

## Литература

1. Мюнстер А. Химическая термодинамика. — М.: Мир, 1971. — 296 с.
2. Кубашевский О., Олкокк С.Б. Металлургическая термохимия. — М.: Metallургия, 1982. — 391 с.
3. Atkins P.W. Physical Chemistry. — Oxford: Oxford University Press, 1994. — 1031 p.
4. Приседский В.В. // Химия нестехиометрических сегнетоэлектриков  $ABO_3$ . Дис. ... доктора хим. наук. Донецк: ВНИИ реактивэлектрон, 1984. — 480 с.
5. Hardtl K.H., Rau H. PbO Vapour Pressure in the Pb(Ti,Zr)O<sub>3</sub> System // Solid State Commun., 1969. — V. 7. — No.1. — P. 41–45.
6. Holman R.L., Fulrath R.M. Intrinsic Nonstoichiometry in the Lead Zirconate — Lead Titanate System Determined by Knudsen Effusion // J. Appl. Phys., 1973. — V. 44. — No. 12. — P. 5227–5236.
7. Schmal N.G., Schwitzgebel G., Kling H., Speck E. Thermodynamic Investigations of the Solid Solutions of Lead Zirconate - Lead Titanate // Mat. Res.Bull., 1979. — V. 14 — No. 9. — P. 1213–1218.
8. Drowart G., Colin R., Exsteen G. Mass-Spectrometric Study of the Vaporization of Lead Monoxide // Trans. Faraday Soc., 1965. — V. 61. — No. 7. — P. 1476–1381.
9. Казенас Е.К., Чижигов Д.М., Цветков Ю.В. О составе пара над окисью свинца // Докл. АН СССР, 1968. — Т. 181. — № 1. — С. 158–159.
10. Казенас Е.К., Чижигов Д.М. Давление и состав пара над окислами химических элементов. — М.: Наука, 1976. — С. 108–117.
11. Несмеянов А.Н. Давление пара химических элементов. — М.: изд.АН СССР, 1961. — 396 с.
12. Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. — М.: Химия, 1968. — 470 с.
13. Термические константы веществ. Под ред. Глушко В.П. — М.: изд. АН СССР, 1970. — Вып.4. — С. 486–487.
14. Мурадов В.Г., Кудрявцев Ю.Н., Муратова О.Н., Любимов В.Ф. Измерение парциального давления атомов свинца над PbO методом линейчатой абсорбции // Ж. прикл. спектроскопии, 1981. — Т. 34. — № 4. — С. 724–726.
15. Jacob K.T., Shim W.W. Gibbs Energy of Formation of Lead Zirconate // J. Amer. Ceram. Soc., 1981. — V. 64. — No. 10. — P. 573–578.
16. Химическая энциклопедия. Под ред. Зефирова Н.С. и др. — М.: Большая Российская энциклопедия, 1995. — С. 598–600.
17. Horbe R., Knacke O. Dampfdruckkurve, Siedepunkt und Dissoziation des Bleioxyds // Z. Erz. Metall., 1959. — B. 12. — Nr.7. — S. 321–324.
18. Физико-химические свойства оксидов. Под ред. Самсонова Г.В. — М.: Metallургия, 1969. — 455 с.

*О Приседский В.В., Волкова Е.И., Мнускина И.В., Виноградов В.М., 2007*

УДК 546.561'562: 542.943-16

**Лебедев К.А., Приседский В.В. (ДонНТУ)**

## ИЗУЧЕНИЕ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ МЕДИ МЕТОДАМИ ОПТИЧЕСКОЙ И СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

*Используя методы оптической и сканирующей электронной микроскопии, исследовано строение диффузионной реакционной зоны, образующейся при высокотемпературном (700-800°С) окислении меди на воздухе. Подтвержден значительно более сложный, фрагментированный характер строения реакционной зоны по сравнению с широко принятой двухслойной моделью. Доказано наличие на внешней стороне слоя оксидных фаз рыхлого тонкого слоя  $CuO$ , образованного в результате рекристаллизации нитевидных кристаллов (усов)  $CuO$ .*

Окисление меди стало классическим объектом исследования в истории химии, физики, металлургии. Фазовые равновесия, кинетика взаимодействия, нестехиометрия оксидов, развитие и строение реакционной зоны изучались достаточно подробно и описаны в многочисленных литературных источниках [1–4]. Многочисленные теории, разработанные и подтвержденные на примере этой системы, перенесены и в другие области научной деятельности.

Этот факт вызывает тем больший интерес в связи с оставшимися без объяснения некоторыми особенностями глубокого окисления меди до  $\text{CuO}$  [5]. Например, неясно, почему не только в ходе реакции, но и после практически полного завершения окисления металлической фазы на воздухе или в кислороде в широком интервале температур (до  $1000^\circ\text{C}$ ) в составе окарины обнаруживают две фазы:  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Последнее противоречит как правилу фаз, так и фазовой диаграмме  $P(\text{O}_2)\text{--}T$ , в соответствии с которой равновесным в этих условиях является оксид  $\text{CuO}$ . Вероятно, данная особенность может быть объяснена необычным характером развития реакционной зоны, наблюдаемого при длительных высокотемпературных окислениях.

Цель настоящей работы — изучение строения реакционной зоны при окислении меди методами оптической и сканирующей электронной микроскопии.

### Классическая модель окисления

В широко распространенном классическом механизме высокотемпературного окисления меди можно выделить несколько этапов. При высоких температурах и давлении кислорода, близком к атмосферному, процесс окисления меди проходит через стадию зародышеобразования [6, 7]. Образующиеся на поверхности металла в первые моменты окисления зародыши  $\text{CuO}$  являются центрами формирования и роста кристаллов-усов (рис.1а), по мере увеличения численности которых происходит их уплотнение, приводящее к осложнению свободного доступа кислорода к границе раздела металлической и воздушной фаз. В результате этого появляется слой оксида меди (II) — тенорита  $\text{CuO}$  (рис.1б). Дальнейшее уплотнение этого слоя ведет к появлению на внутренней стороне продуктов окисления сначала тонкого слоя куприта — красного оксида меди (I)  $\text{Cu}_2\text{O}$  (рис. 1с). Купритовый слой быстро разрастается почти на всю толщину реакционной зоны слой оксида (рис.1д). Развитие зоны происходит в направлении металлической фазы с одновременным, но более медленным процессом доокисления  $\text{Cu}_2\text{O}$  до  $\text{CuO}$  (рис.1д,е).

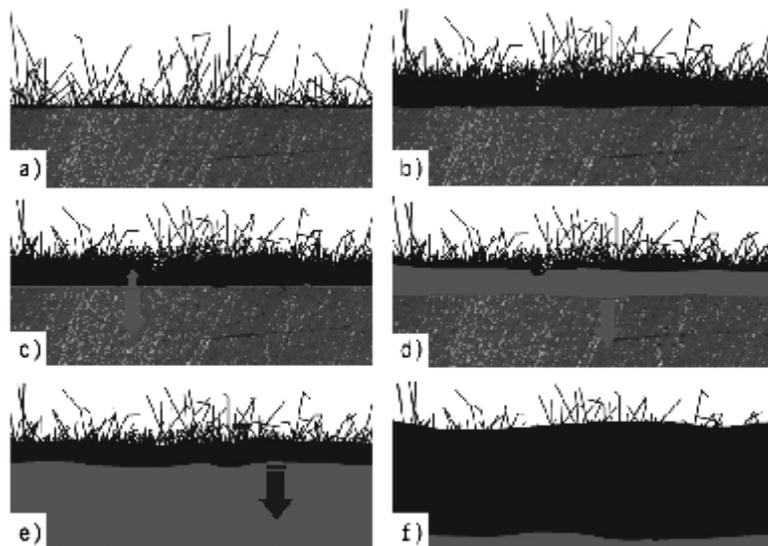
Таким образом, согласно двухслойной модели окисления, в любой момент окисления в реакционной зоне можно выделить слои двух оксидов меди с четкой границей раздела фаз (рис.1с–ф).

### Экспериментальная часть

Изучали образцы электротехнической меди, длительно окислявшейся при  $700\text{--}800^\circ\text{C}$  на воздухе.

Строение реакционной зоны изучали с помощью оптического Биолам С-11, металлографического МИМ-7 и сканирующего электронного (JEOL TSM-T30) микроскопов на шлифах и сколах образцов, окисленных при заданных температуре и времени выдержки. Для этого окисленные проволоочки заливали

эпоксидной смолой, и, после ее затвердевания, шлифовали и полировали алмазной и хромовой пастами.



**Рис.1.** Классическая двухслойная модель высокотемпературного окисления меди а) рост нитеобразных кристаллов-усов  $\text{CuO}$  на поверхности  $\text{Cu}$ ; б) уплотнение сажеподобного слоя  $\text{CuO}$ ; в) начало роста  $\text{Cu}_2\text{O}$  со стороны  $\text{Cu}$ ; д) разрастание слоя  $\text{Cu}_2\text{O}$  по всей толщине окалины; е) исчезновение металлической фазы: начало роста слоя  $\text{CuO}$ ; ф) разрастание слоя  $\text{CuO}$  по всей толщине окалины. ■  $\text{Cu}$ ; ↓ нитеобразные кристаллы  $\text{CuO}$ ; ■  $\text{CuO}$ ; ■  $\text{Cu}_2\text{O}$ ; ↑ направление роста слоя  $\text{Cu}_2\text{O}$ ; ↓ направление роста слоя  $\text{CuO}$ .

Оптические микрофотографии снимали цифровой фотокамерой, монтировавшейся с помощью переходного кольца на микроскопах.

При подготовке образцов к сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) применялось напыление тонкого ( $<10 \text{ \AA}$ ) слоя золота с помощью холодной плазмы с целью удаления с поверхности образца избыточного электрического потенциала.

Исследования методом СЭМ включали съемку микрофотографий в обратно отраженных электронах, а также в характеристическом  $\text{Cu } K_\alpha$  излучении, локальный рентгеноспектральный анализ (приставка рентгеноспектрального микроанализа Superprobe-733) и запись профиля интенсивности характеристического излучения при сканировании изучаемой зоны электронным зондом. Диаметр возбуждаемой зондом области — 1–2 мкм.

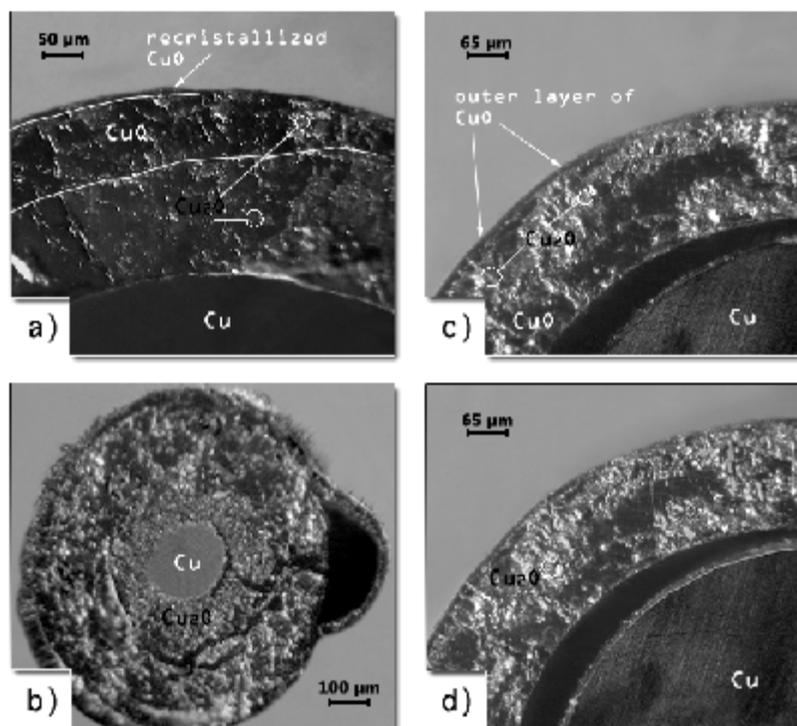
Обработку результатов анализа: профилей интенсивности и изображений осуществляли с помощью встроенных пакетов обработки цифровых сигналов Wavelet Toolbox и изображений Image Toolbox математической среды Matlab.

### Результаты и их обсуждение

Несколько оптических микрофотографий слоев продуктов окисления (окалины) образцов медной проволоочки диаметром 0,3–1,7 мм приведены на рис. 2. Как видно, строение реакционной зоны носит отличный характер от того, что схематично приведен на рис. 1. Явного чередования слоев фаз  $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ , соответствующего двухслойной модели не обнаружено. Во всех наблюдаемых случаях развитие реакционной зоны носило характер, отличный

от классической модели и характеризующийся более сложным распределением оксидных фаз.

На микрофотографиях хорошо видно, что реакционная зона имеет не слоистую, а скорее мозаичную (рис.2b–d) структуру, обусловленную, на первый взгляд, беспорядочным распределением красной  $\text{Cu}_2\text{O}$  и черной  $\text{CuO}$  фаз. Подобная структура была названа нами ранее [5] фрагментированной реакционной зоной.



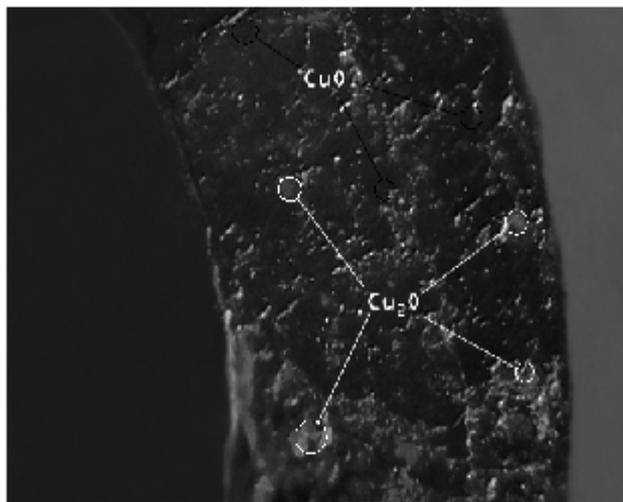
**Рис. 2.** Микрофотографии слоя продуктов реакции окисления медной проволочки: а) проволочка диаметром 1,7 мм, время окисления 15 ч при  $800^\circ\text{C}$ ; б) проволочка диаметром 0,3 мм, 7 ч при  $700^\circ\text{C}$ ; с, d) окалина  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{CuO}$  на проволочке диаметром 1,7 мм, 18 ч при  $800^\circ\text{C}$ .

Микрофотография на рис. 2а достойна более детального рассмотрения. Складывается впечатление, что на ней прослеживается некоторая упорядоченность в расположении фаз, внешне похожая на слоистое распределение  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$  в диффузионной зоне. Этому противоречат, однако, многочисленные зерна красной фазы, видимые внутри более темного внешнего слоя.

Математическая обработка изображения с помощью программного пакета Image Toolbox с целью повышения цветового контраста — выявления более насыщенных красных и черных участков, отвечающих соответственно  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{CuO}$ , подтверждает такой вывод (рис. 3). Видно, что строение зоны носит явно более сложный по сравнению с простой слоистой структурой характер. Красные зерна куприта выделяются или просвечивают через фазу темного цвета на более темной внешней области слоя окислы. Одновременно более темные прослойки видны на фоне яркой красной фазы внутренней области слоя. Все это соответствует картине отдельных зерен или целых блоков — ассоциатов красных зерен куприта, разделенных

более тонкими прослойками черной фазы тенорита. Такая тонкая прослойка хорошо видна “в торец” в левой части внутреннего слоя на рис.2а.

Для проверки и уточнения результатов оптико-микроскопических исследований было проведено изучение структуры данного образца с помощью сканирующей электронной микроскопии.



**Рис.3.** Участок микрофотографии на рис.2а после цифровой обработки изображения.

Сначала при небольшом, 200-кратном увеличении выбирался участок, отвечающий полученной оптической микрофотографии. После идентификации данного участка были выбраны наиболее интересные участки для сканирования электронным зондом с регистрацией интенсивности возбужденного излучения  $\text{Cu } K_{\alpha}$ .

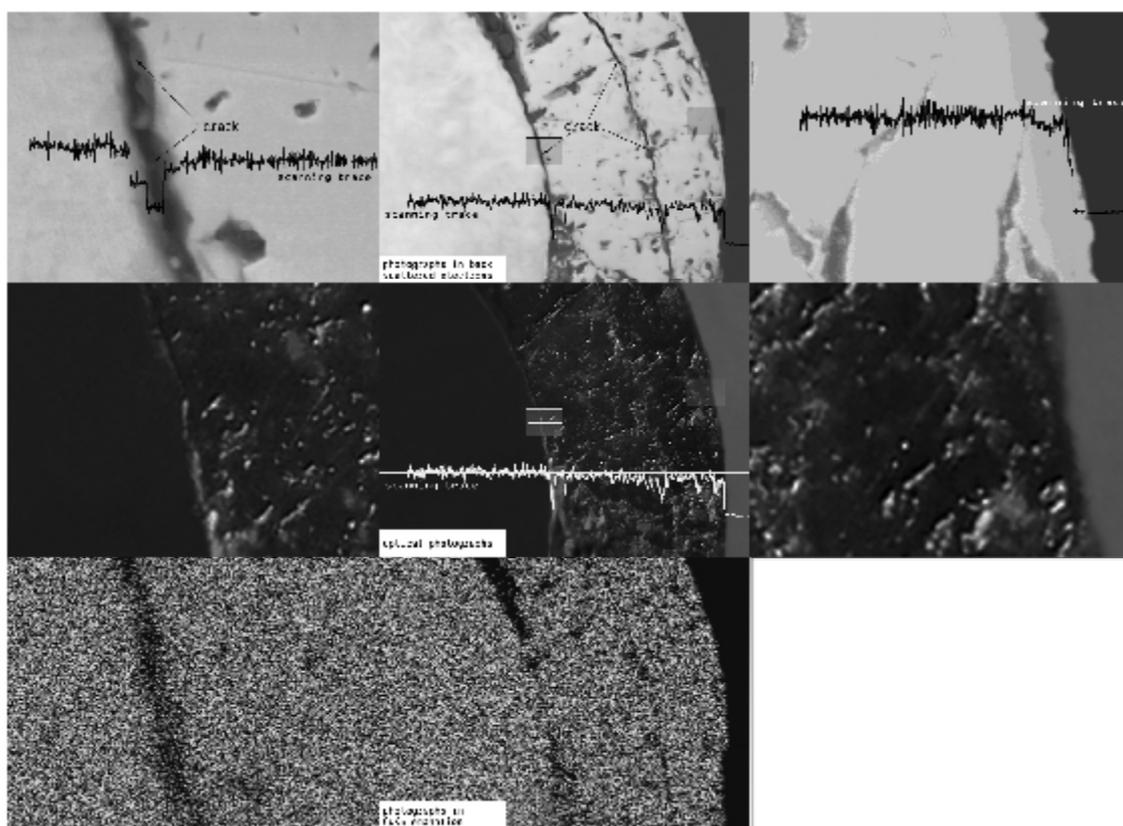
Наибольший интерес представляет собой радиальное сканирование (вдоль направления реакционной диффузии) по всей толщине образовавшейся окалины, а также отдельное сканирование внутренней и внешней границы раздела фаз (при большем увеличении).

В результате радиального сканирования образовавшейся на поверхности металла окалины получены концентрационные профили — зависимости объемной концентрации атомов меди по длине следа сканирования. Полученные профили на рис. 4 наложены на соответствующие им следы сканирования на снимках. В самых общих чертах морфологии объекта снимки СЭМ в обратно отраженных электронах и в характеристическом излучении меди на рис. 4 хорошо согласуются с концентрационным профилем меди изменения интенсивности. Расположение трещин и других артефактов с предполагаемым отсутствием меди в слое окалины хорошо согласуется с соответствующими минимумами интенсивности.

Изображение, полученное в характеристическом  $\text{Cu } K_{\alpha}$  излучении показывает в градации желтого цвета объемное распределение концентрации меди по толщине окалины. Визуальное изучение этого изображения не приводит к обнаружению какого-либо контраста не только между различными оксидными фазами, но и между металлической медью и окалиной. Можно говорить о наличии сильного шума из-за наличия неоднородного желтого цвета во всей области нахождения меди независимо от ее концентрации. Причина этого явления, скорее всего,

связана с существенной нелинейностью яркостной характеристики люминофорного покрытия экрана, с которого производилась съемка.

В соответствии с одним из постулатов электронно-сканирующей микроскопии интенсивность характеристического излучения при электронно-зондовом возбуждении пропорциональна объемной плотности атомов изучаемого элемента и мало чувствительна к морфологии поверхности и другим факторам. Рентгеновские объемные плотности атомов меди, рассчитанные из данных рентгеноструктурного анализа [9] составляют: в Cu — 84,67; в Cu<sub>2</sub>O — 51,38 и в CuO — 49,32 атомов/нм<sup>3</sup>. Таким образом, в кристаллах Cu<sub>2</sub>O плотность атомов меди снижается на 38,6% по сравнению с металлической медью, но в CuO она меньше, чем в Cu<sub>2</sub>O только на 4,0%. Следует ожидать, что контраст по интенсивности Cu K<sub>α</sub> излучения между медью и оксидами значительно выше, чем между двумя оксидами меди.



**Рис.4.** Сравнение оптических изображений слоя медной окалины (средний ряд) с электронно-микроскопическими снимками в обратно отраженных электронах (верхний ряд) и в характеристическом Cu K<sub>α</sub> рентгеновском излучении. Увеличение в среднем вертикальном ряду – 200х, слева и справа – 2000х.

На концентрационных профилях достаточно отчетливо заметен перепад интенсивности при переходе из металлической фазы в слой оксидов (левый снимок в верхнем ряду на рис.4).

Кроме того, отчетливо видно снижение интенсивности на самом наружном тонком слое окалины толщиной около 8 мкм (правый снимок верхнего ряда на рис.4). Этот слой представляет собой тенорит CuO, рекристаллизованный из первоначально образовавшихся усов CuO [5]. Снижение интенсивности возбужденного излучения здесь связано, очевидно,

не с меньшей рентгеновской плотностью отдельных кристаллов, а скорее с меньшей объемной плотностью упаковки ажурных нитевидных кристаллов. Наличие подобного слоя достаточно отчетливо видно и по контрасту на снимке в обратно отраженных электронах. Полученные данные являются важным экспериментальным подтверждением начальной стадии механизма развития слоя медной окалины, предложенного ранее [5].

Наличие шума значительно осложняет задачу выделения полезного сигнала, необходимого для более детальной идентификации взаимного расположения оксидных фаз.

Важной становится задача шумоподавления с целью извлечения полезного сигнала различными методами математической фильтрации. Для реализации этой цели использовалось wavelet-преобразование с помощью встроенного в Matlab пакета обработки цифровых сигналов Wavelet Toolbox.

Wavelet-преобразование позволяет разложить сигнал по компактным, локализованным во времени и частоте базисным функциям. В отличие от преобразования Фурье, это дает возможность описать нестационарные сигналы.

Процедура фильтрации шума обычно производится в три этапа:

1. Разложение сигнала. Выбирается тип wavelet и число уровней разложения  $J$ . Вычисляется wavelet-преобразование сигнала  $S$  до уровня  $J$ .

2. Выбор порога для wavelet-коэффициентов. Для каждого уровня от 1 до  $J$  выбирается  $e_j$  порог, и производится модификация коэффициентов по определенному правилу.

3. Восстановление сигнала. Производится обратное wavelet-преобразование с использованием модифицированных wavelet-коэффициентов.

Для шумоподавления сигнала, полученного при сканировании внешней границы окалины, использовалась в качестве базисной функции wavelet Haar-а с «мягким» правилом модификации wavelet коэффициентов. Наиболее приемлемым оказался третий уровень разложения исходного сигнала.

Выбор порогов для wavelet-коэффициентов, исходный и восстановленный (отфильтрованный) сигналы представлены на рис. 5. Точность и глубина шумоподавления была проверена на основе анализа остатков, распределение которых было близко к белому шуму.

Анализируя внешний вид отфильтрованного сигнала, представленный на рис. 5, можно заметить отчетливое снижение интенсивности в области внешнего слоя рекристаллизованного  $\text{CuO}$  [5, 8]. Снижение интенсивности имеет довольно устойчивый характер и в сочетании с изображением этого участка в обратно рассеянных электронах говорит о явном снижении объемной концентрации меди по сравнению с остальным слоем окалины.

Следует заметить, что на Фурье изображении отфильтрованного сигнала все равно наблюдался ряд низкочастотных максимумов, однако их намеренное удаление с помощью спроектированного фильтра очень сильно исказило вид сигнала, что говорит о естественном происхождении этих гармоник. Не исключено, что эти колебания сигнала коррелируют с изменением фазового состава в основной части слоя окалины. По крайней мере, область более устойчивого отклонения профиля в сторону меньшей интенсивности вполне соответствует наиболее протяженной области черной фазы на оптическом снимке (рис.4).

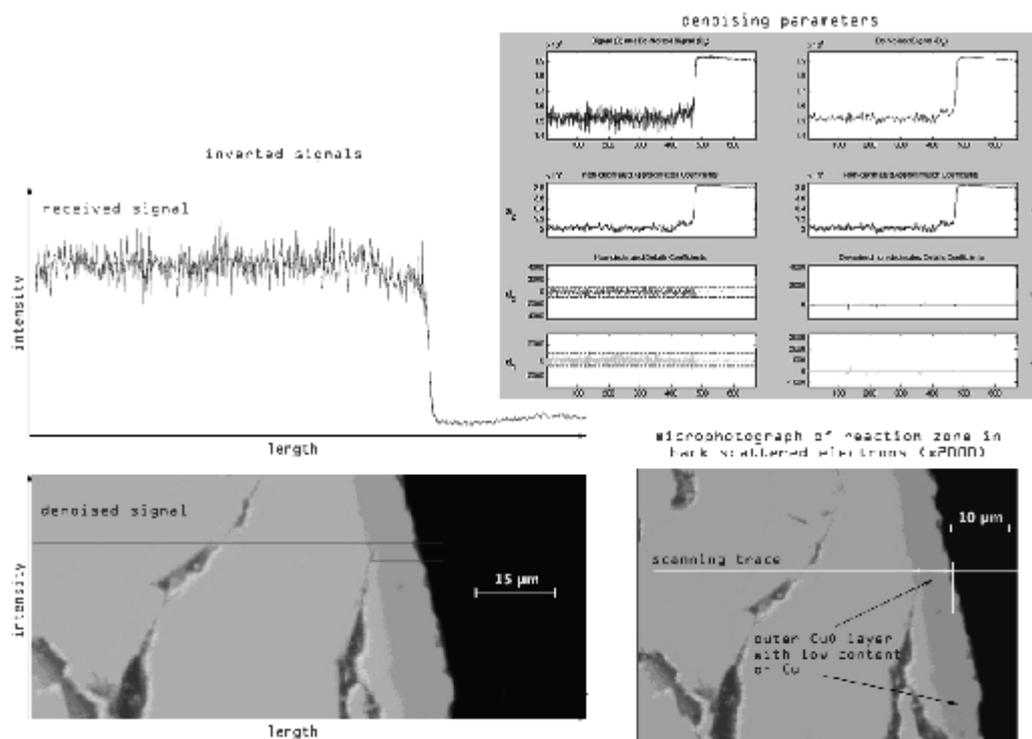


Рис. 5. Шумоподавление сигнала для концентрационного профиля меди.

Таким образом, несмотря на определенные трудности анализа, связанные с малым различием объемных плотностей атомов меди в двух ее оксидных фазах, сопоставление результатов оптической микроскопии и сканирующей электронной микроскопии с локальным рентгеноспектральным анализом подтверждает фрагментированный характер реакционной диффузионной зоны при высокотемпературном окислении меди. Классическая двухслойная модель в этом случае далека от реальности. Слоистость проявляется скорее только в локальных масштабах. Основная часть слоя медной окалины представляет собой сложную трехмерную структуру, в которой множество ассоциатов кристаллов красной фазы  $\text{Cu}_2\text{O}$ , окружены прослойками черной фазы  $\text{CuO}$ .

### Литература

1. **Третьяков Ю.Д.** Химия нестехиометрических окислов. — М.: Московский университет, 1974. — 364 с.
2. **Кофстад П.** Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов. — М.: Мир, 1975. — 396 с.
3. **Лякишев Н.П.** Диаграммы состояния двойных металлических систем. — М.: Машиностроение, 1997. — Т. 2. — 1024 с.
4. **Кубашевский О., Гопкинс Б.** Окисление металлов и сплавов. — М.: ИЛ, 1955. — 428 с.
5. **Prisedsky V., Vinogradov V.** Fragmentation of diffusion zone in high-temperature oxidation of copper // Journal of Solid State Chemistry, 2004. — V. 177. — P. 4258–4268.

6. Menzel E., Stossel W. Diffusion and Kinetic// Naturwiss, 1954. — В. 41. — 302 s.  
 7. Benard J. Proceedings of the 14<sup>th</sup> International Symposium on the Reactivity of Solids, Amsterdam, Elsevier, 1960. — P. 366.  
 8. Lebedev K.A., Prisedsky V.V., Vinogradov V.M. The structure of reaction diffusion zone in high-temperature copper oxidation // Proceedings of the 12th International Students Day of Metallurgy. Ostrava: VŠB, 2005.  
 9. Химическая энциклопедия / Под ред. Зефинова Н.С. и др.— М.: Большая Российская энциклопедия, 1995. — Т.3. — С. 598–600.

О Лебедев К.А., Приседский В.В. 2007

УДК 547.541.51: 543.878: 541.124 – 145: 542.938

Рублева Л.И., Левандовский В.Ю., Мысык Д.Д., Языков Н.А. (ДонНТУ)

### СУЛЬФОХЛОРИДЫ АНИЛИДОВ СУЛЬФОКИСЛОТ С ЭКРАНИРОВАННЫМИ МЕТИЛАМИДНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ: РЕАКЦИОННОСТЬ И МЕХАНИЗМ ГИДРОЛИЗА

*Исследован нейтральный гидролиз сульфохлоридов анилидов сульфокислот общей формулы 5-[N(XArSO<sub>2</sub>)-NMe]-YArSO<sub>2</sub>Cl, где X =4-Me, H, 4-Cl, 4-F, 3-NO<sub>2</sub>, 4-NO<sub>2</sub>; Y=2,4-Me<sub>2</sub>; 2,6-Me<sub>2</sub>; 2,4,6-Me<sub>3</sub> в среде 70% водного диоксана при 303-323 К. Обнаружено существенное ускорение реакции в присутствии 2,6- и 2,4,6-метилпроизводных. Реакция характеризуется энтропийным контролем, рабочая область температур находится выше изокINETической точки.*

С целью выявления влияния структурных факторов в аренсульфонильном и амидном фрагментах молекулы на замещение у атома серы сульфогруппы исследован нейтральный гидролиз сульфохлоридов анилидов сульфокислот общей формулы 5-[N(XArSO<sub>2</sub>)-NMe]-YArSO<sub>2</sub>Cl, где X=4-Me, H, 4-Cl, 4-F, 3-NO<sub>2</sub>, 4-NO<sub>2</sub>; Y=2,4-Me<sub>2</sub> (серия I); 2,6-Me<sub>2</sub> (серия II); 2,4,6-Me<sub>3</sub> (серия III) в среде 70% водного диоксана (в.д.) и интервале температур 303–323К (табл. 1–3).

**Таблица 1.** Эффективные константы скорости  $k_{эфф}^a \cdot 10^4 (с^{-1})$  и параметры активации ПС для гидролиза 5-[N(XArSO<sub>2</sub>)-NMe]-2,4-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>Cl в 70% в.д. (серия I)

X	$k_{эфф} \cdot 10^4 (с^{-1})$			$\Delta H^\ddagger$ , кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$ , Дж/(моль·К)	$\Delta G_{313}^\ddagger$ , кДж/моль
	303	313	323			
H	0,603	1,16	2,17	49,5±3,1	186±9	108±6
4-Me	0,557	1,02	2,05	50,4±2,3	184±1	108±3
4-Cl	0,648	1,26	2,56	53,3±2,1	173±7	107±4
3-NO <sub>2</sub>	1,02	2,07	4,25	55,4±1,5	162±5	106±3
4-NO <sub>2</sub>	1,02	2,11	4,21	55,1±1,0	163±7	106±6

а) Примечание: погрешность в определении  $k_{эфф}$  не превышает 3%

Во всех сериях скорость реакции возрастает при увеличении температуры и нарастании электроноакцепторных свойств заместителя X, т.е. процессу благоприятствует низкая электронная плотность у сульфонильного центра. Замещающие группы X расположены достаточно далеко от атома серы сульфогруппы, и их электронные и стерические свойства отражаются лишь в незначительной степени на скорости процесса.