

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА МЕРЗЛЫХ ГРУНТОВ

УДК 536.421+541.17

КИНЕТИКА КОРРОЗИИ МЕДИ В АМОРФНОМ ЛЬДУ

А. В. Шавлов, А. Д. Писарев

*Институт криосферы Земли СО РАН, 625000, Тюмень, ул. Малыгина, 86, Россия*

Описана методика экспериментального исследования кинетики коррозии меди в аморфном льду. Исследованы температурные и временные зависимости скорости и степени превращения химической реакции коррозии при разных условиях. Показано влияние структуры льда на его реакционную способность. Предложен механизм реакции.

*Криохимия, замороженные растворы, химия льда, вода, лед*

KINETICS OF THE COPPER CORROSION IN AMORPHOUS ICE

A. V. Shavlov, A. D. Pisarev

*Earth Cryosphere Institute SB RAS, 625000, Tyumen, Malygina str., 86, Russia*

Research procedure of the copper corrosion kinetics in amorphous ice has been described. The experimental graphs of temperature and time dependencies of fractional conversion and rate of chemical reactions have been analyzed under different conditions. The influence of ice structure on its reactivity has been demonstrated. The mechanism of the reaction has been suggested.

*Cryochemistry, frozen solution, ice chemistry, water, ice*

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в научной литературе описано большое количество органических и неорганических химических реакций [Третьяков и др., 1987; Москович, Озин, 1979; Сергеев, Батюк, 1978], скорость которых увеличивается в твердой фазе при понижении температуры вопреки классическим представлениям, выраженным в уравнении Аррениуса. Большой класс химических реакций, ускоряющихся при низких температурах, составляют реакции, протекающие в замороженных водных растворах. Тщательные исследования таких реакций начались в 1961 г., когда Грант, Кларк и Эльбурн обнаружили, что водные растворы пенициллина, содержащие имидазол, теряют антимикробную активность при замораживании [Grant et al., 1961]. Потеря антимикробной активности связывалась с ускорением химической реакции гидролиза пенициллина в твердой фазе. С тех пор были изучены многие реакции в водных растворах органических и неорганических соединений, в большинстве случаев наблюдалось ускорение химических реакций в твердой фазе при замораживании, по сравнению с жидкой.

Среди существующих объяснений ускорения химической реакции в замороженных водных рас-

творах можно выделить два направления: концентрационную модель и модель каталитического действия ледяной матрицы. Ускорение реакции, с точки зрения концентрационной модели, предполагается за счет присутствия в твердой фазе жидких высококонцентрированных растворов. Области данных растворов в твердой фазе образуются на стадии кристаллизации льда, при отторжении реагентов фронтом кристаллизации. С точки зрения концентрационной модели был объяснен эффект ускорения гидролиза при замораживании растворов уксусного ангидрида,  $\beta$ -пропиолактона и *n*-нитрофенилацетата [Bruice, Butler, 1964a]. В работе [Betterton, Darcy, 2001] увеличение скорости окисления водных растворов нитритов и сульфитов до нитратов и сульфатов также было объяснено эффектом концентрирования реагентов в жидких микрообластях, образовавшихся при замораживании растворов. Каталитическое действие ледяной матрицы отмечают в ряде работ. Авторы [Grant et al., 1961] при объяснении эффекта ускорения гидролиза пенициллина в замороженном водном растворе, содержащем имидазол, отводят большую роль участию твердой фазы. По их мнению, твердая фаза способствует выгодной ориентации субстрата

и катализатора. Кроме того, по мнению авторов, протон во льду обладает большей подвижностью и этим обеспечивает высокую скорость катализа. Авторы работы [Bruce, Butler, 1964b] проверяли предположение о концентрировании реагентов в жидких областях при отторжении их кристаллической фазой, но после изучения распределения реагентов в замороженной системе не получили доказательства локального концентрирования и пришли к выводу, что ускорение гидролиза связано с удобным для нуклеофильной реакции расположением реагентов во льду. В работе Казакова В.П. и Лотника С.В. [1987] ускорение хемилюминесцентной реакции окисления люминола в замороженных водно-щелочных растворах связывалось с каталитическим действием свежобразованной поверхности кристаллической фазы.

На сегодняшний день нет единой точки зрения на механизм ускорения химических реакций в твердой фазе, в частности в замороженных водных растворах. Это связано с недостатком экспериментальной информации, обусловленным сложностью исследования твердофазных химических реакций. Традиционные химические методы [Рабинович, Хавин, 1994] определения скорости реакций в замороженных водных растворах малоэффективны, так как обычно требуют расплавления образца твердофазного вещества с последующим определением концентрации реагентов и продуктов реакции. В этом случае трудно определить, на какой стадии произошла реакция: в твердой, в момент плавления или в жидкой фазах. Поэтому для исследований твердофазных реакций актуальна разработка новых экспериментальных методик, позволяющих исследовать кинетику реакций непосредственно в процессе их протекания, подобно известным методикам спектрофотометрии, калориметрии, электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), ядерного магнитного резонанса (ЯМР), рентгенофазного анализа и др.

Исследование твердофазных химических реакций при низких температурах является важной фундаментальной научной задачей, решение которой не только позволит понять сам механизм явлений и осознать многие физико-химические процессы, происходящие в твердых телах, но и откроет перспективы для развития новых химических технологий, таких, как получение перспективных материалов в условиях низких температур, создание более эффективных методов катализа химических реакций, получение чистых и сверхчистых веществ, не загрязненных побочными продуктами, и т. д.

Целью настоящей работы является разработка эффективной экспериментальной методики исследования коррозии металлов во льду непосредственно в процессе протекания реакции и изучение кинетики коррозии меди во льду с аморфной структурой.

## МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Нами предложена методика исследования коррозии, основанная на регистрации электрического сопротивления тонкой металлической пленки, помещенной в лед. В процессе коррозии на поверхности пленки образуются слабопроводящие химические соединения с участием атомов металла, эффективная электропроводящая толщина пленки при этом уменьшается, а электрическое сопротивление возрастает.

Степень превращения реакции  $\alpha$  можно определить выражением:

$$\alpha = \frac{|h_0 - h|}{h_0}, \quad (1)$$

где  $h$  — толщина в данный момент времени и  $h_0$  — начальная толщина металлической пленки.

Связь между толщиной  $h$  и электропроводностью  $G$  или сопротивлением  $R$  пленки определяется формулой:

$$\frac{1}{G} = R = \rho \frac{l}{hd}, \quad (2)$$

где  $\rho$  — удельное электрическое сопротивление металла,  $l$  — длина и  $d$  — ширина пленки. С учетом (2) получим:

$$\alpha = \frac{|G_0 - G|}{G_0} = \frac{|R_0 - R|}{R}, \quad (3)$$

где  $G_0$  — начальная электропроводность пленки.

Из выражения (1) следует, что чувствительность методики тем выше, чем меньше толщина пленки. Минимальное значение толщины, очевидно, ограничивается толщиной монослоя. Используя выражение (3), можно вычислить степень превращения химической реакции по экспериментальным значениям электропроводности или сопротивления пленки.

Ниже мы будем рассматривать экспериментальные зависимости величины  $\alpha$  от температуры. Отметим, что заметный вклад в результаты измерения  $\alpha$  может давать температурная зависимость сопротивления металлической пленки, характеризующаяся параметром ТКС (температурный коэффициент сопротивления материала). Влияние данной зависимости желательно уменьшить. Для этого можно использовать мостовую схему измерения или применить предельно тонкие металлические пленки, в которых полезный сигнал, связанный с химической реакцией, превышает сигнал, обусловленный ТКС. Кстати, из опыта следует, что в пленках меди с предельно малой толщиной параметр ТКС уменьшается по абсолютной величине и меняет знак на противоположный с уменьшением толщины. ТКС = 0 при сопротивлении пленки около 100 кОм, при геометрических размерах  $l = d = 1$  см. Данное свойство медных пленок нами было использовано при проведении экспериментов: при-

готовавливали пленки сопротивлением около 100 кОм и мостовую схему измерений не применяли.

Медные пленки получали путем термического напыления меди на подложку из кварцевого стекла в условиях высокого вакуума. Предварительно на подложку были напылены толстые медные электроды. Толщина пленки контролировалась во время напыления по ее сопротивлению. Сопротивлению 100 кОм, согласно выражению (2) при  $l = d = 1$  см, соответствует значение толщины медной пленки, в 1000 раз меньшее, чем толщина моноатомного слоя. Полученное значение толщины не следует воспринимать буквально. Оно лишь указывает на то, что пленка не является сплошной, а представляет собой сильно разветвленный проводящий плоский кластер. Согласно перколяционной теории (задача узлов на плоской решетке), протекание в двухмерной решетке исчезает, если в последней отсутствует более половины узлов [Займан, 1982; Ханикаев и др., 2002]. В соответствии с этим, медная пленка в нашем случае может представлять собой моноатомный слой, в решетке которого отсутствует почти половина узлов-атомов.

Сразу после получения пленку с подложкой охлаждали в вакууме до температуры  $\sim 80$  К с помощью азотного криостата. Затем в вакуумную камеру пускали пары воды и на поверхность пленки напыляли тонкий слой льда толщиной около 50 мкм. Толщина льда определялась исходя из массы пара и площади поверхности, на которую пар сублимировался. Скорость роста льда составляла 2–5 мкм/мин. Структура льда при таком способе получения [Hobbs, 1974] являлась аморфной. Данный способ получения был выбран потому, что аморфный лед в наших экспериментах оказался химически активнее, чем льды с более упорядоченной структурой (например, поли- и монокристаллической), и поэтому лучше подходил для исследования.

Наконец, в вакуумную камеру пускали атмосферный воздух; подложку с медной пленкой и свежеприготовленным слоем льда медленно нагревали со скоростью 0,4 К/с до температуры плавления льда и регистрировали электропроводность медной пленки.

Для регистрации электропроводности применяли электрометрический усилитель постоянного тока У5-11. Выходной сигнал с У5-11 оцифровывали и передавали на компьютер для дальнейшей обработки. В качестве датчика температуры использовали полупроводниковый кремневый диод, который устанавливали на рабочую часть криостата. Датчик температуры калибровали в лабораторных условиях. Погрешность измерения температуры не превышала 1 К.

Помимо электропроводности медных пленок регистрировали также кривые термо-дифференциального анализа (ТДА) аморфного льда. Для этого

использовали дифференциальную медь–константановую термопару. Один спай термопары укрепляли на рабочей части криостата, другой приводили в тепловой контакт со льдом. Сигнал от термопары усиливали, оцифровывали и вводили в компьютер. Чувствительность термопары к разности температур между нагревателем и слоем льда составляла около 0,001 К. Термограмму ТДА использовали для получения качественной информации о наличии экзо- и эндотермических эффектов в аморфном льду при возможных фазовых и структурных превращениях.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена типичная зависимость относительного сопротивления медной пленки, находящейся в контакте с аморфным льдом, от их температуры. Пленку со льдом вначале нагревали со скоростью 0,4 К/с до температуры 250 К, затем охлаждали до первоначальной температуры 100 К и вновь нагревали с прежней скоростью до температуры плавления льда. Наклон кривой при первоначальном нагревании в интервале 100–200 К обусловлен наличием ТКС медной пленки. Значительно больший наклон в интервале 200–250 К, по-видимому, связан с коррозией меди. В пользу коррозии, под которой мы подразумеваем реакции с образованием гидроксида и(или) окислов меди, свидетельствует то, что после охлаждения пленки ее сопротивление, как видно из рисунка, не возвращается к первоначальному значению. Другими свидетельствами в пользу коррозии могут служить следующие аргументы:

— в отсутствие льда в условиях вакуума температурная зависимость сопротивления медной пленки представляет собой прямую с тангенсом

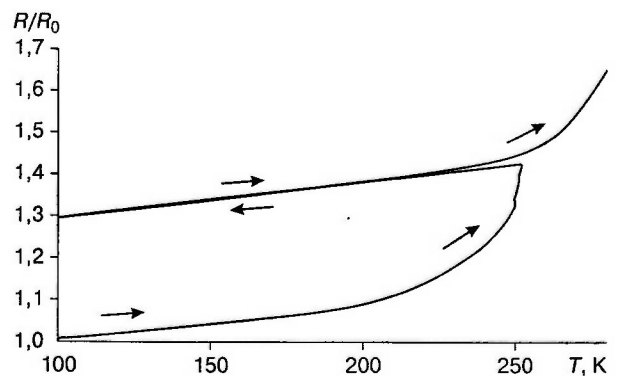


Рис. 1. Температурная зависимость относительного сопротивления  $R/R_0$  медной пленки, находящейся в контакте с аморфным льдом, полученная при нагревании от 100 до 250 К, последующем охлаждении и повторном нагревании до температуры плавления льда.

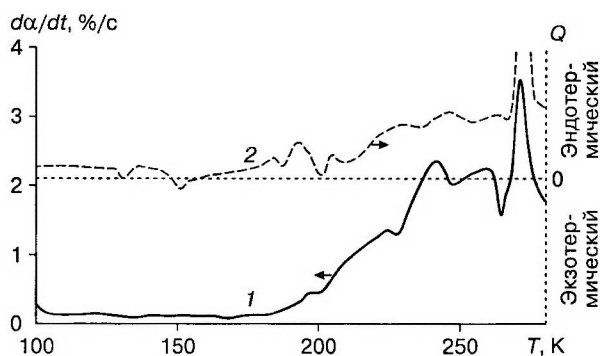


Рис. 2. Температурная зависимость скорости превращения реакции коррозии  $d\alpha/dt$  медной пленки в аморфном льду (1) и ТДА аморфного льда (2). Графики получены при нагревании медной пленки и льда до температуры плавления льда со скоростью 0,4 К/с.

угла наклона, равным ТКС пленки, во всем исследуемом диапазоне температур — от 100 до 273 К;

— при взаимодействии медной пленки со льдом первая тускнеет, на ней после сушки в вакууме становятся заметными интерференционные цвета (цвета побежалости);

— если медную пленку заменить на серебряную (благородный металл), эффект не наблюдается.

На рис. 2 изображены графики температурных зависимостей скорости превращения реакции коррозии медной пленки в аморфном льду (кривая 1) и результаты ТДА (кривая 2) аморфного льда в процессе нагревания. График скорости построен по экспериментальным значениям электрического сопротивления медной пленки с учетом формулы (3). Из рисунка видно, что скорость коррозии проходит через ряд экстремумов в интервале 180–273 К. Максимумы скорости расположены вблизи температур 245, 260 и 270 К. Заметны относительные максимумы при температурах 190 и 220 К. Положения и значения высот максимумов скорости в экспериментах при переходе от одного образца (медная пленка—лед) к другому практически повторялись. Доверительные интервалы составляли не более чем 5 К и 0,5 %/с, соответственно.

На термограмме ТДА видно, что в аморфном льду при нагревании протекают многочисленные экзо- и эндотермические процессы, связанные со структурными превращениями льда. Экзотермические эффекты при температурах 135 и 150 К, по-видимому, связаны с образованием фазы кубического льда. Экстремумы при более высоких температурах могут быть связаны со структурной перестройкой и образованием льда с гексагональной структурой, существующей при атмосферном давлении и температуре выше 200 К [Hobbs, 1974]. Экстремумы ТДА хорошо коррелируют по темпе-

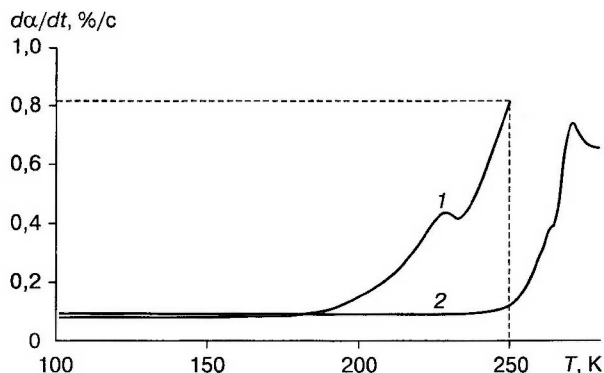


Рис. 3. Температурная зависимость скорости превращения реакции коррозии  $d\alpha/dt$  медной пленки в аморфном льду при нагревании (1), то же при нагревании после предварительного отжига при температуре 250 К (2).

ратуре с максимумами скорости превращения реакции. Иными словами, скорость превращения увеличивается на фронте фазовых и структурных преобразований решетки льда.

На рис. 3 изображены температурные зависимости скорости превращения реакции, демонстрирующие влияние отжига на скорость реакции. Кривая 1 получена при первом нагревании образца, состоящего из медной пленки и свежеприготовленного аморфного льда, до температуры 250 К. Кривая 2 получена при повторном нагревании образца после первого нагревания, последующего выдерживания (отжига) при температуре 250 К в течение 5 мин и охлаждения до 100 К. Из сравнения кривых следует, что скорость превращения реакции после отжига образца уменьшается во много раз в интервале температур, лежащих ниже температуры отжига. При нагревании выше температуры отжига скорость реакции становится высокой. Опыт по отжигу подтверждает связь увеличения скорости превращения реакции с релаксацией структурных дефектов, релаксацией структуры льда. Процесс релаксации структурных дефектов проходит через этап размораживания их подвижности [Шавлов, 1996]. Размораживание подвижности дефектов может являться одной из основных причин ускорения реакций во льду.

На рис. 4 представлена кривая релаксации скорости превращения реакции при фиксации температуры образца после нагревания до 210 К (кривая 1). На кривой 2 показано изменение температуры образца в зависимости от времени. Нагревание в течение первых 200 с инициирует процесс коррозии. После остановки нагревания и термостатирования при температуре около 210 К скорость коррозии релаксирует. Последующее понижение температуры образца ведет к полной оста-

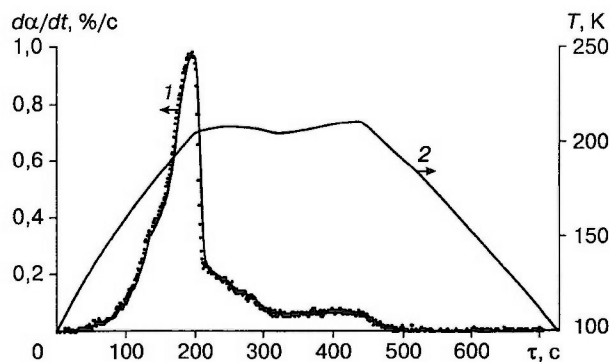


Рис. 4. Зависимость скорости превращения реакции коррозии  $d\alpha/dt$  (1) и температуры образца (2) от времени.

новке химического процесса. Процесс релаксации скорости коррозии имеет два характерных времени: менее 10 и 100 с. Первое характерное время оценено сверху. В действительности оно может быть во много раз меньше, а полученное значение — 10 с определяется временем перехода от режима нагревания образца к режиму термостатирования.

Согласно полученным нами данным (см. рис. 2), ускорение реакции коррозии с повышением температуры достигает  $0,2\%/(\text{с}\cdot\text{К})$ . Это на много порядков меньше ускорения хемилюминесцентных реакций в замороженных водных растворах [Казаков, Лотник, 1987]. Объяснение низкой величины ускорения реакции коррозии металла, вероятно, состоит в том, что эта реакция является гетерогенной, в отличие от гомогенной хемилюминесцентной реакции. В ней требуется транспорт реагентов к поверхности металла. Поскольку диффузия, осуществляющая транспорт в твердых телах, очень замедленна, она, по-видимому, лимитирует скорость коррозионного процесса.

При коррозии с образованием, например, гидроксида металла необходимыми реагентами реакции могут быть ионы гидроксила. Предполагается, что ионы гидроксила, наряду с протонами и ориентационными дефектами Бьеррума, изначально находятся в аморфном льду в неравновесно большом количестве в связанном состоянии с вакансиями и пустотами. При нагревании они активируются в подвижное состояние, частично участвуют в реак-

ции, ускоряя ее, затем релаксируют по концентрации (посредством рекомбинации) к термодинамически равновесному значению. Находясь в подвижном состоянии, данные частицы, в частности, могут повышать пластичность решетки, а также ее электропроводность. И то, и другое было экспериментально подтверждено в работе [Шавлов, 1996]. Таким образом, чем больше структурных дефектов содержится во льду, тем выше его реакционная способность. Отжиг позволяет уменьшить число дефектов и понизить скорость реакции.

В настоящей работе была разработана экспериментальная методика исследования коррозии металлов во льду непосредственно в процессе протекания реакции. Получены температурные зависимости скорости коррозии меди в аморфном льду. Установлено влияние отжига на скорость химических процессов. Предложено объяснение ускорения коррозии на основе освобождения во льду собственных ионных и ориентационных дефектов и участия их в реакции.

### Литература

- Займан Дж. Модели беспорядка. Теоретическая физика односторонне неупорядоченных систем / Пер. с англ. М., Мир, 1982, 592 с.
- Казаков В.П., Лотник С.В. Низкотемпературная хемилюминесценция. М., Наука, 1987, 176 с.
- Московиц М., Озин Г. Криохимия. М., Мир, 1979, 594 с.
- Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. СПб., Химия, 1994, 432 с.
- Сергеев Г.Б., Батюк В.А. Криохимия. М., Химия, 1978, 296 с.
- Третьяков Ю.Д., Олейников Н.Н., Можаяев А.П. Основы криохимической технологии. М., Высш. шк., 1987, 143 с.
- Ханикаев А.Б., Грановский А.Б., Клерк Ж.П. Влияние распределения гранул по размерам и притяжения между гранулами на порог перколяции в гранулированных сплавах // ФТТ, 2002, т. 44, № 9, с. 1537–1539.
- Шавлов А.В. Лед при структурных превращениях. М., Наука, 1996, 188 с.
- Betterton E.A., Darcy J.A. // J. Atmos. Chem., 2001, vol. 40, p. 171–189.
- Bruice T.C., Butler A.R. // J. Amer. Chem. Soc., 1964a, vol. 86, No. 13, p. 313–319.
- Bruice T.C., Butler A.R. // J. Amer. Chem. Soc., 1964b, vol. 86, No. 19, p. 4104–4107.
- Grant N.K., Clark D.E., Alburn H.E. // J. Amer. Chem. Soc., 1961, vol. 83, No. 21, p. 4476–4477.
- Hobbs P.V. Ice physics. Oxford, Clarendon Press, 1974, 837 с.

Поступила в редакцию  
22 сентября 2003 г.