

ДИНАМИКА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПЛЕНОК МЕТАЛЛОВ ВО ЛЬДУ ПРИ ЕГО СТРУКТУРНОМ ПРЕВРАЩЕНИИ. РЕКОМБИНАЦИОННО-ФОНОННЫЙ МЕХАНИЗМ УСКОРЕНИЯ КОРРОЗИИ

А.В. Шавлов, А.Д. Писарев, А.А. Рябцева

Институт криосферы Земли СО РАН, 625000, Тюмень, а/я 1230, Россия, shavlov@ikz.tmn.ru

Исследовано уменьшение электропроводности пленок меди, алюминия, железа, серебра, находящихся в контакте со льдом, при структурной релаксации льда, а также понижение электропроводности пленок меди, контактирующих с водой, при кристаллизации воды. Получены зависимости скорости изменения электропроводности от температуры и времени. Уменьшение электропроводности является необратимым процессом и вызвано коррозией металлов. Ускорение коррозии объясняется рождением высокоэнергетичных локализованных фононов, которые могут передавать механическую энергию реагентам, понижая величину потенциального барьера реакции. Фононы рождаются при рекомбинации дефектов в моменты структурных превращений льда и при кристаллизации воды.

Лед, кристаллизация, дефект, рекомбинация, фонон, коррозия

ELECTROCONDUCTIVITY DYNAMICS OF METAL FILMS IN ICE UNDER ITS STRUCTURAL TRANSFORMATION. THE MECHANISM OF CORROSION ACCELERATION

A.V. Shavlov, A.D. Pisarev, A.A. Ryabtseva

Earth Cryosphere Institute SB RAS, 625000, Tyumen, P/O box 1230, Russia, shavlov@ikz.tmn.ru

The reduction of electroconductivity of copper, aluminium, iron, and silver films at the ice-contact under structural relaxation of ice as well as the reduction of electroconductivity of copper films contacting with water during water crystallization are investigated. The dependencies of rate of change in electroconductivity upon temperature and time are obtained. The reduction of electroconductivity is an irreversible process and is the result of the corrosion of metals. The acceleration of corrosion is explained by the birth of the localized phonons, which can transmit mechanical energy to reactants, lowering the size of a potential barrier of corrosion. The phonons are born at recombination of defects during ice structural transformations and at water crystallization.

Ice, crystallization, defect, recombination, phonon, corrosion

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время интенсивно изучается явление ускорения химических реакций в замороженных водных растворах [Сергеев, Батюк, 1978; Москович, Озин, 1979; Казаков, Лотник, 1987; Третьяков и др., 1987; Goff, 1992; Bianco, Hynes, 1998; Horn et al., 1998a,b; Ramondo et al., 2000; Betterton, Darcy, 2001; Goff et al., 2003]. Опыты показывают, что скорость отдельных реакций может увеличиваться в десятки тысяч раз после замораживания раствора по сравнению со скоростью в жидком переохлажденном растворе при той же температуре. Из-за существующих объективных трудностей исследования реакций непосредственно в процессе их протекания [Третьяков и др., 1987] механизм таковых недостаточно изучен. Одной из популярных моделей ускорения реакции является модель с концентрированием реагентов на фронте кристаллизации [Pincock et al., 1966; Pincock, 1969; Betterton, Darcy, 2001], хотя не все особенности протекания реакции укладываются в ее рамки. В ряде работ ускорение реакций свя-

зывали с высокой каталитической активностью свежееобразованной кристаллической поверхности [Grant et al., 1961], при этом механизм процесса оставался не ясен. В статье [Grant et al., 1961] высказывалось предположение о выгодном ориентировании реагентов при замораживании, а в работах [Bruce, Butler, 1964a,b, 1965] – о решающей роли высокой подвижности протонов в твердой фазе по сравнению с жидкой. Стремление понять механизм ускорения реакций в замороженных растворах продиктовано необходимостью решения многих прикладных задач, например, улучшения качества хранения продуктов питания и объектов живой природы при низких температурах, повышения коррозионной стойкости металлических конструкций в местах контакта с влажным и мерзлым грунтом, поиска и создания новых катализаторов для химических производств.

В данной работе была поставлена задача исследования особенностей коррозии металлов во льду при структурных и фазовых превращениях

льда. При этом одна часть работы посвящена изучению термостимулированной коррозии в структурно-неравновесном (аморфном) льду (эксперименты первого типа), в другой части проведено исследование коррозии, протекающей на фронте кристаллизации воды (эксперименты второго типа).

МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ

Для исследования коррозии металлов, в результате которой образуются низкопроводящие гидроксиды и оксиды металлов, использовалась экспериментальная методика, основанная на регистрации изменения электропроводности тонких металлических пленок, контактирующих со льдом [Шапов, Писарев, 2004]. Данная методика позволяет изучать коррозию непосредственно в процессе ее протекания.

Металлические пленки для экспериментов первого типа (исследование термостимулированной коррозии) получали с помощью вакуумного поста ВУП-5. На подложку из кварцевого стекла или стеклотекстолита в условиях вакуума (остаточное давление 10^{-5} мм рт. ст.) путем термического напыления наносили медные электроды в виде двух параллельных полос с зазором между ними 1 см. Затем между электродами таким же способом напыляли тонкую металлическую пленку (медную, алюминиевую, железную, серебряную) площадью 1 см^2 . Сопротивление пленки составляло $10\text{--}100 \text{ кОм}$, что в $100\text{--}1000$ раз больше теоретического сопротивления монослоя металла. Сопротивление получаемых пленок было примерно постоянным во всем диапазоне исследуемых температур $T = 100\text{--}300 \text{ К}$. Указанная величина и температурное поведение сопротивления характерно для островковых пленок с туннельной проводимостью между островками при энергии активации туннелирования, близкой к нулю [Болтаев и др., 2004].

Методика получения аморфного льда состояла в следующем. Подложку с металлической пленкой после напыления охлаждали в вакууме азотным криостатом до температуры примерно 80 К , затем на поверхность пленки медленно осаждали водяной пар, напуская его в вакуумную камеру через трубку из пробирки с водой. На поверхности пленки образовывался аморфный лед со скоростью роста $2\text{--}5 \text{ мкм/мин}$. Осаждение пара заканчивали при толщине льда около 50 мкм . Аморфный лед в опытах использовали намеренно, так как нами было обнаружено, что в нем скорость реакций является наибольшей по сравнению со льдом более совершенной структуры. После получения льда в вакуумную камеру напускали атмосферный воздух, затем подложку с пленкой и льдом нагревали со скоростью $0,4 \text{ К/с}$ до температуры плавления льда и одновременно регистрировали электро-

проводность металлической пленки и вычисляли скорость ее изменения.

Медные пленки для экспериментов второго типа (исследование коррозии на фронте кристаллизации воды) также получали методом термического напыления в вакууме. Сопротивление пленок составляло 10 Ом при ширине 5 мм и длине 20 мм . Теоретическое сопротивление медной пленки монослоевой толщины при данной геометрии должно быть в 40 раз больше, т. е. около 400 Ом . Следовательно, в данном случае мы имеем толстые пленки с проводимостью, близкой к объемной проводимости меди. Температурный коэффициент сопротивления (ТКС) пленок близок ТКС меди. Медную пленку после получения выдерживали на воздухе более 12 ч , при этом на ее поверхности образовывался устойчивый слой окисла, и величина сопротивления пленки стабилизировалась. Затем пленку помещали в рабочий объем и на ее поверхность наносили каплю дистиллированной воды диаметром $3\text{--}4 \text{ мм}$. Далее рабочий объем откачивали вакуумным насосом. Капля частично испарялась и вследствие уноса тепла паром замерзала. При этом регистрировали электропроводность металлической пленки и вычисляли скорость ее изменения. Отметим, что для замораживания капли воды в ряде опытов использовали азотный криостат, но в этом случае, возможно из-за более низкой скорости охлаждения, эффект изменения сопротивления пленки при взаимодействии со льдом был слабее.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

На рис. 1 приведены экспериментальные температурные зависимости относительной электропроводности алюминиевой, железной, медной и серебряной пленок (кривые 1–4 соответственно), контактирующих с аморфным льдом. Кривые получены при нагревании пленок со льдом со скоро-

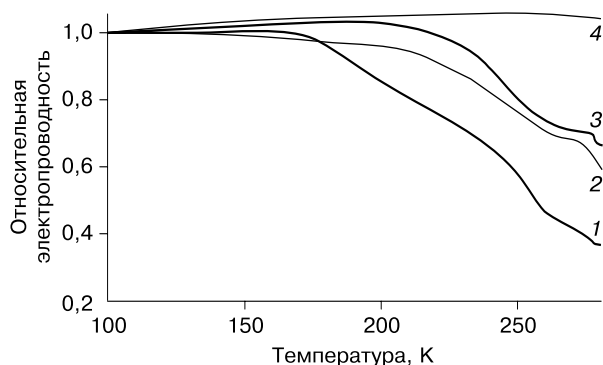


Рис. 1. Температурные зависимости относительной электропроводности алюминиевой (1), железной (2), медной (3) и серебряной (4) пленок, контактирующих с аморфным льдом.

стью 0,4 К/с. Из рисунка видно, что проводимость алюминиевой, железной и медной пленок значительно уменьшается в интервале температур 180–273 К, а проводимость серебряной пленки (благородный металл) остается почти неизменной. Изменение проводимости пленок наблюдается лишь в присутствии льда и является необратимым. Медная и алюминиевая пленки при взаимодействии со льдом тускнеют, на медной пленке после сушки в вакууме становятся заметными интерференционные цвета (цвета побежалости). Это свидетельствует в пользу химической природы эффекта, т. е. пленки подвергаются коррозии.

На рис. 2 представлены температурные зависимости скорости изменения электропроводности алюминиевой и медной пленок (кривые 1 и 2), построенные путем дифференцирования по времени соответствующих кривых 1 и 3 на рис. 1. Видно несколько максимумов скорости изменения электропроводности. Максимумы совпадают по температуре с температурами структурной релаксации аморфного льда, четко проявляющимися в виде экзо- и эндотермических эффектов на кривой дифференциального температурного анализа аморфного льда [Шавлов, Писарев, 2004]. Таким образом, структурная релаксация льда является причиной ускорения коррозии контактирующих со льдом металлов. Наибольшее ускорение коррозии в алюминиевой пленке наблюдается при температуре $T = 120, 195, 258, 273$ К, в медной пленке при $T = 195, 224, 240, 258, 273$ К.

Для численных оценок количества прореагировавшего вещества были измерены сопротивления медных пленок до (R_n) и после (R_k) термостимулированной коррозии при различных начальных ТКС пленки ($T = 300$ К): 1) при малом значении ТКС; 2) при отрицательном ТКС, характерном для проводимости полупроводникового типа; 3) при положительном ТКС, близком к ТКС

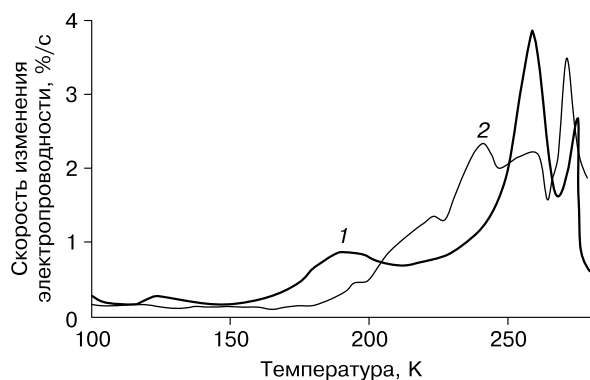


Рис. 2. Температурные зависимости скорости изменения электропроводности алюминиевой (1) и медной (2) пленок, контактирующих с аморфным льдом.

№ п/п	ТКС пленки, 10^{-4} град $^{-1}$	R_n , кОм	R_k , кОм
1	-1,0	113,6	156,0
2	-6,3	237,3	387,8
3	50,0	11,29	12,8

меди (таблица). Оценки количества вещества будут выполнены ниже.

Значительное изменение электропроводности обнаружено нами в экспериментах второго типа – при кристаллизации воды на поверхности медной пленки. Кривая 1 на рис. 3 показывает типичное поведение сопротивления пленки с размещенной на ней каплей воды в процессе откачивания рабочего объема вакуумным насосом. Вначале, в течение 25 с, сопротивление медной пленки из-за положительного ТКС *обратно* уменьшается на 0,15 Ом по мере понижения температуры капли до точки замерзания. Изменение сопротивления, связанное с коррозией, за это время ничтожно мало. В момент замерзания капли (понижение температуры и замерзание капли происходят за счет ее частичного испарения и уноса тепла паром) сопротивление пленки скачком (примерно за 1 с) *необратно* увеличивается на 0,26 Ом. Данное увеличение сопротивления связано с коррозией. После замерзания капли интенсивность испарения молекул с ее поверхности резко падает, идет испа-

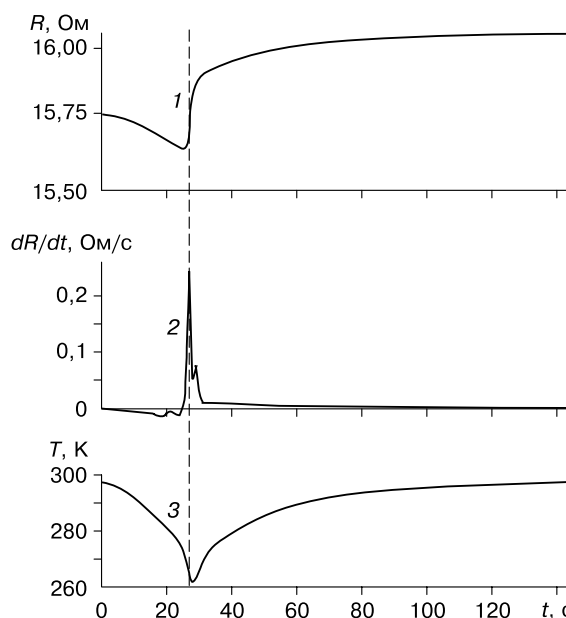


Рис. 3. Зависимость сопротивления медной пленки (1), скорости изменения сопротивления (2) и температуры пленки (3) от времени в процессе кристаллизации воды, находящейся в контакте с пленкой.

Штриховой линией отмечен момент кристаллизации воды.

рение из области контакта льда с металлической пленкой, тепловой контакт льда с пленкой ухудшается, и температура пленки начинает медленно увеличиваться за счет внешнего теплоподвода (хотя капля остается замерзшей), при этом сопротивление пленки несколько возрастает в соответствии с ТКС меди. Коррозия за все время, прошедшее спустя 1 с после кристаллизации, ничтожно мала. (Ход температуры медной пленки в процессе эксперимента схематично изображен кривой 3 на рис. 3.)

Кривой 2 на рис. 3 представлена зависимость производной сопротивления пленки от времени, полученная дифференцированием кривой 1. Данная производная пропорциональна скорости коррозии. Максимум скорости имеет сложную структуру, объясняющуюся, вероятно, тем, что фронт кристаллизации во время эксперимента двигался не параллельно поверхности металла, а другим, более сложным способом.

Таким образом, в момент кристаллизации воды скорость коррозии меди многократно увеличивается по сравнению с ее величиной в жидкой переохлажденной воде при той же температуре. Спустя небольшое время после кристаллизации (менее 1 с) скорость коррозии вновь быстро уменьшается. Отметим также, что при обратном фазовом переходе – плавлении льда – ускорение коррозии не наблюдается.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Термостимулированная коррозия в аморфном льду. На основе приведенных в таблице данных оценим количество прореагировавшего вещества при термостимулированной коррозии пленок меди в аморфном льду. Для пленок с ТКС, равным $-1 \cdot 10^{-4}$ и $-6,3 \cdot 10^{-4}$ град $^{-1}$, характерна островковая структура с туннельной проводимостью между островками при энергии активации туннелирования $E \leq (kT)$ [Болтаев и др., 2004]. Туннельная проводимость описывается выражением

$$\sigma \sim \exp(-L/\lambda - E/(kT)), \quad (1)$$

где L – длина прыжка; $\lambda = \hbar/(mW)^{0,5}$ – длина убывания волновой функции в диэлектрике, который разделяет металлические островки; m – масса электрона; W – высота туннельного барьера (практически совпадающая с полушириной запрещенной зоны диэлектрика); E – энергия активации; k – постоянная Больцмана; T – температура.

Количество вещества оценим с помощью отношения конечного сопротивления пленки R_k к начальному R_n , которое, в соответствии с (1), равно $R_k/R_n = \sigma_n/\sigma_k = \exp[(L_k - L_n)/\lambda]$. Согласно данным таблицы, для пленки с ТКС $-1 \cdot 10^{-4}$ град $^{-1}$ имеем $R_k/R_n = 1,37$. Приравнявая правые части этих выражений, получим $L_k - L_n = \lambda \ln(1,37)$. При

$\lambda = 2 \text{ \AA}$ [Болтаев и др., 2004] изменение длины прыжка вследствие коррозии составит $L_k - L_n = 0,63 \text{ \AA}$, что соответствует толщине корродирующего поверхностного слоя металлического островка $0,31 \text{ \AA}$ или в среднем $0,1$ толщины моноатомного слоя меди.

Оценка количества корродирующего вещества для пленки с ТКС $-6,3 \cdot 10^{-4}$ град $^{-1}$ ($R_k/R_n = 1,63$) дает $L_k - L_n = 0,98 \text{ \AA}$, что составляет около $0,5 \text{ \AA}$ поверхностного слоя металлического островка пленки.

Оценим также количество корродирующего вещества для пленки с положительным ТКС, равным $50 \cdot 10^{-4}$ град $^{-1}$ (см. таблицу), близким к ТКС меди ($42 \cdot 10^{-4}$ град $^{-1}$). Проводимость такой пленки уже не является туннельной. Она осуществляется по слившимся вместе металлическим островкам, образующим бесконечный проводящий кластер. По данным [Болтаев и др., 2004], металлические островки пленок разных металлов могут сливаться вместе уже при толщине $d = 5-10 \text{ \AA}$ (при этом ширина островков составляет $150-300 \text{ \AA}$). Изменение сопротивления таких пленок при коррозии может быть связано с изменением их толщины. Сопротивление пленки увеличивается примерно на 12% , что соответствует уменьшению толщины пленки на $0,6-1,0 \text{ \AA}$. Таким образом, все три оценки дали близкие значения толщины корродирующего слоя меди, равного в среднем $0,5 \text{ \AA}$ или $0,2$ моноатомного слоя.

Обсудим далее возможный механизм ускорения коррозии. Особенностью данного процесса по сравнению с большинством описанных в литературе реакций в замороженных водных растворах является то, что исходные реагенты – атом металла и молекула воды – находятся в непосредственной близости друг от друга, и скорость реакции лимитируется не процессами диффузионного переноса реагентов к месту реакции и удаления продуктов реакции (в реакции участвует 20% молекул поверхностного слоя металла), а только величиной потенциального барьера реакции. Поэтому причину ускорения коррозии металлов во льду следует искать в возможностях уменьшения величины потенциального барьера.

Суть предлагаемой нами модели ускорения реакций заключается в следующем. В моменты структурной релаксации льда, включающей процессы термоактивированного освобождения и рекомбинации неравновесных точечных дефектов решетки, таких как протоны и молекулы гидроксида, ориентационные L- и D-дефекты, вакансии и междоузлия и т. п., в каждом акте рекомбинации пары дефектов высвобождается энергия величиной $0,5-1,0$ эВ [Шавлов, 1996]. Эта энергия вначале запасается фононом, локализованным на центре рекомбинации [Рывкин, 1963]. Далее, путем столкновения фонон может передать энергию

близрасположенным реагентам, тем самым облегчить преодоление потенциального барьера реакции (эффект уменьшения величины потенциального барьера) и увеличить скорость реакции. Скорость поверхностной рекомбинации полагаем высокой (типичное свойство твердых тел), поэтому подвижные дефекты сначала диффундируют из объема льда к границе с металлической поверхностью, а затем рекомбинируют с образованием фононов.

Предлагаемая модель близка по сути к развиваемым представлениям о механизме химических реакций в неводных низкотемпературных твердых матрицах, согласно которым [Тимашев, 1984; Тимашев, Трахтенберг, 1993] эффекты неизотермичности реакций «могут быть связаны с релаксационной перестройкой структурно-неравновесных метастабильных фрагментов матрицы (аморфных, стеклообразных областей, протяженных дефектов). При таких перестройках выделяется „энергия напряжения”, запасенная в метастабильной матрице, что эквивалентно действию локальных тепловых источников... Химическое превращение моделируется как активационный процесс, состоящий в накоплении на выделенном активном осцилляторе при взаимодействии с окружением колебательной энергии, равной энергии активации химической реакции». В отличие от цитированной модели в предложенной нами не требуется накопление колебательной энергии на „активном осцилляторе”. Мы полагаем, что энергии, локально выделяющейся при рекомбинации пары дефектов в момент структурной релаксации (0,5–1,0 эВ), может оказаться достаточно для превышения потенциального барьера реакции либо увеличения вероятности процесса на много порядков величины. Так, при энергии рекомбинации 0,7 эВ и температуре 230 К ($kT = 0,02$ эВ) вероятность процесса может увеличиться до 10^{15} раз ($\exp(0,7/0,02) = 10^{15}$).

Уточним механизм термостимулированной структурной перестройки льда и происхождение представленных на рис. 2 пиков термостимулированной коррозии металлов. Полагаем, что дефекты во льду, прежде всего ориентационные дефекты в аморфном льду, находятся в термодинамически неравновесном количестве в связанном или захваченном многочисленными ловушками (пустотами, вакансиями, гидратными оболочками) состоянии. При повышении температуры отдельные группы

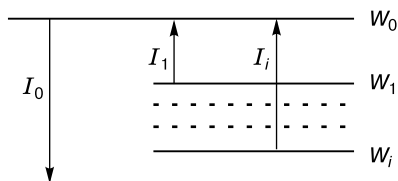


Рис. 4. Диаграмма энергетических переходов неравновесных дефектов в аморфном льду.

дефектов активируются в свободное (подвижное) состояние, перемещаются до встречи с дефектами противоположного типа и рекомбинируют, рождая при этом фононы, способные участвовать в реакции (для ориентационных дефектов энергия рекомбинации составляет 0,68 эВ). Каждому максимуму скорости коррозии на температурной шкале соответствует свой тип моноэнергетических ловушек. На рис. 4 приведена энергетическая диаграмма дефектов, где W_0 – энергия дефектов в свободном (подвижном) состоянии; W_1, \dots, W_i – энергии неравновесных дефектов, захваченных ловушками 1... i -типов; I_1, \dots, I_i – процессы термоактивации захваченных дефектов в свободное состояние; I_0 – процесс рекомбинации свободных дефектов с дефектами противоположного типа. Энергия активации захваченных дефектов $W_0 - W_i$ связана с температурой максимума скорости коррозии T_i , полушириной максимума на температурной шкале ΔT_i и скоростью нагревания ω следующими соотношениями [Шавлов, 1996]:

$$W_0 - W_i = 1,69kT_i^2 / \Delta T_i, \quad (2)$$

$$\tau_i \exp(W_i / (kT_i)) = kT_i^2 / (\omega W_i),$$

где $\tau_i = (s_i v N_0)^{-1}$; $s_i = 10^{-20} \text{ м}^2$ – сечение захвата дефектов ловушками; $v = 300 \text{ м/с}$ – тепловая скорость движения свободных дефектов; $N_0 = 3 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$ – плотность состояний свободных дефектов, равная плотности молекул воды во льду.

С хорошей точностью выполняется упрощенное соотношение между энергией активации (в электронвольтах) и температурой максимума (в градусах Кельвина):

$$W_0 - W_i = 0,00254T_i - 0,0169. \quad (3)$$

Ниже приведены рассчитанные по формуле (3) энергии активации дефектов из ловушек при коррозии алюминия и меди во льду:

Температура максимума, К	120	195	224	240	258	273
Энергия активации, эВ	0,29	0,48	0,55	0,59	0,64	0,68

Спектр энергий активации 0,29–0,68 эВ вполне может подходить ориентационным дефектам. При этом наблюдаемая энергия активации процесса равна сумме собственно энергии активации из захваченного состояния и энергии активации подвижности дефектов, составляющей 0,235 эВ [Маэно, 1988]. В пользу ориентационных дефектов свидетельствует также способ получения аморфного льда. Лед получен путем низкотемпературной конденсации водяного пара, в процессе которой в изобилии образуются ориентационные дефекты, вакансии, пустоты.

Оценим концентрацию неравновесных дефектов, запасенных в аморфном льду, используя экспериментальные данные по коррозии пленки меди. Предположим, что каждый локализованный фонон, рождающийся при рекомбинации дефектов

на границе лед–металл, способствует химическому превращению одного атома металла. Тогда скорость коррозии можно приравнять потоку диффузии дефектов к границе:

$$J = D \left(\frac{dn}{dx} \right) \Big|_{x=0} = Dn/L,$$

где n – концентрация свободных дефектов во льду; $L = (D\tau)^{0.5}$ – длина диффузии дефектов; D – коэффициент диффузии; τ – время жизни. Полная коррозия за время эксперимента $I = \int J dt = NL$ (N – начальная концентрация связанных на всех ловушках дефектов). Отсюда выразим N : $N = I/L$. Выше показано, что при термостимулированной коррозии пленки меди величина I составляет 0,2 моноатомного слоя меди, т. е. $I = 3 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2}$. Длина диффузии для ориентационных дефектов во льду равна $L = 2 \cdot 10^{-9} \text{ м}$ при $\tau = 2 \cdot 10^{-5} \text{ с}$, $D = 1,6 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$ (при $T = 270 \text{ К}$) [Маэно, 1988; Шавлов, 2005а,б]. Таким образом, $N = 1,5 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-3}$. Напомним, что концентрация молекул воды во льду равна $3 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$. Можно сделать вывод, что каждая двадцатая молекула воды участвует в образовании неравновесного структурного дефекта льда. Это число может быть еще выше, если допустить, что не каждый локализованный фонон участвует в химическом превращении металла. Часть фононов рассеивает свою энергию на рождение акустических и оптических фононов решетки, т. е. в виде тепла. Выполненная оценка подтверждает предположение об участии ориентационных дефектов в ускорении коррозии в аморфном льду. В принципе, концентрация ориентационных дефектов в аморфном льду может достигать нескольких десятков процентов концентрации всех молекул воды. В то же время протоны и молекулы гидроксида, например, не могут привести к наблюдаемой величине коррозии вследствие их низкой исходной концентрации. Последняя не может быть выше концентрации таковых в жидкой воде, из которой образовывали вначале пар, а затем конденсировали его в лед, т. е. не более 10^{21} м^{-3} .

Коррозия на фронте кристаллизации. Оценим количество прореагировавшего вещества медной пленки при кристаллизации воды. При размерах пленки $20 \times 4,5 \text{ мм}$, диаметре капли воды в центре пленки 3 мм, начальном сопротивлении пленки 15,75 Ом и конечном 16,01 Ом получим изменение толщины пленки $5 \cdot 10^{-10} \text{ м}$. Это соответствует уменьшению толщины пленки на 2 моноатомных слоя или расходованию атомов меди на единице площади поверхности пленки $- 3 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-2}$.

В отличие от множества реакций в замороженных водных растворах, ускорение которых объяснялось концентрированием реагентов на фронте кристаллизации, в изучаемой нами коррозии реагенты находятся в непосредственной близости друг к другу, и скорость реакции лимитируется не процессами концентрирования реагентов, а только величиной потенциального барьера реакции. Следо-

вательно, причина ускорения коррозии при кристаллизации, как и при структурных превращениях аморфного льда, заключается в возможности уменьшения величины потенциального барьера.

Ранее в работах [Шавлов, 1996, 1998, 2002, 2005а,б] рассматривался механизм накопления льдом неравновесных точечных собственных дефектов при кристаллизации воды. Дефекты поступают из воды, в которой равновесно содержатся в количестве, во много раз большем, чем во льду. Концентрация неравновесных дефектов во льду зависит от скорости кристаллизации. При низкой скорости неравновесная концентрация, например, ориентационных дефектов увеличивается пропорционально скорости (рис. 5). При скорости более 10^{-7} м/с она становится выше равновесной, равной 10^{22} м^{-3} . При скорости более 10^{-2} м/с концентрация достигает значения 10^{28} м^{-3} (концентрации в воде) и далее перестает зависеть от скорости. Неравновесные дефекты во льду рекомбинируют с характерным временем $\tau = 2 \cdot 10^{-5} \text{ с}$. При этом образуются высокоэнергетичные фононы. Мы полагаем, что при кристаллизации, так же как в случае термостимулированной коррозии, действует фононный механизм ускорения реакции во льду: фононы передают реагентам свою энергию и тем самым облегчают преодоление барьера коррозии. Полагаем, что поверхностная рекомбинация на границе лед–металл имеет высокую скорость, поэтому после достижения фронтом кристаллизации поверхности металла дефекты сначала диффундируют из объема льда к поверхности, а затем рекомбинируют.

Оценим концентрацию неравновесных дефектов во льду, используя экспериментальные данные по коррозии пленки меди в процессе кристаллизации, полагая, что каждый локализованный фонон, рождающийся при рекомбинации дефектов на границе лед–металл, способствует химическому превращению одного атома металла. Концентрацию можно оценить по ранее приведенной фор-

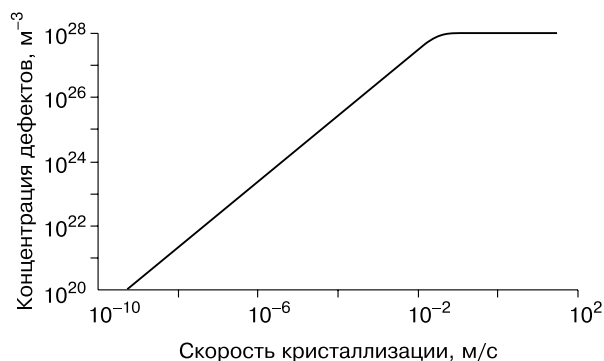


Рис. 5. Зависимость концентрации неравновесных ориентационных дефектов во льду от скорости кристаллизации.

муле $N = I/L$. Полагая $I = 3 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-2}$, $L = 2 \cdot 10^{-9} \text{ м}$, получим $N = 1,5 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$. Это значение концентрации близко к максимальному значению концентрации ориентационных дефектов во льду – 10^{28} м^{-3} , которое может быть достигнуто при высокой скорости кристаллизации – более 10^{-2} м/с . Дефекты другого типа (протоны и молекулы гидроксида, вакансии и междоузлия и т. п.), образующиеся во льду в процессе кристаллизации, менее многочисленны. Таким образом, приходим к выводу, что при кристаллизации воды вероятным типом дефектов, при рекомбинации которых может осуществляться наблюдаемое ускорение коррозии, являются ориентационные дефекты.

При плавлении льда ускорение коррозии не происходит, так как полная концентрация дефектов в области фронта плавления истощается [Шавлов, 1996, 2005а], а интенсивности рекомбинации и рождения фононов оказываются ниже термодинамически равновесной интенсивности. В области фронта плавления интенсивность тепловой генерации дефектов преобладает над интенсивностью рекомбинации.

В заключение отметим, что предложенный в настоящей работе механизм ускорения коррозии является довольно простым и универсальным. Фононы при соударениях могут эффективно (при близких массах соударяющихся атомов) передавать свою энергию реагентам, при этом сорт реагентов не имеет решающего значения. Поэтому предложенный механизм может оказаться пригодным для объяснения ускорения любых реакций (инициируемых структурными превращениями матрицы), в которых реагентам приходится преодолевать потенциальный барьер.

Выражаем благодарность академику В.П. Мельникову за поддержку работы.

Литература

Болтаев А.П., Пенин Н.А., Погосов А.О., Пудонин Ф.А. Активационная проводимость в островковых металлических пленках // ЖЭТФ, 2004, т. 126, вып. 4(10), с. 954–961.

Казаков В.П., Лотник С.В. Низкотемпературная хемилуминесценция. М., Наука, 1987, 176 с.

Маэно Н. Наука о льде. М., Мир, 1988, 231 с.

Московиц М., Озин Г. Криохимия. М., Мир, 1979, 594 с.

Рывкин С.М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. М., Физматгиз, 1963, 496 с.

Сергеев Г.Б., Батюк В.А. Криохимия. М., Химия, 1978, 296 с.

Тимашев С.Ф. О роли атермических флуктуаций в кинетике низкотемпературных твердофазных процессов // Докл. АН СССР, 1984, т. 281, № 1, с. 112–117.

Тимашев С.Ф., Трахтенберг Л.И. Классический надбарьерный механизм низкотемпературного предела скорости химических реакций // Журн. физ. химии, 1993, т. 67, № 3, с. 448–451.

Третьяков Ю.Д., Олейников Н.Н., Можаяев А.П. Основы криохимической технологии. М., Высш. шк., 1987, 143 с.

Шавлов А.В. Лед при структурных превращениях. Новосибирск, Наука, 1996, 188 с.

Шавлов А.В. Механизм накопления ориентационных дефектов на фронте кристаллизации воды. Разделение заряда на фазовом фронте // Криосфера Земли, 1998, т. II, № 2, с. 58–64.

Шавлов А.В. Нелинейная задача разделения заряда на фронте кристаллизации воды // Криосфера Земли, 2002, т. VI, № 1, с. 72–76.

Шавлов А.В. Электрический потенциал на фронте кристаллизации воды и растворов. Роль протонов и ориентационных дефектов // Журн. физ. химии, 2005а, т. 79, № 9, с. 1–5.

Шавлов А.В. Модель разделения собственных носителей заряда – протонов и ориентационных дефектов – на фронте кристаллизации воды // Кристаллография, 2005б, т. 50, № 5, с. 947–952.

Шавлов А.В., Писарев А.Д. Кинетика коррозии меди в аморфном льду // Криосфера Земли, 2004, т. VIII, № 2, с. 48–52.

Betterton E.A., Darcy J.A. Autoxidation of N(III), S(IV), and other species in frozen solution – a possible pathway for enhanced chemical transformation in freezing systems // J. Atmos. Chem., 2001, vol. 40, p. 171–189.

Bianco R., Hynes J.T. Ab initio model study of the mechanism of chlorine nitrate hydrolysis on ice // J. Phys. Chem. A, 1998, vol. 102, No. 2, p. 309–314.

Bruice T.C., Butler A.R. Catalysis in water and ice. A comparison of the kinetics of hydrolysis of acetic anhydride, β-propiolactone, and p-nitrophenyl acetate and the dehydration of 5-hydroxy-6-hydroxy-deoxyuridine in water and in ice // J. Amer. Chem. Soc., 1964a, vol. 86, No. 13, p. 313–319.

Bruice T.C., Butler A.R. Catalysis in water and ice. II. The reaction of thiolactones with morpholine in frozen systems // J. Amer. Chem. Soc., 1964b, vol. 86, No. 19, p. 4104–4107.

Bruice T.C., Butler A.R. Ionic reactions in frozen aqueous systems // Fed. Proc., 1965, No. 24, p. 45.

Goff H.D. Low-temperature stability and the glassy state in frozen foods // Food Res. Intern., 1992, vol. 25, p. 317–325.

Goff H.D., Verespej E., Jermann D. Glass transitions in frozen sucrose solutions are influenced by solute inclusions within ice crystals // Thermochim. Acta, 2003, vol. 399, p. 43–55.

Grant N.K., Clark D.E., Alburn H.E. Imidazole- and base-catalyzed hydrolysis of penicillin in frozen systems // J. Amer. Chem. Soc., 1961, vol. 83, No. 21, p. 4476–4477.

Horn A.B., Sodeau J.R., Williams N.A., Roddis T.R. The mechanism of the heterogeneous reaction of hydrogen chloride with chlorine nitrate and hypochlorous acid on water-ice // J. Phys. Chem. A, 1998a, vol. 102, p. 6107–6120.

Horn A.B., Sodeau J.R., Williams N.A., Roddis T.R. Low temperature reaction of chlorine nitrate with water-ice. Formation of molecular nitric acid // J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1998b, vol. 94, p. 1721.

Pincock R.E. Reactions in frozen systems // Acc. Chem. Res., 1969, vol. 2, p. 97.

Pincock R.E., Kiovsky T.E. Kinetics of reactions in frozen solutions // J. Chem. Edu., 1966, vol. 43, p. 358.

Ramondo F., Sodeau J.R., Roddis T.B., Williams N.A. An ab initio and experimental study of bromine on low-temperature water clusters and ice surfaces // Chem. Phys., 2000, No. 2, p. 2309–2318.

Поступила в редакцию
26 августа 2004 г.