

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 66, №3, 2013 Химический журнал Армении

УДК 541.127+546.56+546.127

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ НАЧАЛЬНЫХ СТАДИЙ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕДИ

А. Г. АВЕТИСЯН, А. А. ЧАТИЛЯН и С. Л. ХАРАТЯН

Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН Республики Армения
Армения, 0014, Ереван, ул. П. Севака, 5/2
E-mail: arpie_avetisyan@rocketmail.com

Поступило 15 VII 2013

Электротермографическим методом исследованы кинетические закономерности начальных стадий окисления медной проволоки на воздухе в температурном интервале 650-1000°C. Установлено образование двухфазной диффузионной зоны, состоящей из слоев фаз CuO и Cu_2O . Показано, что первичным продуктом окисления является слой оксида CuO , который, будучи очень тонким, практически не растет, а изменения массы образца и толщины оксидного слоя Cu_2O описываются известным из реакционной диффузии кинетическим уравнением параболического типа. Определены значения параболических констант и их температурные зависимости. Для энергии активации процесса окисления меди получено значение 123 ± 5 кДж/моль.

Рис. 5, табл. 2, библиограф. ссылок 8.

Вопросы получения чистых металлов не могут быть решены без учета влияния той среды, в которой они получают или перерабатываются. Следовательно, подробное исследование процессов взаимодействия металлов с различными газовыми средами, особенно с воздухом, имеет не только теоретическое, но и большое практическое значение.

Кинетике высокотемпературного окисления металлов посвящены многочисленные работы, однако относительно начальных этапов процесса, когда реализуются максимальные скорости окисления, а процесс сопровождается формированием тонкой окисной пленки, многие вопросы еще остаются не выясненными. Вышесказанное в полной мере относится и к окислению меди, для которой возможно формирование двухслойной оксидной зоны, состоящей из Cu_2O и CuO . В литературе известны многочисленные работы, посвященные исследованию кинетических закономерностей окисления меди, большинство которых

опубликовано много лет назад. В табл. 1 приведены сводные данные, полученные в ряде относительно новых выполненных работ [1-4].

Таблица 1

Сводные литературные данные по кинетике окисления меди

Образец	Среда окисления, давление	Температурный диапазон, T°С	Максимальная длительность взаимодействия – t_k ; первое измерение – t_o	Фазовый состав продуктов окисления	Ссылка
тонкая пленка меди (1-2 мкм)	сухой и влажный кислород, $P_{O_2} \leq 5000 \text{ ppm}$	100-600	$t_k = 100-700 \text{ с}$ $t_o = 10-20 \text{ с}$	$T < 400^\circ\text{C}$: Cu_2O , $T > 500^\circ\text{C}$: CuO	[1]
пластинка меди, $h=0.45 \text{ мм}$	воздух и кислород, $P=5 \cdot 10^{-3} - 0.8 \text{ атм}$	950-1050	$t_k = 90 \text{ мин}$ $t_o = 2 \text{ мин}$	$P < P_{\text{дис. CuO}}$: Cu_2O , $P > P_{\text{дис. CuO}}$: Cu_2O , CuO	[2]
пластинка меди, $h=0.1$; 0.01 мм	воздух, $P=1 \text{ атм}$, кислород, $P=10^{-8} - 1.0 \text{ атм}$	350-1000	$t_k = 700 \text{ ч}$ $t_o = 5 \text{ мин}$	$P < P_{\text{дис. CuO}}$: Cu_2O , $P > P_{\text{дис. CuO}}$: Cu_2O , CuO	[3]
проволока меди, $d=1.2 \text{ мм}$	воздух, $P=1.0 \text{ атм}$	600-900	$t_k = 5-6 \text{ ч}$ $t_o = 1 \text{ ч}$	CuO , затем Cu_2O	[4]

В работе [1] исследовано окисление тонких пленок меди в среде сухого и влажного кислорода. Установлено, что при $T < 400^\circ\text{C}$ в диффузионной зоне преобладает фаза Cu_2O , а при $T > 500^\circ\text{C}$ – CuO . Для энергии активации привеса образцов получены следующие значения: 65.4 кДж/моль – при сухом кислороде и 41.3 кДж/моль – при влажном. Интересные результаты получены в работах [2,3] в которых исследовано влияние парциального давления кислорода на состав и скорость роста диффузионной зоны при $T=900-1050$ [2] и $350-1000^\circ\text{C}$ [3]. В частности, в [3] показано, что при давлениях кислорода ниже давления диссоциации CuO образуется однофазная диффузионная зона фазы Cu_2O , а при высоких давлениях – двухфазная. Причем и в этом случае в диффузионной зоне преобладает оксидная фаза Cu_2O . Установлено, что в обоих случаях окисление происходит по параболическому закону, а при образовании однофазной зоны значение параболической константы возрастает с увеличением давления кислорода. В вышеуказанных работах показано, что окисление происходит диффузией катионных вакансий в слое продукта. Для энергии активации процесса окисления при образовании однофазной и двухфазной диффузионных зон в [2]

получены соответственно 101 и 140 кДж/моль. Следует отметить, что в более ранних работах, обзор которых проведен в [2], значения энергии активации высокотемпературного окисления меди варьируются в диапазоне 122.9-158.8 кДж/моль. Согласно работе [3], в зависимости от температуры реализуются разные механизмы диффузии ионов меди: при высоких температурах превалирует объемная диффузия, а при низких – зернограничная. В работе [4] исследовано окисление медных проволок диаметром 1.2 мм на воздухе при $T=600-900^{\circ}\text{C}$. Для объяснения полученных результатов авторы [4] предполагали, что основным диффундирующим элементом является кислород.

Как видно из приведенных в табл. 1 данных, имеющиеся исследования относятся к условиям продолжительного реагирования (первые измерения проводились не раньше, чем за 10 с после начала реакции), когда процесс протекает относительно медленно. С другой стороны, имеются разноречивые данные о фазовом составе продуктов окисления и практически отсутствуют данные об очередности фазообразования. Начальные этапы взаимодействия, отличающиеся наиболее высокими скоростями и представляющие наибольший интерес с точки зрения динамики формирования оксидных фаз, не изучены.

Настоящая работа посвящена изучению кинетических закономерностей начальной стадии окисления меди в воздухе (при атмосферном давлении) в изотермических условиях при температурах 650-1000°C.

Методика эксперимента

Исследования кинетики окисления медной проволоки в атмосфере воздуха проводились электротермографическим методом [5] на усовершенствованной быстродействующей сканирующей электротермографической установке (БСЭТ), управляемой персональным компьютером. В качестве исходного материала использовали медную проволоку высокой чистоты (99.9%) диаметром 100 мкм и рабочей длиной 8.5 см. Последняя программно нагревалась в атмосфере воздуха в режиме постоянства электрической мощности, прямым пропусканием постоянного электрического тока. При выбранном режиме нагрева образцов приблизительно по истечении 0.3-0.5 с устанавливалась постоянная температура проволоки. Длительность опытов составляла от 1 с до нескольких минут. Компьютерный контроль обеспечивал не только определенный температурный режим нагрева, но и непрерывную автоматическую регистрацию и обработку экспериментальных данных (температура нити, электрическая мощность, выделяемая на нити, электросопротивление нити и т.д.).

Температура нагретого образца определялась с помощью стационарного уравнения теплового баланса металлической проволоки, нагреваемой электрическим током:

$$W = \alpha(T_{\text{ст.}} - T_0),$$

где W – электрическая мощность на проволоке, которая автоматически поддерживается постоянной; T_0 – температура окружающей газовой среды (в данном случае $T_0 = 20^\circ\text{C}$). Коэффициент α определяет интенсивность теплоотдачи от поверхности проволоки в окружающую среду и зависит от температуры и геометрических параметров проволоки, состава среды и не зависит от материала проволоки. Значения коэффициента α на воздухе были определены с использованием в качестве эталонной платиновой проволоки идентичных геометрических размеров, основываясь на известной зависимости ее электрического сопротивления от температуры [6].

Для определения степени окисления медных проволок все образцы были взвешены до и после опытов на разных этапах взаимодействия. Гравиметрические исследования проводились на аналитических весах марки “ВЛР-20г” с точностью взвешивания 10^{-5} г при весе образцов $\sim 10^{-2}$ г.

Фазовый состав диффузионной зоны определялся методом рентгенофазового анализа на дифрактометре “DRON-3.0”.

Для проведения металлографических исследований образцов были изготовлены поперечные микрошлифы. Для этого отрезки исследуемых нитей длиной 10-15 мм помещались в цилиндрическую форму из металла и заливались эпоксидной смолой. После затвердевания смолы образцы шлифовались и полировались на плотной бумаге с применением алмазных паст АСМ разной дисперсности. После окончательной полировки пастой марки “АСМ1/0” и травления (65% раствор HNO_3) проводились исследования микроструктуры и измерения толщины оксидных слоев с помощью оптического (“Jenavert”, Carl Zeiss Yena) и сканирующего электронного (СЭМ “BS-300”, Tesla) микроскопов. Кроме поперечных сечений нитей, исследовались также поверхности реагированных образцов.

Результаты и их обсуждение

Согласно фазовой диаграмме состояния системы Cu-O_2 [7], кислород не растворяется в меди и не образует твердого раствора. Известны две оксидные фазы – CuO и Cu_2O , представляющие собой практически стехиометрические соединения, т.е. практически не имеющие область гомогенности.

На рис. 1 приведены микрофотографии поперечного сечения медной проволоки на различных этапах окисления.

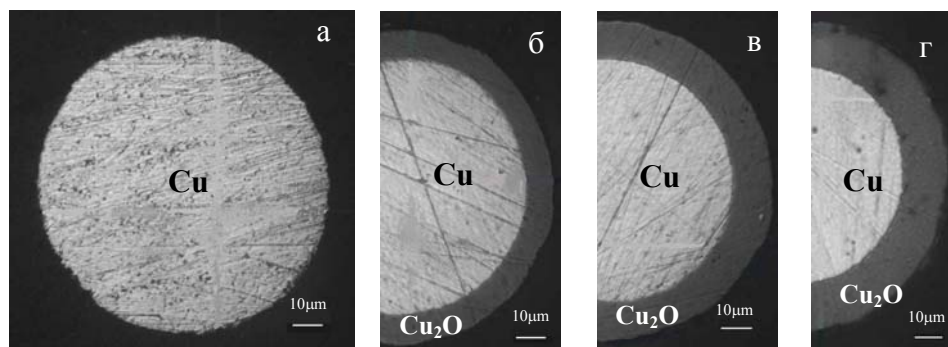
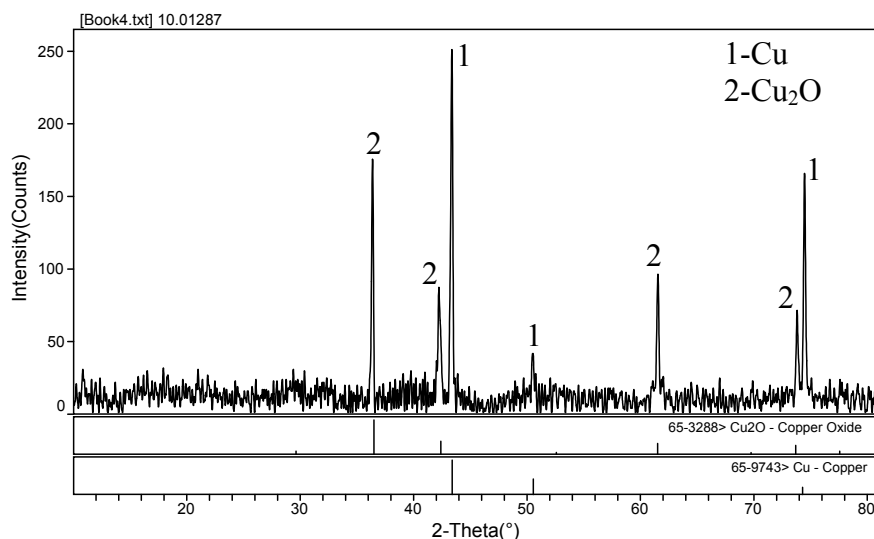


Рис. 1. Микрофотографии поперечного сечения медной проволоки, окисленной при $T=965^{\circ}\text{C}$: а – исходный образец; б,в,г – фрагменты; б – $t=9.4$, в – 13, г – 26 с.

Как видно из рисунков, при окислении меди на начальных этапах формируется плотная и однородная, без существенных макроскопических дефектов и хорошо сцепленная с металлической основой диффузионная зона, которая имеет достаточно симметричную границу с металлической сердцевиной. Исходя из этого можно предполагать, что диффузия ионов меди происходит объемным механизмом. С помощью рентгенофазового анализа образовавшийся слой идентифицирован (рис. 2) как оксид состава Cu_2O .

Рис. 2. Рентгенограмма окисленной при $T=1000^{\circ}\text{C}$ медной проволоки.



Однако, согласно теории реакционной диффузии [8], если слой продукта растет за счет диффузии ионов металла или катионных вакансий, как это отмечается в большинстве работ по окислению меди, то в диффузионной зоне (во всяком случае при парциальных давлениях кислорода не ниже давления диссо-

циации фазы CuO) должна присутствовать также фаза CuO . В этой связи отметим, что, согласно литературным данным [2,3], при формировании двухфазной диффузионной зоны толщина слоя фазы CuO намного меньше толщины слоя Cu_2O и она растет со скоростью почти на порядок меньшей, чем скорость роста слоя Cu_2O . Вероятно, это является причиной того, что на начальных этапах взаимодействия, когда толщина диффузионной зоны небольшая, обнаружить фазу CuO металлографическим (рис. 1) или рентгенофазовым (рис. 2) анализами не удастся. Однако о наличии фазы CuO на поверхности, начиная с самого начала окисления, можно судить по характерному для CuO черному цвету образца. Этот цвет поверхности сохраняется и при длительном окислении, когда наличие фазы CuO фиксируется также рентгенофазовым и металлографическим анализами. Таким образом, можно утверждать, что окисление меди при атмосферном давлении воздуха начинается с образования на поверхности образца тончайшего слоя фазы CuO . Вслед за ним, между слоем CuO и металлической сердцевиной формируется фаза Cu_2O , которая во всех случаях является основным продуктом окисления и растет с намного большей скоростью, чем фаза CuO . При этом фаза CuO , имея незначительную толщину и очень малые скорости роста, практически не влияет на закономерности роста фазы Cu_2O .

Электронно-микроскопические исследования показали (рис. 3), что поверхность исходной медной проволоки достаточно гладкая. При малых степенях окисления морфология поверхности практически не изменяется. С увеличением степени окисления поверхность образца приобретает зернистую структуру (рис. 3 б,в). Дальнейшее взаимодействие, независимо от температуры, приводит к образованию на поверхности трещин, а иногда и отделению оксидного слоя от металлической сердцевины. По этой причине все количественные измерения проводились на начальных этапах взаимодействия – до появления трещин и нарушения цилиндричности образца.

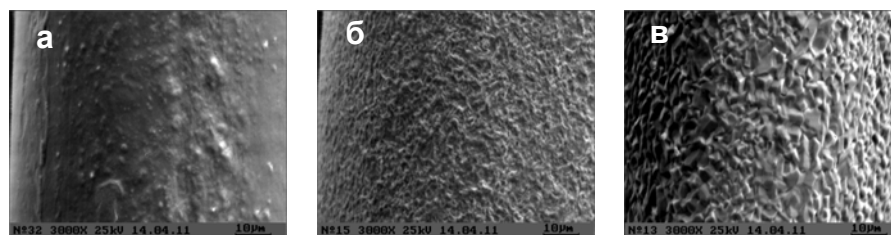


Рис. 3. Поверхности медных проволок до (а) и после (б,в) окисления при $T=825^\circ\text{C}$: б – $t=30$, в – 90 с.

Полученные кинетические кривые привеса при окислении медной проволоки при разных температурах (рис. 4а) показали, что окисление меди во всем

исследованном интервале температур протекает с характерным диффузионным автоторможением. Обработка полученных данных в координатах $(\Delta m/S)^2 - t$ указывает на выполнение известного из диффузионной кинетики параболического закона $(\Delta m/S)^2 = kt$ (рис. 4б).

Аналогичные зависимости получены также для роста толщины оксидного слоя Cu_2O . Значение параболических констант изменения привеса образца и роста оксидного слоя Cu_2O приведены в табл. 2.

На рис. 5 приведены температурные зависимости параболических констант окисления меди в координатах $\ln k - 1/T$. Как видно из рисунка, имеет место хорошее спрямление.

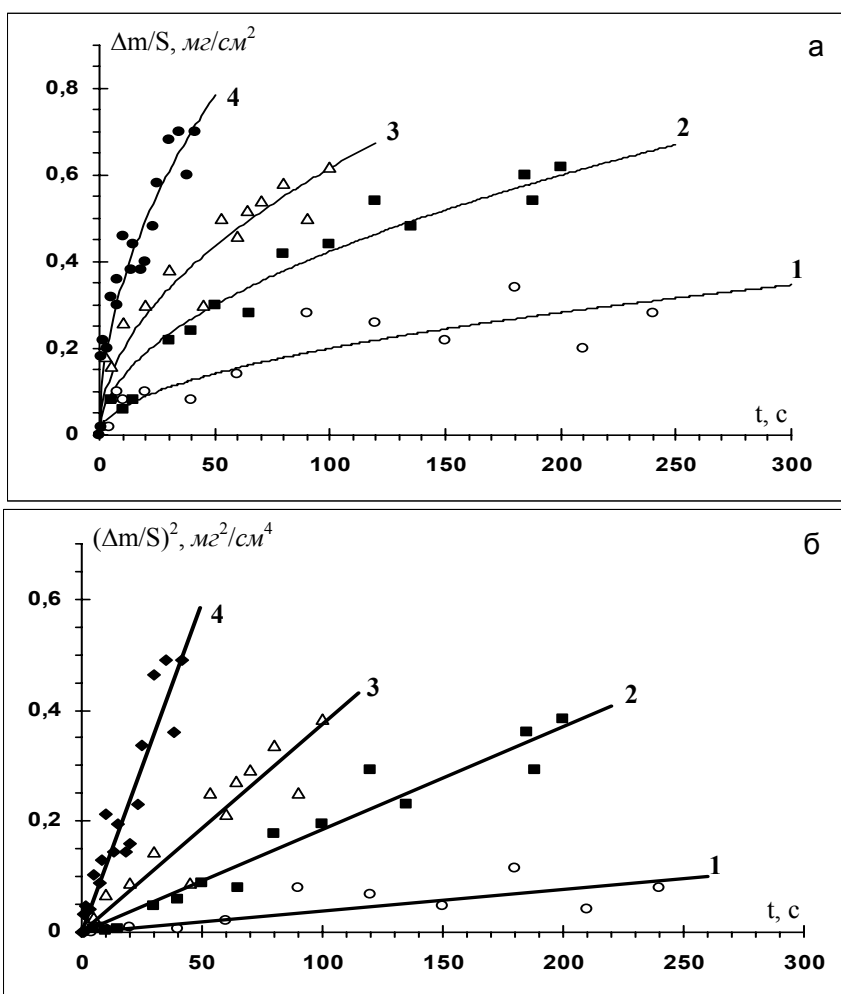


Рис. 4. Зависимости изменения массы медной проволоки (а) и ее квадрата (б) от времени при разных температурах окисления: 1 – 650, 2 – 740, 3 – 825, 4 – 900°C.

Таблица 2

Значение параболических констант изменения привеса и роста оксидного слоя Cu_2O при разных температурах

T, °C	650	740	825	900	965	1000
$k_m \cdot 10^3$, $\text{г}^2/(\text{см}^4 \cdot \text{с})$	0.4	1.9	3.7	12.3	24.3	26.4
$k_p \cdot 10^8$, $\text{см}^2/\text{с}$	0.155	1.02	2.18	6.83	11.08	18.94

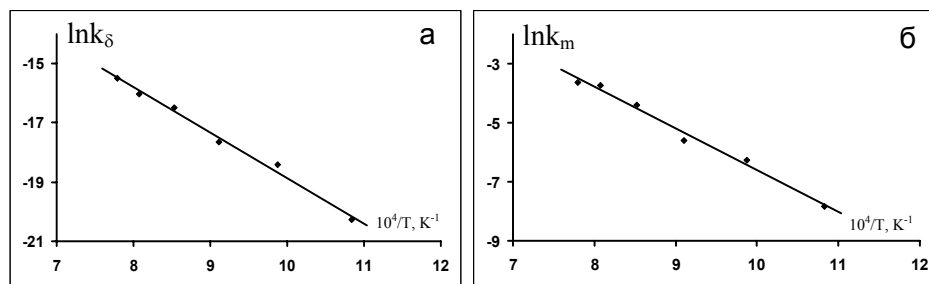


Рис. 5. Температурные зависимости параболических констант роста слоя Cu_2O (а) и изменения веса образца (б).

Обработкой результатов данных рис. 5 для температурной зависимости параболических констант получены следующие выражения:

$$k_p = 0,029 \cdot \exp(-128.500 \pm 500/RT), \text{ см}^2/\text{с}$$

$$k_m = 1,87 \cdot 10^{-3} \cdot \exp(-118.500 \pm 500/RT), \text{ г}^2/(\text{см}^4 \cdot \text{с}),$$

где значения энергий активации выражены в Дж/моль .

Отметим, что, согласно литературным данным [1-4], значения энергии активации высокотемпературного окисления меди, определенные в разных работах, лежат в диапазоне 122.9-158.8 кДж/моль .

Таким образом, выявлено, что при окислении меди на воздухе при температурах 650-1000°C с самого начала процесса формируется двухфазная диффузионная зона, состоящая из слоев Cu_2O и CuO . Из них первичной является фаза CuO , толщина которой, будучи очень маленькой, практически не растет. При этом окисление меди сопровождается интенсивным ростом лишь фазы Cu_2O , которая описывается известным параболическим законом. Определены параболические константы привеса и роста оксидного слоя Cu_2O . Для энергии активации процесса окисления меди получено усредненное значение $E = 123 \pm 5 \text{ кДж/моль}$.

ՊՂՆՁԻ ԲԱՐՁՐ ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ՕՔՍԻԴԱՅՄԱՆ ՄԿՁԲՆԱԿԱՆ ՓՈՒԼԵՐԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ ՕՐԻՆԱԶՄՓՈԻԹՑՈՒՆՆԵՐԸ

Ա. Գ. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Հ. Ա. ՉԱՏԻԼՅԱՆ և Ս. Լ. ԽԱՐԱՏՅԱՆ

Էլեկտրաթերմոգրաֆիական եղանակով ուսումնասիրվել են օդում պղնձի լարի օքսիդացման կինետիկական օրինաչափությունները 650-1000°C ջերմաստիճանային տիրույթում: Արձանագրվել է CuO և Cu_2O օքսիդային ֆազերից բաղկացած երկշերտ դիֆուզիոն զոնայի առաջացում: Ցույց է տրվել, որ առաջնային ձևավորվող ֆազը CuO -ն է, որի շերտի հաստությունը փոխադրեցության սկզբնական փուլերում գործնականում չի փոխվում, իսկ նմուշի զանգվածը և Cu_2O օքսիդային շերտի աճը նկարագրվում են դիֆուզիոն կինետիկայում հայտնի պարաբոլական օրենքով: Որոշվել են պարաբոլական հաստատունների արժեքները և դրանց ջերմաստիճանային կախումները: Պղնձի օքսիդացման պրոցեսի ակտիվացման էներգիայի համար ստացվել է 123 ± 5 կՋ/մոլ արժեքը:

KINETIC FEATURES OF INITIAL STAGES OF HIGH-TEMPERATURE OXIDATION OF COPPER

A. G. AVETISYAN, H. A. CHATILYAN and S. L. KHARATYAN

A.B. Nalbandyan Institute of Chemical Physics NAS RA
5/2, P. Sevak, Yerevan, 0014, Armenia
E-mail: arpie_avetisyan@rocketmail.com

Kinetic features of the initial stages of high-temperature oxidation of copper filaments in air under the isothermal conditions ($T=650-1000^\circ\text{C}$) were investigated. The experiments were conducted by the high-speed scanning electrothermography setup at direct resistive heating of samples. The formation of two-phase diffusion zone, consisting of Cu_2O and CuO oxide layers was established. At that CuO was the primary product of the oxidation, which being very thin, almost didn't grow. Weight gain of the sample and Cu_2O oxide layer's growth are described by parabolic law. For the activation energy of copper oxidation the value of $E=123 \pm 5$ kJ/mol was obtained.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Yao Zhi Hu, Rahul Sharangpani, Sing-Pin Tay // J. Vac. Sci. Technol. A, 2000, v. 18, 15, p.2527.
- [2] Mrowec S., Stoklosa A. // Oxidation of Metals, 1971, v. 3, 13, p.291.
- [3] Parkt J.-H., Natesant K. // Oxidation of Metals, 1993, v. 39, 15/6, p. 411.
- [4] Виноградов В.М., Приседский В.В., Прилипко С.Ю // "Хімія і хімічна технологія". Наукові праці ДонНТУ, 2002 р., Вип. 44. с.59.
- [5] Kharatyan S.L., Chatilyan H.A. // Intern. J. of SHS, 1999, v.8, 11, p.31.
- [6] Таблицы физических величин. Справочник под ред. акад. И.К. Кикоина. М., Атомиздат, 1976, 1008 с.
- [7] Phase diagram database TAPP 2.2, 1990.
- [8] Dybkov V.I. Solid State Reaction Kinetics, IPMS Publications, Kiev, 2013, p.399.