

## ФЕНОМЕН ИНТЕНСИФИКАЦИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА КОНТАКТАХ МЕТАЛЛОВ СО ЛЬДОМ

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

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

Представлены результаты лабораторных измерений количества меди, израсходованной в электрохимическом процессе коррозии на фронте кристаллизации воды. Приведены данные измерения напряжения гальванических пар некоторых металлов в воде и во льду. Проанализирована численно обоснованная модель интенсификации коррозионного процесса на фронте кристаллизации.

Важной проблемой инженерной геокриологии является проектирование фундаментов сооружений с учетом особенностей процессов, происходящих в мерзлых грунтах. К ежегодным катастрофическим убыткам приводят электрохимические процессы на контактах металлов со льдом и льдонасыщенным грунтом, в результате которых происходит коррозия металлических конструкций, т. е. убыль атомов металла из состава конструкций и ослабление их прочностных свойств. Согласно оценкам экспертов, коррозия, например, проложенных в мерзлых грунтах трубопроводов имеет интенсивность, сравнимую с интенсивностью коррозии в грунтах лесостепной зоны или даже превышающую ее [Великоцкий, 2010], несмотря на то, что среднегодовая температура в мерзлых грунтах на десятки градусов ниже. Причиной высокой коррозионной активности мерзлых грунтов являются наличие льда и особенности физико-химических процессов на его поверхности.

Под электрохимической коррозией металла подразумевается процесс с полуреакцией окисления атомов металла на границе металл–раствор:  $Me \rightarrow Me^{z+} + ze^{-}$ , а также в большинстве случаев с полуреакцией восстановления кислорода:  $\frac{1}{4}O_2 + H^{+} + e^{-} \rightarrow \frac{1}{2}H_2O$ , где  $Me$  – металл;  $z$  – степень окисленности металла;  $e^{-}$  – электрон. В отсутствие кислорода для небольшого ряда металлов с отрицательным электродным потенциалом вместо второй полуреакции возможно протекание полуреакции восстановления ионов водорода:  $H^{+} + e^{-} \rightarrow \frac{1}{2}H_2$ . Альтернативным электрохимическому может служить процесс коррозии по химическому механизму:  $Me + Ox \rightarrow Me^{z+} + Red$ , где  $Ox$ ,  $Red$  – окисленная и восстановленная формы реагентов соответственно.

Для выяснения закономерностей протекания коррозии на контактах металла со льдом (лед вы-

ступает в качестве раствора) нами были выполнены лабораторные измерения скорости коррозии меди на фронте кристаллизации воды и плавления льда, измерены электродные потенциалы алюминия, меди, железа и свинца во льду, проанализирована вероятная модель коррозионного процесса.

Коррозию исследовали с помощью экспериментальной методики, основанной на регистрации изменений электропроводности тонкой металлической пленки [Шавлов и др., 2006]. Предполагается, что атомы металла, вступая в окислительно-восстановительную реакцию, выбывают из процесса переноса тока и электропроводность металла уменьшается. Методика позволяла регистрировать коррозию непосредственно в процессе ее протекания. Пленки меди получали с помощью вакуумного поста ВУП-5 путем термического напыления металла на кварцевую или стеклотекстолитовую подложку. Площадь пленок равнялась  $0,5 \times 2,0$  см при межэлектродном расстоянии 2 см. Сопrotивление пленок составляло около 10 Ом. Температурный коэффициент сопротивления (ТКС) пленок был близок к ТКС меди. Среднюю толщину пленок оценивали в 20 монослоев (по количеству металла, израсходованного на напыление и по расстоянию от подложки до испарителя). Полученную пленку выдерживали на воздухе более 12 ч, при этом на ее поверхности образовывался слой окисла, и величина сопротивления пленки стабилизировалась. Замечено, что пленки, выдержанные на воздухе длительное время, подвергались большей коррозии в последующих опытах. Согласно местоположению в ряду напряжений металлов, медь может корродировать только по схеме с восстановлением атомов кислорода. Реакция с восстановлением ионов водорода невозможна термодинамически.

На поверхность приготовленной медной пленки наносили каплю дистиллированной воды диаметром 3–4 мм, затем помещали пленку в ра-

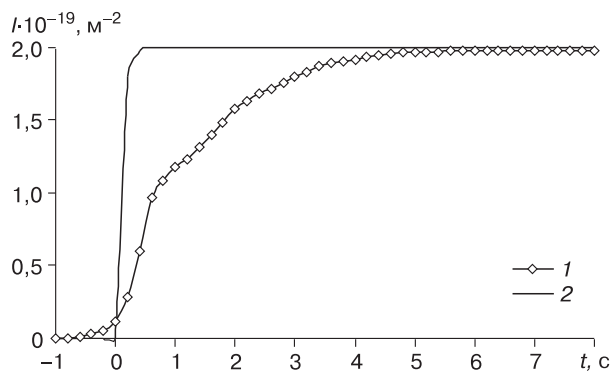


Рис. 1. Экспериментальная (1) и расчетная (2) зависимости поверхностной плотности ( $I$ ) прореагировавших атомов меди от времени.

бочий объем и вакуумировали. Капля частично испарялась и вследствие уноса тепла паром быстро замерзала. При замерзании капли сопротивление медной пленки необратимо увеличивалось примерно на 2 %. Погрешность измерения сопротивления с помощью прибора В7-34А составляла менее 0,1 %. В ряде опытов для замораживания капли использовали азотный криостат, но в этом случае, возможно из-за более низкой скорости охлаждения, эффект изменения сопротивления пленки был слабее выражен. На рис. 1 (кривая 1) приведена экспериментальная зависимость поверхностной плотности ( $I$ ) прореагировавших атомов меди от времени ( $t$ ) с момента начала кристаллизации. Поверхностная плотность рассчитывалась на основе значений электросопротивлений пленки. В выполненных опытах изменение толщины пленки составило около  $5 \cdot 10^{-10}$  м, что соответствует толщине примерно одного моноатомного слоя. Повторные опыты с замораживанием воды на том же участке поверхности пленки приводили к уменьшению толщины пленки примерно на такую же величину. Таким образом, коррозия, по-видимому, протекала при достаточном количестве исходных реагентов и не определялась процессами диффузионного переноса реагентов и продуктов реакции к месту реакции и от него. Она могла ограничиваться способностью преодолеть потенциальный барьер реакции. При плавлении льда ускорения коррозии не наблюдалось.

Следует отметить, что необратимое уменьшение электропроводности медной пленки при кристаллизации воды не было обусловлено каким-либо нехимическим процессом, например, механической порчей поверхности пленки при трении о лед. Опыты с пленками благородного металла – серебра, имеющего механические характеристики, близкие к меди, не обнаружили никакого изменения сопротивления при кристаллизации воды.

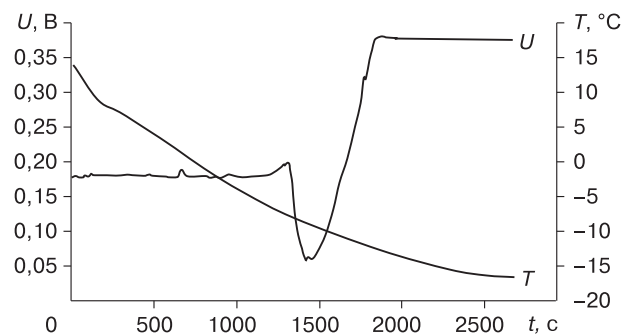


Рис. 2. Зависимость разности потенциалов ( $U$ ) гальванической пары медь–свинец и температуры ( $T$ ) теплообменника от времени в процессе замораживания раствора.

Измерения электродных потенциалов металлов во льду представляют интерес для выяснения термодинамической выгодности протекания той или иной реакции. Прямые измерения потенциалов осложнены трудноустраняемыми процессами поляризации электродов, вызванными их пассивацией и перенапряжением, возникающим при замыкании измерительной цепи. Поэтому основное внимание было уделено изучению поведения величины напряжения гальванических пар, образованных электродами из различных металлов и раствором, при переводе раствора из жидкого состояния в замороженное. В качестве раствора использовалась дистиллированная вода. Охлаждение раствора осуществляли с помощью теплообменника, подключенного к проточному термостату. Разность потенциалов регистрировали с погрешностью  $\pm 10$  мВ. Абсолютная погрешность измерения температуры составляла  $\pm 1$  °С.

На рис. 2 приведена типичная зависимость разности потенциалов и температуры теплообменника от времени. Гальваническая пара была образована медным и свинцовым электродами. Разность потенциалов между электродами в воде составила 0,17 В (медный электрод заряжался положительно). Вследствие поляризации электродов значение разности потенциалов пары было меньше разности стандартных электродных потенциалов, составляющей 0,47 В. При понижении температуры разность потенциалов оставалась практически постоянной. После замерзания раствора в межэлектродной области, которое произошло при достижении теплообменником температуры  $-8$  °С, разность потенциалов увеличилась до 0,38 В. Аналогичным образом вели себя напряжения гальванических пар Cu–Al, Cu–Fe, Fe–Pb. Они увеличивались в 1,5–2 раза при переходе раствора в замороженное состояние. Когда лед плавился, напряжения пар возвращались к прежнему для воды значению.

Поведение величины напряжения гальванических пар при замораживании указывает на возрастание стандартных электродных потенциалов при переходе вода → лед. В результате этого протекание окислительно-восстановительных реакций во льду, в частности коррозии, представляется энергетически более выгодным, чем в жидком растворе, хотя скорость процесса во льду может быть низкой.

Для объяснения экспериментальных данных по коррозии металла на фронте кристаллизации нами была предложена модель, состоящая в том, что на фазовом фронте вследствие эффекта отторжения льдом собственных носителей заряда (ионных и ориентационных дефектов) данные носители накапливаются в неравновесном количестве [Шавлов, Рябцева, 2007]. Эти носители могут диффундировать к границе льда с металлом и там рекомбинировать с высвобождением энергии. Далее энергия может быть передана путем столкновений реагентам. Барьер реакции может быть преодолен, и коррозия ускорится.

Численная оценка концентрации  $N$  неравновесных носителей, необходимых для объяснения экспериментального значения поверхностной плотности прореагировавших атомов меди  $I = 2 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-2}$  (см. рис. 1), была выполнена по формуле  $N = I/L$ , где  $L$  – длина диффузии. Для ионных дефектов (ионы водорода и гидроксид-ионы) получим  $N = 10^{25} \text{ м}^{-3}$  (при  $L = 3 \cdot 10^{-6} \text{ м}$ ), для ориентационных  $N = 10^{28} \text{ м}^{-3}$  (при  $L = 2 \cdot 10^{-9} \text{ м}$ ). Второе значение концентрации на практике вполне достижимо, так как сравнимо с равновесной концентрацией ориентационных дефектов в воде, а первое не может быть достигнуто, так как на много порядков превышает равновесную концентрацию протонов в воде, равную  $10^{20} \text{ м}^{-3}$ , что нереально. Таким образом, ориентационные дефекты являются наиболее вероятными стимуляторами коррозии при кристаллизации воды.

Нами были выполнены расчеты концентрации ориентационных дефектов вблизи фронта кристаллизации и интенсивности их рекомбинации в воде и во льду. Они показали, что при низкой скорости кристаллизации почти все неравновесные дефекты (99,5 %) отторгаются фронтом и рекомбинируют в объеме воды и только 0,5 % во льду. При высокой скорости кристаллизации си-

туация меняется: неравновесные дефекты не успевают отторгаться и рекомбинируют в основном во льду. Во льду энергия рекомбинации намного выше, чем в воде (0,68 и ~0,03 эВ соответственно). Именно во льду энергия рекомбинации может быть достаточной для преодоления барьера коррозии, равного для меди 0,52 эВ. Поэтому наибольшей интенсивности коррозии можно ожидать при высокой скорости кристаллизации. Уже при скорости более  $10^{-7} \text{ м/с}$  ее величина может превышать изотермическую.

Под потенциальным барьером коррозии, протекающей по электрохимическому механизму, мы подразумеваем энергоемкий процесс образования активных частиц – ионов водорода, необходимых для реакции. Полагаем, что ионы водорода могут образовываться при диссоциации молекул воды за счет энергии рекомбинации ориентационных дефектов. В случае процесса, идущего по химическому механизму, под барьером реакции подразумеваем затраты энергии, необходимой для преодоления сил отталкивания реагентов на малых расстояниях.

Рассмотренный механизм ускорения коррозии достаточно универсален. Он может быть применен для объяснения интенсификации любых реакций в замороженных растворах, определяемых скоростью преодоления потенциального барьера. Перспективными областями применения помимо коррозии могут быть задачи совершенствования технологий неразрушающего хранения при низких температурах медицинских и биологических препаратов, продуктов питания.

## Литература

- Великоцкий М.А.** Коррозионная активность грунтов в различных природных зонах // Вестн. МГУ. Сер. 5. География, 2010, № 1, с. 21–27.
- Шавлов А.В., Писарев А.Д., Рябцев А.А.** Динамика электропроводности пленок металлов во льду при его структурном превращении. Рекомбинационно-фононный механизм ускорения коррозии // Криосфера Земли, 2006, т. X, № 3, с. 42–48.
- Шавлов А.В., Рябцева А.А.** Механизм ускорения коррозии металлов во льду при структурных превращениях и кристаллизации воды // Журн. физ. химии, 2007, т. 81, № 7, с. 1186–1191.

Поступила в редакцию  
19 февраля 2011 г.