

06.4

## Восстановление меди из оксидов при нагревании в воздухе

© М.В. Пилягин<sup>1</sup>, Л.Р. Тагиров<sup>1,2</sup><sup>1</sup> Академия наук Республики Татарстан, Институт прикладных исследований, Казань, Россия<sup>2</sup> Физико-технический институт им. Е.К. Завойского, ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия  
E-mail: ltagirov@mail.ru

Поступило в Редакцию 21 ноября 2022 г.

В окончательной редакции 25 февраля 2023 г.

Принято к публикации 26 февраля 2023 г.

Представлены результаты экспериментов по восстановлению оксидов меди, образующихся при термической обработке металлических медных образцов в воздухе. Необходимым условием является присутствие муфеля из материала с большим сродством к электрону (меньшим стандартным электродным потенциалом), чем в случае меди. Замена азота в составе атмосферы на равную долю аргона не меняет наблюдаемую окислительно-восстановительную картину. Наши результаты свидетельствуют об электрохимическом механизме восстановления оксидов меди в стальном муфеле, в котором кислород играет роль переносчика заряда.

**Ключевые слова:** окисление металлической меди, восстановление оксидов меди, стальной муфель, воздух, кислород, электрохимия.

DOI: 10.21883/PJTF.2023.09.55316.19434

Современные воззрения на механизм окисления однозначно указывают, что при наличии кислорода и других газов-окислителей ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $SO_2$ ) всегда имеются условия для окисления металлов при высоких температурах [1,2]. Поэтому в природе большинство металлов встречается в форме соединений: оксидов, халькогенидов, силикатов. Основными методами защиты металлов от окисления при нагреве являются термообработка в инертных газах (азот, аргон и др.), восстановительных средах ( $CO$ ,  $H_2$  и др.), в условиях вакуума, а также с применением защитных технологических покрытий (стеклоэмаль и др.). Последние значительно усложняют и делают дороже процесс термообработки. Восстановление же оксидов металлов в низкотемпературной плазме требует высоких температур (4000–5000 К) [3]. Было замечено, что ряд оксидов восстанавливается при нагревании в воздушной среде [4–6].

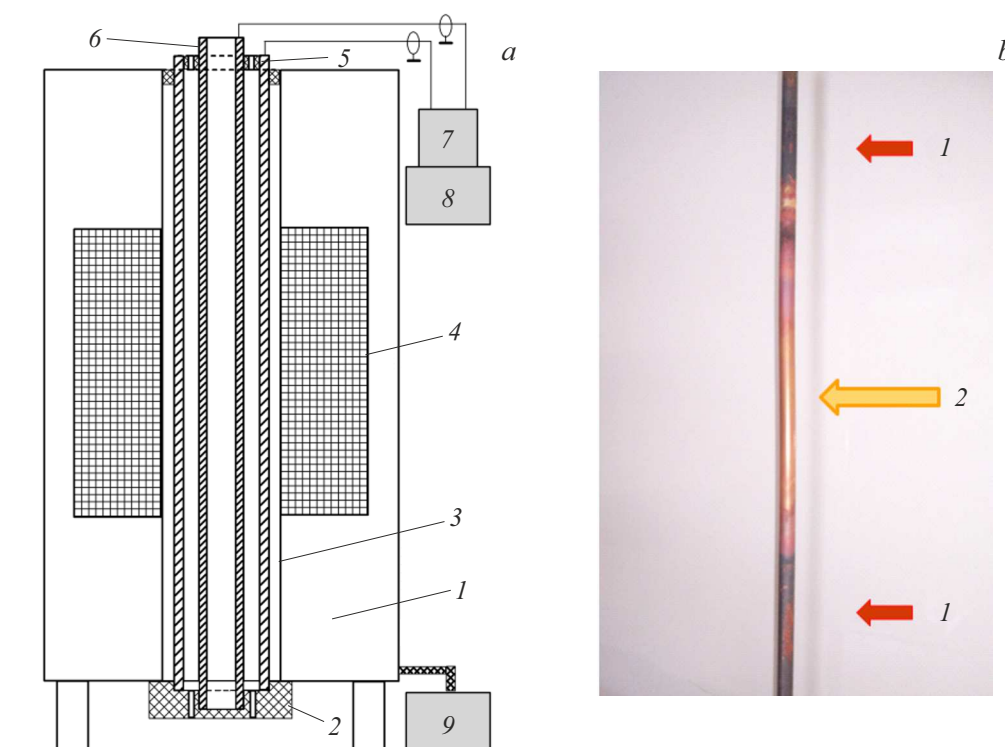
В настоящей работе представлены результаты экспериментов по восстановлению оксидов меди при термической обработке металлических медных образцов в воздушной среде в стальном муфеле. Наши результаты свидетельствуют об электрохимическом механизме восстановления оксидов меди, в котором кислород играет роль переносчика заряда в газообразном электролите.

Образцы для исследований представляли собой металлическую медь в форме трубки с внешним/внутренним диаметром 10/8 мм для электрометрических измерений и в форме прямоугольных пластинок размером  $20 \times 16 \times 1$  мм для термогравиметрических измерений. Трубка устанавливалась коаксиально внутри открытого стального муфеля трубчатого сечения диаметром 18 мм с толщиной стенки 2 мм (низкоуглеродистая сталь марки 20, ГОСТ 1050–88) с помощью втулок из пористой корундовой керамики. Муфель в свою очередь был

помещен внутри керамического трубчатого нагревателя с контролем температуры по градуированной термопаре, расположенной в середине нагревателя, как показано на рис. 1, а. К внешним краям медной трубки и стального муфеля точечной сваркой были присоединены экранированные медные проводники в тефлоновой оболочке для электрометрических измерений. Микровольтметр (модель ВЗ-57) был подключен к цепи через электрометрический усилитель У5-11, имеющий входное сопротивление более  $10^{15} \Omega$ . Для устранения электромагнитных наводок экраны соединительных проводов были подключены к общей „земле“, а вся конструкция помещена в „клетку Фарадея“ в виде деревянной рамы, обтянутой заземленной медной сеткой с размером ячейки порядка 1 мм.

Обезжиренная медная трубка нагревалась в открытом стальном муфеле до температуры  $900^\circ C$ , затем остывала вместе с муфелем в печи. Визуально результат представлен на рис. 1, б. Из фотографии видно, что центральный сегмент медной трубки, отожженный при максимальной температуре, имеет вид неокисленной красной меди, тогда как ее внешние концы, не нагревавшиеся до максимальной температуры, покрыты слоем черной окиси меди.

Изменение напряжения (разности потенциалов между медной трубкой и заземленным стальным муфелем) как функции температуры приведено на рис. 2, а. Из этого рисунка видно, что при температуре ниже  $\sim 615 \pm 5^\circ C$  потенциал медной трубки отрицателен, что свидетельствует об окислении ее поверхности. Однако при дальнейшем повышении температуры потенциал становится положительным (медная трубка становится катодом в терминологии, принятой в электрохимии), что указывает на восстановление образовавшихся ранее



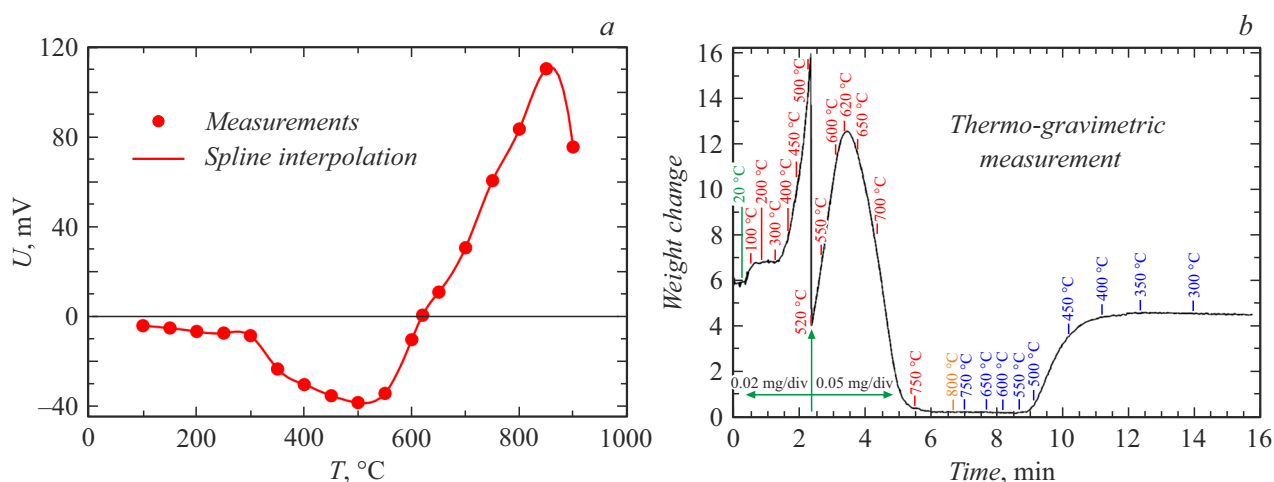
**Рис. 1.** *a* — схема экспериментальной установки для электрометрических измерений: 1 — трубчатая печь СУОЛ-0.25.1/12-И1, 2 — керамические уплотнители, 3 — внутренняя поверхность трубчатого канала печи, 4 — нагреватель, 5 — стальной трубчатый муфель, 6 — образец (медная трубка), 7 — электрометрический усилитель У5-11, 8 — микровольтметр, 9 — контроллер питания и температуры. *b* — фотография медной трубки после термообработки: 1 — области окисленной поверхности, 2 — зона восстановленной поверхности.

оксидов меди на поверхности трубки. Крайне маловероятно, что термоэлектрическая разность потенциалов в месте приварки медного провода к стальной трубке имеет немонотонную зависимость от температуры [7,8]. Квазилинейная зависимость термоэдс от температуры может только сместить по температуре точку нулевого напряжения от истинной точки взаимной компенсации окислительных и восстановительных потенциалов, положение которой в свою очередь зависит от распределения температуры по длине образца (рис. 1).

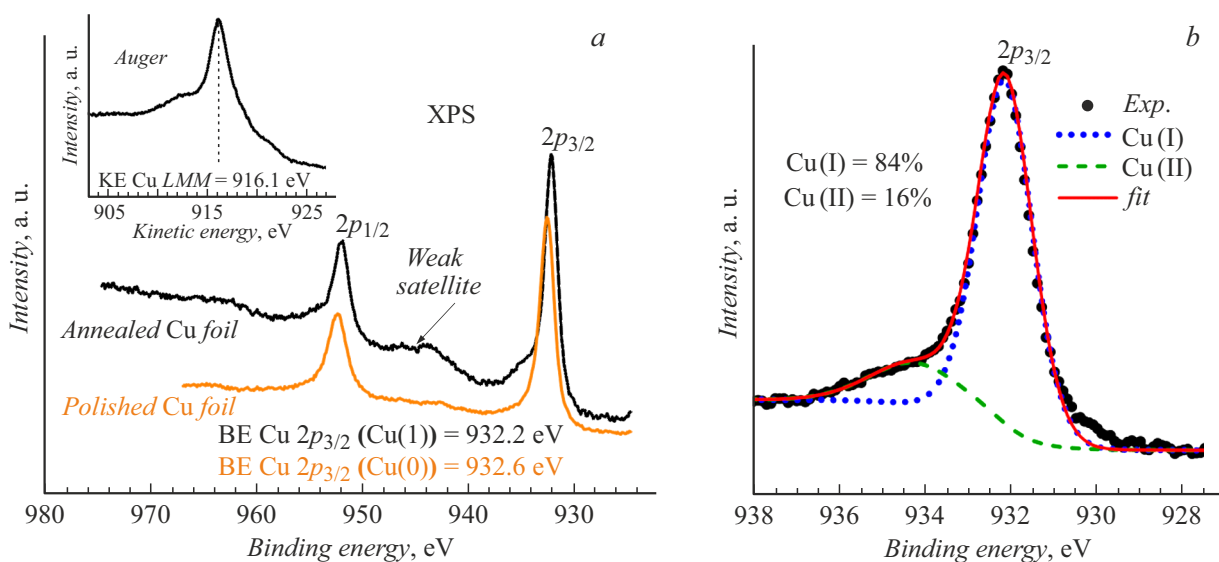
Обезжиренные пластинки меди подвешивались на кварцевой нити к весам ЭМ-5 и находились в середине стального муфеля (рис. 1). Измерения показали (рис. 2, *b*), что в начале процесса нагревания масса пластинки растет. Затем (с ростом температуры выше  $\sim 615 \pm 5^\circ\text{C}$ ) масса медной пластинки начинает уменьшаться до значений ниже начальной, выходя на плато. При остывании в муфеле ниже  $\sim 500^\circ\text{C}$  масса пластинки снова начинает расти и выходит на новое плато. Яркий медный цвет поверхности (см. пример на рис. 1, *b*) свидетельствует о малой толщине возможного слоя оксидов на поверхности. На рис. 3, *a* показаны спектры рентгеновских фотоэлектронов (РФЭС/XPS) поверхности медной пластинки сразу после ее механической полировки и обезжиривания и после цикла нагрев-охлаждение в стальном муфеле. Из сравнения

с эталонными спектрами металлической меди Cu(0) и ее окисленных состояний Cu(I) и Cu(II) [9] видно, что спектр свежечистенной поверхности очень близок к таковому для металлической меди (энергия связи для пика  $2p_{3/2}$  равна 932.6 eV). Для отожженного образца спектр представляет собой интенсивный сигнал Cu(I) от закиси меди Cu<sub>2</sub>O, на который наложен слабый сигнал Cu(II) от окиси меди CuO, о чем свидетельствует приведенное на рис. 3, *b* разложение линии  $2p_{3/2}$  на вклады сигналов Cu(I) и Cu(II) с энергией связи 932.2 и 934.4 eV соответственно, а также слабые сателлиты в диапазонах энергий  $\sim 941.5\text{--}947.5$  и  $\sim 960\text{--}965$  eV (см. рис. 4 из работы [10]). Дополнительным свидетельством в пользу доминирующего сигнала Cu(I) является модифицированный оже-параметр  $\alpha(\text{Cu(I)}) \cong 1848.3$  eV, представляющий собой сумму кинетической энергии оже-электронов 916.1 eV (см. вставку на рис. 3, *a*) и энергии связи  $2p_{3/2}$ -электронов 932.2 eV (ср. с  $\alpha(\text{Cu(0)}) = 1851.24$  eV и  $\alpha(\text{Cu(II)}) = 1851.33$  eV, табл. 8 в [10]). То, что сигнал металлической меди не наблюдается в отожженном образце, свидетельствует о большой толщине слоя закиси меди по сравнению с глубиной зондирования РФЭС (порядка 4–5 nm). Закись меди имеет красный цвет в отличие от окиси меди, имеющей черный цвет.

На основе термогравиметрических и РФЭС-измерений можно заключить, что в начале термообработки



**Рис. 2.** *a* — зависимость разности потенциалов на медной трубке и стальном муфеле от температуры. *b* — изменение веса медной пластинки в цикле нагрев–охлаждение. Запись велась в линейном по времени режиме. При нагреве до 500°C цена деления составляет 0.02 mg; выше 500°C (после перемещения пера самописца в новое положение и изменения масштаба) до конца измерений — 0.05 mg.



**Рис. 3.** *a* — спектры рентгеновских фотоэлектронов полированной поверхности медной пластинки до и после отжига в стальном муфеле. На вставке — оже-линия  $L_3M_{45}M_{45}$  (Auger) отожженного образца. *b* — разложение  $2p_{3/2}$ -линии на валентные составляющие.

поверхность медной пластинки окисляется, затем (при температурах выше  $\sim 615^\circ\text{C}$ ) начинается восстановление образовавшихся оксидов с потерей массы пластинки; наконец, при остывании в открытом муфеле медная пластинка снова покрывается плотным и тонким слоем закиси меди, за счет чего ее масса увеличивается.

Поскольку муфель был открыт для поступления воздуха извне, для выяснения роли компонентов атмосферы азот был заменен на аргон, т.е. в зону нагрева образца медленно подавалась смесь 79% аргона (99.9%) и 21% кислорода (99.9%). Результаты термогравиметрии оказались практически такими же, как и для нагрева/охлаждения в воздухе. Замена муфеля на титановый

дала такой же результат, что и в случае с муфелем из стали.

Таким образом, гальванометрические и гравиметрические измерения показали, что при температурах ниже  $\sim 615^\circ\text{C}$  поверхность образцов металлической меди окисляется, тогда как при более высоких температурах оксиды на поверхности образцов восстанавливаются до металлического состояния. Необходимым условием восстановления является муфель из металла с большим сродством к электрону (более низким или отрицательным электрохимическим (стандартным электродным) потенциалом, например  $-0.440\text{ V}$  для  $\text{Fe}^{2+}$  и  $-0.037\text{ V}$  для  $\text{Fe}^{3+}$ , по сравнению с  $+0.337\text{ V}$  для  $\text{Cu}^{2+}$  [11]).

Замена азота на аргон в газовой атмосфере позволила выявить принципиальную роль кислорода воздуха как переносчика заряда в окислительно-восстановительных процессах при термообработке. Аналогия с гальваническим элементом по полярности разности потенциалов и направлению окислительно-восстановительной реакции (медь восстанавливается) позволяет заключить, что при температурах выше  $\sim 615^\circ\text{C}$  роль переносчика заряда в газообразном электролите выполняют ионизированные молекулы кислорода атмосферного воздуха. Таким образом, в присутствии муфеля из более электроактивного металла медный электрод восстанавливается, несмотря на то что термообработка осуществляется в воздушной атмосфере. Представленный процесс может иметь множество приложений в металлургии, при защите от высокотемпературной коррозии, неоокисляющей или восстанавливающей термообработке без применения защитных или восстановительных атмосфер.

### Благодарности

Авторы благодарны Г.А. Евтюгину (КФУ) за обсуждение результатов, И.Р. Вахитову и А.И. Гумарову (КФУ) за помощь в РФЭС-измерениях.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] N. Birks, G.H. Meier, F.S. Pettit, *Introduction to the high-temperature oxidation of metals* (Cambridge University Press, Cambridge, 2006). DOI: 10.1017/CBO9781139163903
- [2] D.J. Young, *High temperature oxidation and corrosion of metals* (Elsevier, Amsterdam, 2016).
- [3] A. Fridman, *Plasma chemistry* (Cambridge University Press, Cambridge, 2008). DOI: 10.1017/CBO9780511546075
- [4] М.В. Пилягин, В.В. Янилкин, В.Г. Саиткулов, Вестн. КГТУ им. А.Н. Туполева, № 3, 54 (2010).
- [5] М.В. Пилягин, В.В. Янилкин, *Способ безокислительного нагрева термообрабатываемых металлических изделий в воздушной среде в муфеле и устройство для его осуществления*, патент РФ № 2428488 (заявл. 26.11.2010, опубл. 10.09.2011). Бюл. № 25.
- [6] М.В. Пилягин, Л.Р. Тагиров, *Устройство для термообработки металлических изделий в воздушной среде в муфеле*, патент РФ на полезную модель № 174244 (заявл. 21.02.2017, опубл. 09.10.2017). Бюл. № 28.
- [7] H.J. Goldsmid, *Introduction to thermoelectricity* (Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg, 2010). DOI: 10.1007/978-3-642-00716-3
- [8] R.E. Bentley, *Handbook of temperature measurement* (Springer-Verlag, Singapore, 1998), vol. 3.
- [9] Thermo Fischer Scientific, Inc. [Электронный ресурс]. <https://www.jp.xpssimplified.com/elements/copper.php>
- [10] M.C. Biesinger, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R.St.C. Smart, *Appl. Surf. Sci.*, **257**, 887 (2010). DOI: 10.1016/j.apsusc.2010.07.086

- [11] N.L. Glinka, *General chemistry*, 3rd ed. (Mir, M., 1986), vol. 1.