействие с ячейкой алюминия (рис. 4).

Расчеты показали, что самое сильное взаимодействие с центральным атомом поверхности алюминия проявляется при взаимодействии с ионами брома и фтора. Показано, что при взаимодействии иона брома или фтора с центральным атомом алюминия (№ 9) наружной плоскости окисленной ячейки алюминия происходит значительное увеличение длины связи между атомами алюминия №9 и №14 и атом алюминия № 9 выходит за пределы ячейки алюминия.

Длина связи между атомами алюминия №9 и №14 увеличивается на 0,9 Å при взаимодействии с ионом брома (и на 1, 3 Å при взаимодействии с ионом фтора), что

фактически соответствует вырыванию атома алюминия №9 из структуры окисленной ячейки алюминия. При взаимодействии с ионами йода и хлора длина связи увеличивается не более чем на $0,6 \text{ \AA}$, то есть ионы данных галогенов также производят разрушение поверхности алюминия, но с меньшей скоростью, чем ионы фтора и брома.

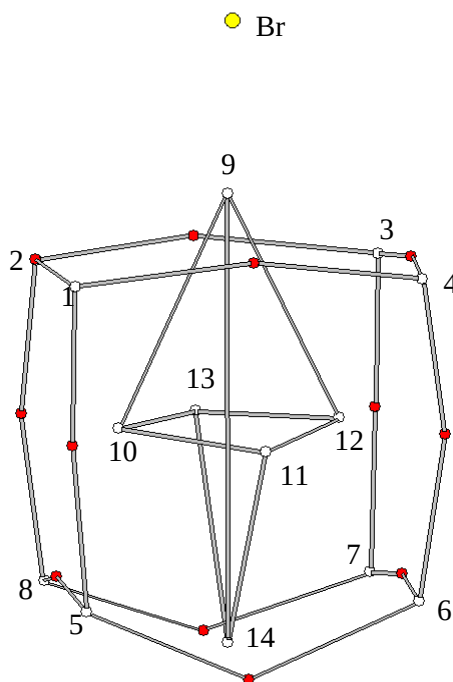


Рисунок 4. Взаимодействие иона Br с центральным атомом ячейки алюминия

Также было рассчитано возможное взаимодействие ионов галогенов с ячейкой окисленного алюминия с учетом того, что атом кислорода проник в центр ячейки алюминия и вступил в химическое взаимодействие с атомом алюминия №9 (центр наружной плоскости ячейки алюминия) и атомом алюминия №14 (центр нижней плоскости ячейки алюминия). При этом все атомы алюминия кубической подсистемы гранецентрированной структуры ячейки алюминия (№1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8) находятся в химической связи с атомами кислорода. Таким образом вся кубическая подсистема ячейки алюминия окислена, а в ромбической подсистеме в центре ячейки алюминия расположился атом кислорода, находящийся в химической связи с атомами алюминия №9 и №14. Расчет показал, что в такой системе при взаимодействии атома алюминия №9 с отрицательным ионом брома (йода, хлора, фтора) расстояние между атомом алюминия №9 и атомом кислорода в центре ячейки увеличивается на $0,3 \text{ \AA}$ (рисунок 5), то есть, фактически не изменяется.

Это означает, что не происходит отрыва атома алюминия №9 из ячейки алюминия, то есть не происходит разрушение ячейки алюминия. Но из практики известно, что в морской воде, содержащей ионы галогенов (хлора, йода, брома, фтора) все же происходит разрушение изделий из алюминия. Таким образом, данный расчет показывает, что в реальных условиях не происходит окисления атомов алюминия (№9, 10, 11, 12, 13, 14) ромбической подсистемы гранецентрированной кубической решетки ячейки алюминия.

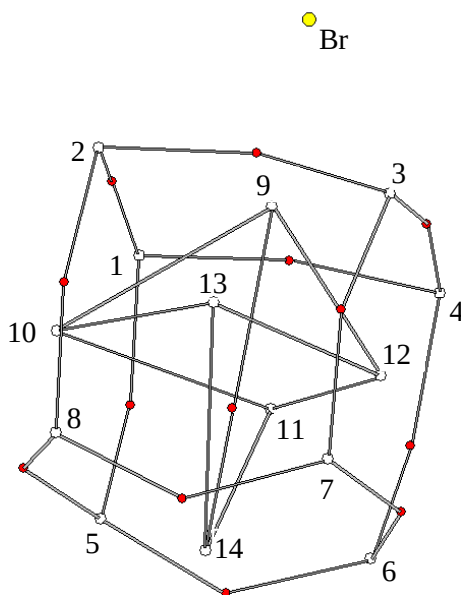


Рисунок 5. Взаимодействие иона Br с атомом алюминия №9 находящимся в химической связи с атомом кислорода, проникшим в центр ячейки

Именно из-за невозможности окисления атомов алюминия ромбической структуры ячейки алюминия, изделия из алюминия разрушаются в морской воде.

Это позволяет сделать вывод, что деструкция чистого алюминия в морской воде начинается с центрального атома (атом 9 на рисунке 1) внешнего квадрата гранецентрированной кубической решетки (этот квадрат состоит из атомов 1, 2, 3, 4, 9).

Также нами были проведены эксперименты по имитации воздействия морской воды на пластинки алюминия. Была поставлена задача определить, как отдельные компоненты морской воды взаимодействуют с окисленной поверхностью алюминия. Пластинки алюминия с окисленной поверхностью были помещены при комнатной температуре в герметичные стеклянные емкости в которых были растворы следующих солей:

- 1) натрия хлорида NaCl;
- 2) натрия бромистого NaBr;
- 3) калия йодида KI.

Все растворы солей находились в стеклянных сосудах в одинаковой концентрации, над раствором присутствовал воздух.

Эксперименты, проведенные нами при температуре 20°C показали, что в растворе, содержащем ионы брома, произошло значительно более сильное растворение поверхности алюминия, чем в растворах с ионами хлора и йода (хотя там тоже наблюдался эффект растворения поверхности).

Причем был выявлен интересный факт. В течение года после помещения пластинок алюминия с окисленной поверхностью в растворы, содержащие отрицательно заряженные ионы галогенов, визуально никаких эффектов не наблюдалось. По истечении года стал наблюдаться эффект растворения поверхности пластинок алюминия, причем в емкости содержащей ионы брома эффект был настолько сильным, что наблюдалось сильное помутнение раствора из-за взвеси (в растворах, содержащих ионы хлора и йода взвесь стала наблюдаться через полтора года после начала эксперимента, и помутнение данных растворов было значительно меньшим, чем в

растворе, содержащем ионы брома). Данный факт полностью соответствует проведенным расчетам, согласно которым отрицательные ионы брома сильнее всего производят растворение поверхности алюминия покрытого оксидной пленкой.

На основании проведенных расчетов и экспериментов можно сделать вывод, что в морской воде основными разрушителями алюминия являются отрицательно заряженные ионы брома и фтора.

Механизм разрушения изделий из алюминия в морской воде состоит из нескольких этапов:

1) Отрицательно заряженный ион брома или фтора химически взаимодействует с атомом алюминия №9 окисленной ячейки алюминия, в результате чего данный атом алюминия выходит за пределы ячейки алюминия.

2) В образовавшееся на месте атома алюминия №9 пространство попадает отрицательно заряженный ион галогена (брома или фтора) и химически взаимодействует с ближайшим атомом алюминия (10, 11, 12, 13) ромбической подсистемы гранецентрированной решетки алюминия.

3) Комплекс из атома алюминия и иона галогена покидает решетку алюминия через верхнюю плоскость ячейки алюминия

4) Отрицательно заряженный ион брома или фтора взаимодействует с атомом алюминия №14, который при этом еще и является центральным атомом ячейки алюминия лежащей под первой ячейкой.

5) Если бы слой окисла алюминия был в одну ячейку, далее начинался бы процесс растворения структуры чистого алюминия. Но обычно слой окисла на поверхности изделий из алюминия достигает нескольких десятков или сотен ячеек, и растворение алюминия, поэтому можно представить, как последовательное взаимодействие центральных атомов алюминия в верхних плоскостях ячеек алюминия с ионами брома или фтора. То есть в морской воде поверхность алюминиевого изделия со слоем окисла на поверхности можно представить, как множество глубоких каналов, уходящих в глубину структуры окисленного алюминия. По структуре это напоминает пчелиные соты, стенки которых представляют собой нерастворенную окисленную кубическую подсистему ячеек алюминия. При этом до определенного времени весь слой окисла алюминия остается на поверхности. Только когда будет разъедена вся ромбическая структура всех окисленных ячеек алюминия, слой окисла на поверхности алюминия начнет отслаиваться и переходить в раствор. При этом будет наблюдаться большое количество взвеси в растворе (что и наблюдалось через год после начала эксперимента в растворе с натрием бромистым NaBr). Чем толще слой окисленной кубической подсистемы на поверхности изделия из алюминия, находящегося в морской воде, тем больше интервал времени до момента отслаивания слоя окисла от поверхности чистого алюминия.

Заключение

1. Было показано, что для расчета металлов, входящих в первые три периода таблицы Менделеева можно использовать квантово-химический метод расчета РМ-3.

2. Было показано расчетным и экспериментальным путем, что основным компонентом морской воды, разъедающим изделия из алюминия, являются ионы брома и фтора.

3. С целью увеличения срока службы алюминиевых изделий в морской воде рекомендуется производить увеличение толщины окисленного слоя алюминия на поверхности изделий.

Литература:

1. Бокий Г.Б. Кристаллохимия / Г.Б. Бокий. –М.: Изд. «Наука», 1971. - 400 с.
2. Тихонов В.Н. Аналитическая химия алюминия (серия Аналитическая химия элементов) / В.Н. Тихонов. – М.: Изд. «Наука», 1971. - 266 с.
3. Оксидный слой на металле // <https://stal-kom.ru/oksidnyy-sloy-na-metalle>
4. Герасимов В.В. Коррозия алюминия и его сплавов / В.В. Герасимов. – М.: Изд. «Металлургия», 1967. - 114 с.

References:

1. Bokij G.B. Kristallohimiya / G.B. Bokij. –М.: Izd. «Nauka», 1971. - 400 s.
2. Tihonov V.N. Analiticheskaya himiya alyuminiya (seriya Analiticheskaya himiya elementov) / V.N. Tihonov –М.: Izd. «Nauka», 1971. - 266 s.
3. Oksidnyj sloj na metalle // <https://stal-kom.ru/oksidnyy-sloy-na-metalle>
4. Gerasimov V.V. Korroziya alyuminiya i ego splavov / V.V. Gerasimov. –М.: Izd. «Metallurgiya», 1967. - 114 s.