

УДК 544.31:[546.56+546.32'13'62]

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕДИ И
ОКСИДНОЙ ПЛЕНКИ НА МЕДИ С РАСПЛАВОМ ХЛОРАЛЮМИНАТА
КАЛИЯ С ТЕТРАХЛОРИДОМ ЦИРКОНИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ
ПОДТВЕРЖДЕНИЕ РАСЧЕТНЫХ ДАННЫХ**

А.И. Кастерин, И.О. Чернявский, А.С. Заводчиков
АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт
неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара», Москва
AIKasterin@bochvar.ru

Проведены термодинамические расчеты реакций между медью и оксидом меди и компонентами расплава, с которыми теоретически взаимодействие возможно с точки зрения химии. Экспериментально подтверждены полученные расчеты термодинамики. Показано, что оксидная пленка на поверхности меди не защищает её от воздействия расплава хлоралюмината калия с растворенным в нем тетрахлоридом циркония. Активного взаимодействия меди с расплавом хлоралюмината калия не происходит, что потенциально позволит использовать её для изготовления индукторов.

Ключевые слова: термодинамический расчёт, тетрахлорид циркония, хлоралюминат калия, медь, оксид меди.

**THERMODYNAMIC CALCULATIONS OF THE INTERACTION OF COPPER AND
AN OXIDE FILM ON COPPER WITH A MELT OF POTASSIUM
CHLORALUMINATE WITH ZIRCONIUM TETRACHLORIDE AND
EXPERIMENTAL CONFIRMATION OF THE DESIGN DATA**

A.I. Kasterin, I.O. Chernyavsky, A.S. Zavodchikov
JSC A.A. Bochvar High-Technology Research Institute of Inorganic Materials, Moscow

Thermodynamic calculations of reactions between copper, copper oxide and melt components, with which interaction is theoretically possible from the point of view of chemistry, have been carried out. Obtained calculations of thermodynamics have been experimentally confirmed. It is shown that the oxide film on the copper surface does not protect it from the effects of a melt of potassium chloraluminum with zirconium tetrachloride dissolved in it. There is no active interaction of copper with the melt of potassium chloraluminum, which potentially allows it to be used for the manufacture of inductors.

Keywords: thermodynamic calculation, zirconium tetrachloride, potassium chloraluminum, copper, copper oxide.

Введение

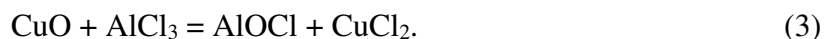
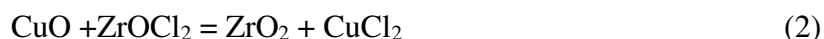
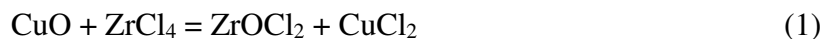
Медь используется при изготовлении водоохлаждаемых индукторов для нагрева различных материалов. В процессе работы аппаратов индукционного нагрева расплава возможно кратковременное попадание расплава (при разгерметизации и выходе расплава) на медный индуктор. Расплав хлоралюмината калия активно взаимодействует с водой с выделением большого количества тепла и разбрызгиванием самого расплава и продуктов его гидролиза (в т.ч. паров соляной кислоты), что представляет большую опасность на производстве. Скорость химического взаимодействия и коррозии меди в расплаве хлоралюмината калия с тетрахлоридом циркония в литературе практически не описана, так как технология индукционного нагрева расплава ХАК находится на стадии разработки. Устойчивость оксидной пленки на меди к расплаву хлоралюмината калия с тетрахлоридом циркония также не изучалась. Реакция между оксидом меди на металле и продуктом гидролиза расплава (соляной кислотой) широко известна и не требует подтверждения. В [1] исследовали взаимодействие тетрахлоридов циркония и гафния с хлоридом меди (II), и с помощью метода спектроскопии КРС показали отсутствие в системе каких-либо двойных соединений, например, таких, как CuZrCl_6 или CuHfCl_6 . Поэтому мы не будем проводить термодинамические расчеты взаимодействия хлоридов меди с тетрахлоридом циркония (гафния). В работе [2] показано, что коррозия меди имеет локальный характер в хлоралюминатном расплаве, однако никаких подробностей авторы не приводят. Соединения хлоридов меди с хлоридом алюминия известны: CuAlCl_4 [3], CuAl_2Cl_8 [4], однако их устойчивость по сравнению с KAlCl_4 не известна. В любом случае для растворения меди в расплаве необходимо протекание окислительно-восстановительной реакции с образованием меди со степенью окисления +1 или +2. Потенциальными окислителями в расплаве хлоралюмината калия с тетрахлоридом циркония могут быть элементы в высших степенях окисления: ZrCl_4 и AlCl_3 , поэтому эти соединения и будут использоваться в термодинамических расчетах.

Термодинамические расчеты взаимодействия оксида меди с компонентами расплава

Для оценки возможности протекания химической реакции рассчитывается энергия Гиббса, которая является важным критерием. При отрицательной величине энергии Гиббса реакция термодинамически возможна в прямом направлении, а при положительной величине реакция термодинамически неосуществима.

Расплав хлоралюмината калия с тетрахлоридом циркония представлен соединениями: KCl , AlCl_3 , ZrCl_4 . Между хлоридом калия и оксидом меди реакция не-

возможна с точки зрения химии. Между хлоридами циркония и алюминия и оксидом меди возможны следующие реакции:



Методика расчётов описана в [5].

Термодинамические данные реагентов и продуктов реакции между хлоридами циркония, хлоридами алюминия и оксидом меди представлены в табл. 1 [6].

Таблица 1

Термодинамические данные реагентов системы

Формула	CuO s	ZrCl ₄ s	ZrOCl ₂ s	AlCl ₃ s
ΔH^0_{298} , кДж/моль	-156,1	-980,52	-1082,82	-705,63
S^0_{298} , Дж/(моль*К)	42,6	181,41	61,375	109,29
C^0_p , Дж/(моль*К)	48,6	125,38	-	64,95

Изменение энергии Гиббса реакций (1-3) в зависимости от температуры представлено на рис. 1.

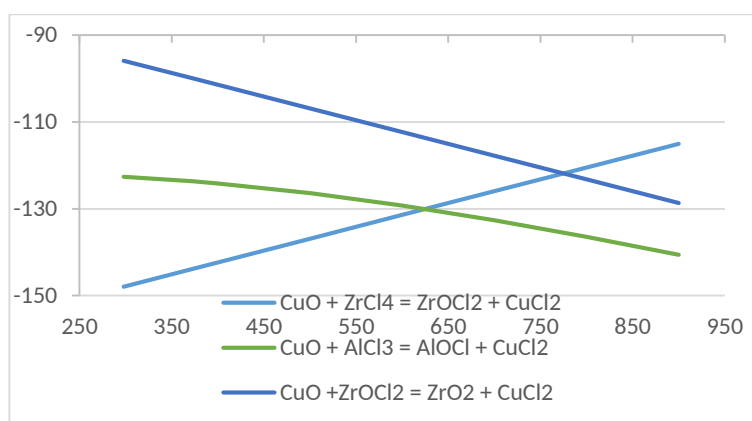


Рис. 1. Энергия Гиббса реакций взаимодействия оксида меди с хлоридами циркония и алюминия

Расчетные данные показывают, что реакции (1-3) термодинамически невозможны в интервале температуры от 298 до 900 К.

Термодинамические расчеты коррозии меди

Между хлоридом циркония и медью возможны реакции:



Термодинамические данные реагентов в реакциях между медью и хлоридом циркония представлены в табл. 2 [6].

Таблица 2

Термодинамические данные реагентов

Формула	Cu	CuCl	CuCl ₂	ZrO ₂	ZrCl	ZrCl ₃	ZrCl ₄
ΔH^0_{298} , кДж/моль	0	-131,2	-218	-1100,6	-303,2	-701,238	-980,52
S^0_{298} Дж/(моль*К)	33,2	93,8	108	50,4	60,9	138,072	181,41
C^0_p , Дж/(моль*К)	20,53	66,94	78,87	70,12	47,26	98,32	125,38

Расчет энергии Гиббса реакций (4-9) представлен на рис. 2.

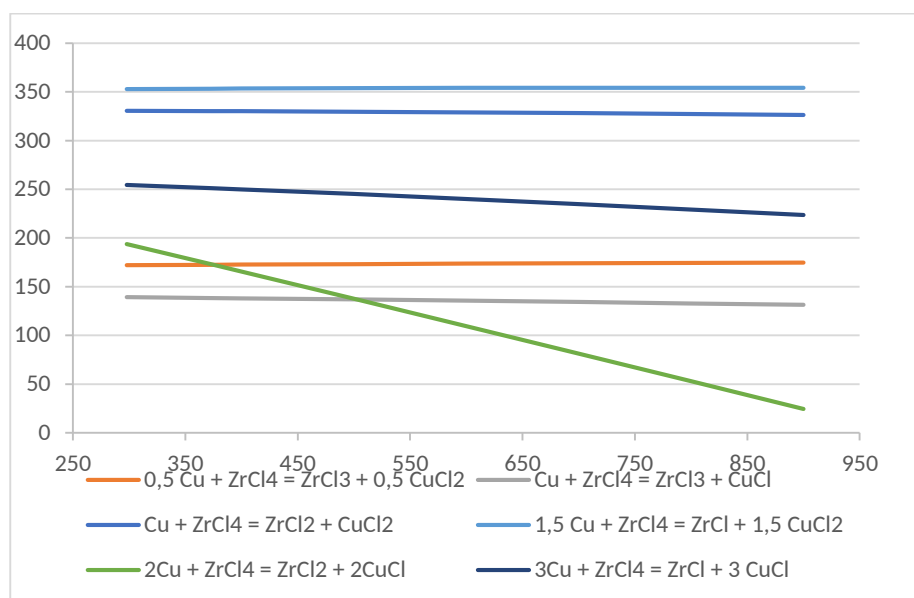


Рис. 2. Энергия Гиббса реакций между хлоридом циркония и медью

Расчетные данные показывают, что реакции (4-9) термодинамически невозможны в интервале температуры от 298 до 900 К.

Реакции между хлоридами циркония и алюминия и оксидом меди описываются уравнениями:



Термодинамические данные реагентов в реакциях между медью и хлоридом алюминия представлены в табл. 3 [6].

Таблица 3

Термодинамические данные реагентов в реакциях между медью и хлоридом алюминия

Формула	Cu	CuCl	CuCl ₂	AlCl g	AlCl ₃ s
ΔH^0_{298} , кДж/моль	0	-131,2	-218	-51,46	-705,63
S^0_{298} Дж/(моль*К)	33,2	93,8	108	227,95	109,29
C^0_p , Дж/(моль*К)	20,53	66,94	78,87	34,685	64,95

Расчет реакций хлорида алюминия с медью показан на рис. 3.

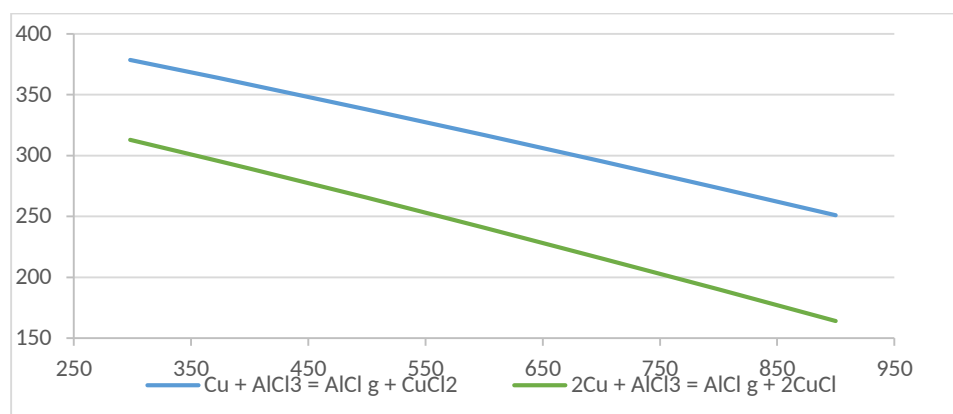


Рис. 3. Энергия Гиббса реакций между хлоридом алюминия и медью

Расчетные данные показывают, что реакции (10-11) термодинамически невозможны в интервале температуры от 298 до 900 К.

Из представленных расчетов следует, что ожидается растворение оксида меди в расплаве хлоралюмината калия с тетрахлоридом циркония и отсутствие химического взаимодействия меди с расплавом.

Материалы и методы исследования

Расплав хлоралюмината калия с тетрахлоридом циркония был приготовлен сплавлением KCl , AlCl_3 (1/1 моль/моль) и тетрахлорида циркония, полученного в АО ЧМЗ на установке ректификации. Мольное соотношение тетрахлорида циркония к хлоралюминату калия равно 0,12.

Для оценки химического взаимодействия меди и её оксида с приготовленным расплавом использовали гравиметрический и визуальный методы.

Гравиметрический анализ

Сущность гравиметрического метода заключается в определении изменения массы образца исследуемого металла, подвергаемого воздействию какой-либо расплавленной солевой среды в определенных условиях. При этом фиксируют исходную и конечную массу образца, площадь его поверхности и время контакта с расплавленной солью. Когда продукты коррозии полностью растворимы в солевой среде, убыль массы образца характеризует непосредственную скорость коррозионного разрушения металла.

Медная шайба выдержана два часа при температуре 800 °С в муфельной печи с доступом воздуха для получения поверхностного слоя двуслойной окалины (CuO + CuO₂). Полученный образец весом 200,48 г и общей площадью поверхности 0,01 м² помещен в кварцевую ячейку с расплавом хлоралюмината калия с тетрагидридом циркония и выдержан один час при температуре 350 °С. Кварцевая ячейка была извлечена из печи и проведена визуальная оценка качества расплава на изменение цвета, прозрачность, мутность (стандартная операция визуальной оценки качества расплава на АО ЧМЗ). Было обнаружено, что расплав не изменился после одного часа выдержки в нем медной шайбы со слоем оксидов, медная шайба не растворилась. Поэтому было принято решение поднять температуру до 560 °С и выдержать ещё один час. Аналогично, после выдержки при 560 °С по визуальным признакам расплав не изменился, шайба медная не растворилась. После охлаждения и отмывки в горячей воде медную шайбу высушили в сушильном шкафу. Масса шайбы после этих действий составила 200,08 г.

Скорости коррозии меди определяли с помощью гравиметрического метода по уравнениям 13 и 14, измеряя массу образца до и после выдержки в расплаве.

$$Km = (m_0 - m_1) / (s \cdot t) \quad (13)$$

где Km – массометрический показатель, г/(м²·ч);

m_0 – масса образца до эксперимента, г;

m_1 – масса образца после эксперимента, г;

s – площадь поверхности образца, м²;

t – время проведения эксперимента, ч.

$$\Pi = Km \cdot 8,76 / \rho, \text{ мм/год, где:} \quad (14)$$

где Km – массометрический показатель, г/(м²·ч);

ρ – плотность образца, г/см².

Полученная скорость коррозии составила не менее 19,55 мм/год.

Подобным образом проанализирована медная пластина, предварительно промытая дистиллированной водой и ацетоном марки ХЧ, высушенная и измеренная по размерам и массе. Пластина весом 29.39 г и общей площадью поверхности 0,0037 м² помещена в кварцевую ячейку со смесью электролита и выдержана 1 час при температуре 350 °С и 1 час при температуре 560 °С. Визуальных изменений расплава также не было обнаружено. Масса пластины после выдержки практически не изменилась, что с учетом погрешности измерения дает скорость коррозии меди менее 1,32 мм/год.

Выводы

1. Расплав электролита на основе KCl, AlCl₃ и ZrCl₄ активно реагирует с оксидом меди, значит, оксидная пленка не защищает медь от взаимодействия с расплавом.
2. Медь химически устойчива при взаимодействии с расплавом электролита, хотя и подвержена очень слабой коррозии.
3. Термодинамические расчеты хорошо совпадают с экспериментом.
4. Возможно использовать медный индуктор для установки нагрева расплава хлоралюмината калия с тетрахлоридом циркония.

Список литературы

1. Салюев А.Б., Вовкотруб Э.Г. Исследование продуктов взаимодействия тетрахлоридов циркония и гафния с дихлоридами переходных металлов методом спектроскопии КРС / М.: Российская академия наук Расплавы 2014, номер 2, 71-77 СС.
2. Сорокин, Ю.И. Коррозия металлов в расплавленном хлористом алюминии и его смеси с хлористым натрием / Ю.И. Сорокин, Х.Л. Цейтлин, С.М. Бабицкая, Л.В. Мерзлоухова – 1967. – Т. 5. – №3. – С. 536-540.
3. Haiming L., Sullivan R.M., Hanson J.C., Grey C.P. and Martin J.D. Kinetics and mechanism of the α - to β - CuAlCl₄ phase transition: a time-resolved ⁶³Cu MAS NMR and powder X-ray diffraction study / J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 7564-7573
4. Шугуров С.М. Термическая устойчивость неорганических ассоциатов в газовой фазе: дис. на соискание ученой степени доктора химических наук / Санкт-Петербург. 2018. С. 32.
5. Чернявский И.О., Громов О.Б., Утробин Д.В. и др. Термодинамическое изучение гидрофторирования оксидов америция // ВАНТ. Сер. Материаловедение и новые материалы, 2021, Вып. 3(109), С. 76.
6. Michael B., Mike E. Thermochemical data of elements and compounds Willey. – VCH Verlag GmbH: Weinheim, 2002.