

Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.653.2

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/1194>

Анодное растворение и пассивация моносилцида марганца в сернокислых фторидсодержащих средах

И. С. Полковников^{1✉}, В. В. Пантелеева¹, А. Б. Шеин¹

¹ФГАОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет», ул. Букирева, 15, Пермь, 614990, Российская Федерация

Аннотация

Целью данной работы являлось исследование анодной стойкости моносилцида марганца MnSi в сернокислых фторидсодержащих растворах и концентрационного влияния фторида натрия на анодное растворение и пассивацию силцида.

Исследование проведено на монокристаллическом образце MnSi в растворах 0.5 М H₂SO₄ + (0.0025–0.05) М NaF. Представлены микрофотографии и элементный состав поверхности электрода после анодной поляризации от *E* коррозии до *E* = 3.2 В в растворах 0.5 М H₂SO₄ и 0.5 М H₂SO₄ + 0.05 М NaF. В присутствии фторид-ионов отмечено более сильное растравливание электродной поверхности; элементный анализ показал увеличение содержания кислорода на отдельных участках поверхности силцида, связанное с образованием оксидов марганца и кремния и их частичным удалением при высоких значениях поляризации.

Методами поляризационных, емкостных и импедансных измерений изучены кинетические закономерности анодного растворения MnSi-электрода. Установлено, что добавление фторид-ионов приводит к ослаблению барьерных свойств поверхностной пленки диоксида кремния, которая определяет высокую стойкость силцида в бесфторидной среде. Рассчитан порядок реакции анодного растворения MnSi по NaF в зависимости от потенциала. В области невысоких анодных потенциалов (от *E*_{корр} до *E* ≈ –0.2 В) порядок реакции имеет значения от 1.8 до 1.1, что связано с высоким влиянием кремния в составе силцида и продуктов его окисления. С ростом величины поляризации (до *E* = 0.9 В) порядок реакции уменьшается до 0.5; показано увеличение вклада реакций ионизации и окисления марганца в кинетику анодного растворения силцида. Пассивация силцида в фторидсодержащем электролите характеризуется более высокими значениями плотности тока растворения (10^{–4}–10^{–3} А/см²) по сравнению с бесфторидным электролитом (10^{–6} А/см²), порядок реакции в области пассивного состояния равен ~1.0; пассивация обусловлена образованием на поверхности оксидов MnO₂ и SiO₂. В области перепассивации (*E* ≥ 2.0 В) отмечена слабая зависимость плотности тока от концентрации фторид-ионов; на поверхности электрода наблюдается выделение кислорода, в приэлектродном слое регистрируется образование ионов MnO₄[–]. Обсуждаются механизмы и кинетические закономерности анодных процессов на MnSi-электроде в сернокислом растворе в присутствии фторид-ионов.

Ключевые слова: моносилцид марганца, сернокислый электролит, фторид натрия, анодное растворение, импеданс

Для цитирования: Полковников И. С., Пантелеева В. В., Шеин А.Б. Анодное растворение и пассивация моносилцида марганца в сернокислых фторидсодержащих средах. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(2): 304–313. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/1194>

For citation: Polkovnikov I. S., Panteleeva V. V., Shein A. B. Anodic dissolution and passivation of manganese monosilicide in fluoride-containing sulfuric acid solutions. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(2): 304–313. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/1194>

✉ Полковников Игорь Сергеевич e-mail: igorpolkovnikov@mail.ru

© Полковников И. С., Пантелеева В. В., Шеин А. Б., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Многие отрасли науки и техники сталкиваются со сложностями при работе с фторидсодержащими средами [1–10]. Преимущественно подобные случаи наблюдаются на предприятиях, производящих металлы из руд [3–6]. В результате технологического процесса фториды могут накапливаться в водной системе и системе дымовых газов предприятия. Основная опасность фторидов связана с их концентрированием и образованием фтороводорода, который разрушает металлические конструкции и вызывает разные виды коррозии [5, 6].

Одним из способов защиты сталей от коррозионного разрушения является использование легирующих добавок, которые могут влиять на скорость растворения сталей в агрессивных средах. В качестве легирующих добавок в металлургии активно используются силициды переходных металлов, которые вводятся в сталь в виде готовых сплавов, так называемых ферросплавов (ферросилиций, ферросиликомарганец, ферромарганец и др.). Введение в сталь ферросиликомарганца, основой которого является силицид марганца, повышает износо- и ударостойкость стали, улучшает ее коррозионные характеристики за счет формирования поверхностных барьерных пленок, приводит к понижению температуры плавления сплава, что значительно удешевляет производство сталей [11–13]. При высоком содержании в стали кремний благоприятно влияет на ее упругие свойства, устойчивость к коррозии и окислению при высоких температурах [11, 12, 14]. Марганец образует с железом твердый раствор, увеличивающий твердость и прочность стали; он используется для десульфурации, чтобы предотвратить появление связей железо-сера [13, 15].

Ранее [16, 17] было изучено электрохимическое поведение силицидов марганца ($MnSi$ и Mn_5Si_3) в кислой бесфторидной среде; показана высокая анодная стойкость силицидов, обусловленная формированием на их поверхности барьерной пленки, основу которой составляет SiO_2 . Поскольку диоксид кремния неустойчив в фторидсодержащих средах [18], то ожидается, что анодное поведение силицидов в значительной степени будет зависеть от концентрации фторидов в растворе. В настоящей работе приведены результаты исследования анодной стойкости моносилицида марганца $MnSi$ в растворах $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + (0.0025–0.05) \text{ M NaF}$, установлено концентрационное влияние фторида натрия на

анодное растворение и пассивацию моносилицида марганца.

2. Экспериментальная часть

Моносилицид марганца $MnSi$ был получен методом Чохральского в печи для промышленного выращивания монокристаллов ОКБ-8093 («Редмет-8»). Вытягивание образца проводилось на алундовом стержне со скоростью 0.4 мм/мин. Для лучшего перемешивания расплава и создания более равномерного температурного поля тигель с расплавом и затравка вращались в противоположных направлениях с частотами, лежащими в диапазонах 0–15 и 0–60 об/мин соответственно. Готовый образец помещался во фторопластовый держатель и заливался эпоксидной смолой, которая затем полимеризовалась. Рабочая площадь поверхности электрода составляла 0.1 см².

Электрохимические измерения проведены при температуре 25 °С в условиях естественной аэрации в неперемешиваемых растворах $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + (0.0025–0.05) \text{ M NaF}$. Для приготовления растворов использовали реактивы H_2SO_4 , NaF квалификации «х.ч.» и деионизованную воду (удельное сопротивление воды – 18.2 МОм·см, содержание органического углерода – 4 мкг/л). Фторид натрия вводился в раствор непосредственно перед экспериментом.

Поляризационные и импедансные измерения проводили с помощью установки Solartron 1255/1287 (Solartron Analytical) в электрохимической ячейке ЯСЭ-2 (стекло «пирекс»), с разделенными катодным и анодным отделениями. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод, в качестве вспомогательного электрода – платиновый электрод. Потенциалы в работе приведены относительно стандартного водородного электрода, плотности тока i даны в расчете на единицу геометрической поверхности электрода.

Циклические вольтамперные кривые в растворе $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.05 \text{ M NaF}$ регистрировали от E коррозии в анодную область со скоростью развертки потенциала $v = 10 \text{ мВ/с}$. Перед измерением спектров импеданса при каждом потенциале проводили стабилизацию тока, после чего начинали измерения импеданса при данном E и более высоких потенциалах, изменяя потенциал с определенным шагом. На основе полученных значений i для данного значения E строили анодные потенциостатические кривые. Диапазон используемых в импедансных измерениях частот

$f(\omega/2\pi)$ составлял от 20 кГц до (0.02–0.008) Гц, амплитуда переменного сигнала 5–10 мВ.

Морфологию и состав поверхности образцов до и после электрохимических испытаний исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа S-3400N фирмы Hitachi (Япония) с приставкой для энергодисперсионного анализа Quantax 200 фирмы Bruker (Германия). Изображения были получены в высоком вакууме при ускоряющем напряжении 10 кВ в режиме рассеяния вторичных электронов.

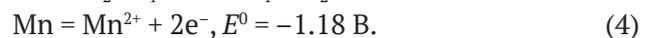
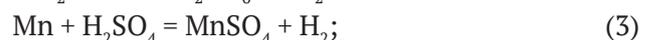
При измерениях и обработке поляризационных и импедансных данных использовали программы CorrWare2, ZPlot2, ZView2 (Scribner Associates, Inc.).

3. Результаты и обсуждение

Анодные потенциостатические кривые MnSi-электрода, зарегистрированные в диапазоне потенциалов от $E_{\text{кор}}$ до $E = 3.2$ В, в растворах H_2SO_4 с добавлением NaF приведены на рис. 1. Введение в раствор фторид-ионов приводит к существенному изменению вида поляризационной кривой силицида; с ростом концентрации фторид-ионов анодные пики становятся заметно более выраженными. Скорость растворения MnSi в растворе 0.5 М H_2SO_4 , содержащем минимальную концентрацию NaF (при $E \approx 0.5$ В), на два порядка выше по сравнению с бесфто-

ридным серноокислым раствором. В присутствии фторид-ионов переход в область перепассивации происходит при более высоких анодных потенциалах.

Анодные поляризационные кривые моносилицида марганца в растворах 0.5 М H_2SO_4 + (0.0025–0.05 М NaF) можно разделить на несколько характерных участков. I участок (от $E_{\text{кор}}$ до $E \approx -0.2$ В) соответствует области активного растворения, характеризующейся быстрым увеличением плотности тока с ростом потенциала; в растворе с концентрацией 0.05 М NaF регистрируется слабое изменение тока. На поверхности электрода в этой области наблюдается слабое выделение газа; интенсивность образования газа уменьшается с ростом потенциала и снижением концентрации NaF. Согласно [19] кремний в кислых средах окисляется с образованием диоксида кремния, который подвержен растворению в присутствии HF; авторы [20, 21] отмечают, при окислении кремния в фторидсодержащих средах в области небольших анодных поляризаций на его поверхности может наблюдаться образование водорода. Марганец в кислых средах неустойчив, способен самопроизвольно растворяться с выделением водорода [22, 23]; наряду с химическим растворением происходит электрохимическое окисление марганца с образованием ионов Mn^{2+} . Превращения кремния и марганца на этом участке поляризационной кривой можно описать уравнениями:



На поверхности MnSi в растворе 0.5 М H_2SO_4 без добавления NaF при невысоких анодных потенциалах выделение газа не наблюдалось; марганец в составе силицида в бесфторидном электролите более устойчив за счет образования поверхностной пленки диоксида кремния [16, 17]. Добавление фторида натрия вызывает ослабление пассивирующего действия диоксида кремния и, таким образом, приводит к активации процессов растворения марганца и кремния в составе силицида, которые, по-видимому, сопровождаются выделением водорода.

II участок (от -0.2 В до 0.9 В) характеризуется дальнейшим увеличением плотности тока растворения силицида, однако, отмечается снижение скорости повышения i с ростом E (происходит изменение наклона поляризационной кри-

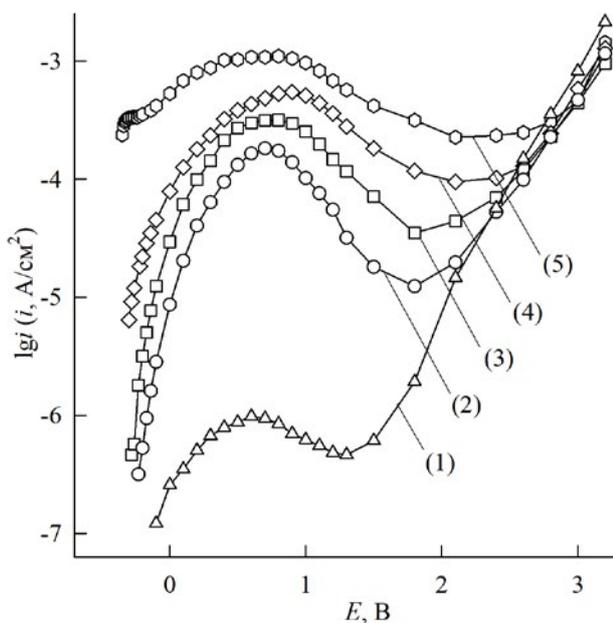
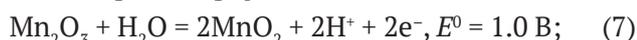
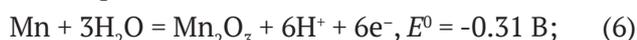
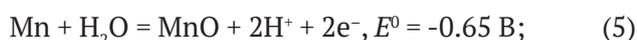


Рис. 1. Анодные потенциостатические кривые MnSi-электрода в растворах 0.5 М H_2SO_4 (1) и 0.5 М H_2SO_4 + (x) М NaF, где x = 0.0025 (2); 0.005 (3); 0.01 (4), 0.05 (5)

вой); с увеличением концентрации NaF диапазон регистрации анодного пика заметно расширяется. III участок (от 0.9 В до 2.0 В) характеризуется постепенным снижением плотности тока, заканчивающимся узкой областью пассивации. IV участок (от 2.0 до 3.2 В) характеризует область перепассивации; на данном участке поляризационных кривых при $E > 2.6$ В на поверхности электрода образуются мелкие пузырьки газа (кислорода), приэлектродное пространство окрашивается в малиновый цвет. По сравнению с бесфторидным раствором выделение кислорода отмечается при более высоких значениях потенциала (в бесфторидной среде при $E \geq 2.2$ В).

Перегибы на поляризационных кривых Mn-Si-электрода в фторидсодержащем электролите, вероятно, связаны с образованием оксидов марганца:



Растворимость оксида марганца (II) в кислых средах достаточно велика, и он не способен вызвать глубокую пассивацию электрода [24]. Согласно [22] пассивация марганца возможна за счет образования на его поверхности оксидов Mn_2O_3 и MnO_2 . Однако оксид марганца (III)

в кислой среде неустойчив и диспропорционирует с образованием соединений марганца (II) и (IV); диоксид марганца более устойчив в кислотах и его образование может вызвать пассивацию электрода. Окисление диоксида марганца с образованием перманганат-ионов приводит к удалению его с поверхности электрода [23]:



Результаты микроскопического исследования поверхности моносилцида марганца до и после электрохимических испытаний представлены на рис. 2. Анодная поляризация Mn-Si-электрода в растворе 0.5 М H_2SO_4 вызывает частичное растравливание электродной поверхности (рис. 2б); добавление фторид-ионов в раствор (рис. 2в) приводит к образованию более развитого рельефа поверхности, наблюдаются хорошо выраженные выпуклые области.

Элементный анализ поверхности силицида (табл. 1) показал, что в бесфторидном растворе происходит обеднение поверхностного слоя электрода марганцем, отмечается увеличение содержания кислорода (по сравнению с исходным образцом). Последнее, вероятно, обусловлено селективным растворением марганца из поверхностного слоя силицида при невысоких анодных поляризациях и окислением кремния до малорастворимого в кислых средах диоксида кремния. В фторидсодержащем электролите в

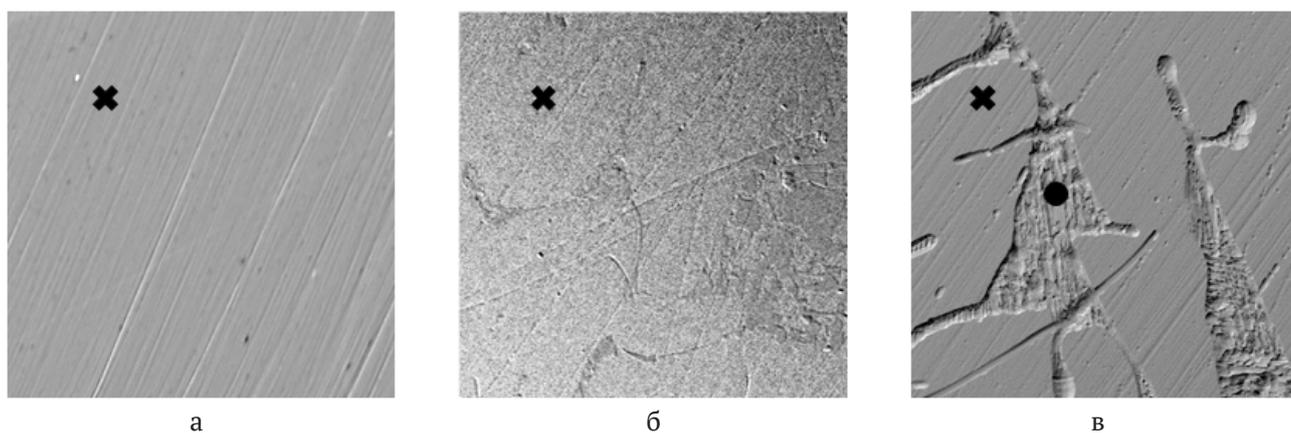


Рис. 2. Микрофотографии поверхности MnSi ($\times 400$) до (а) и после травления в 0.5 М H_2SO_4 (б) и 0.5 М $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.05$ М NaF (в) при $E = 3.2$ В

Таблица 1. Элементный анализ поверхности MnSi-электрода в точке (рис. 2)

Элементы		Mn, ат.%	Si, ат.%	O, ат.%
Исходный образец		46.5±2.3	49.6±2.5	3.9±0.2
Образец после поляризации от $E_{кор}$ до $E = 3.2$ В при $v = 0.1$ мВ/с	в 0.5 М H_2SO_4	21.2±0.6	58.4±2.9	20.6±0.6
	в 0.5 М $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.05$ М NaF (×)	45.9±2.3	49.3±2.5	4.8±0.2
	в 0.5 М $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.05$ М NaF (●)	28.5±1.4	31.3±1.6	40.2±2.0

области выпуклых участков регистрируется повышенное содержание кислорода; отношение количества марганца и кремния соответствует отношению элементов в оксидах MnO_2 и SiO_2 . За пределами выпуклой области состав поверхности силицида слабо отличается от состава исходного образца.

Подобные закономерности указывают на образование оксидов на поверхности $MnSi$ при его анодной поляризации до 3.2 В. В бесфторидной среде образуется пленка, состоящая преимущественно из диоксида кремния; в присутствии фторида натрия образуются оксиды марганца и кремния (вероятно, MnO_2 и SiO_2), которые частично переходят в раствор при взаимодействии с компонентами электролита.

Степень влияния концентрации фторид-ионов на скорость анодных процессов на силициде представлена на рис. 3. Можно заметить, что зависимость порядка реакции $n_{NaF} = \partial \lg i / \partial \lg C_{NaF}$ анодного растворения моносилицида марганца по ионам F^- является зеркальным отражением анодной кривой с наименьшей из исследованных концентраций фторида натрия, равной 0.0025 М. При невысоких концентрациях фторид-ионов содержание диоксида кремния на поверхности силицида еще велико, и скорость процесса окисления, по-видимому, лимитируется скоростью растворения диоксида кремния

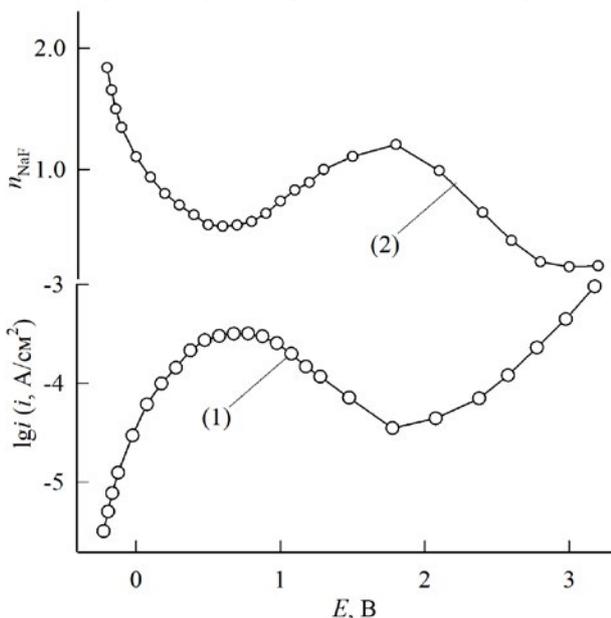


Рис. 3. Графики зависимостей электрохимических величин от потенциала $MnSi$ -электрода: (1) Анодная потенциостатическая кривая в 0.5 М H_2SO_4 + 0.0025 М NaF ; (2) Зависимость n_{NaF} от потенциала в растворах 0.5 М H_2SO_4 + (0.0025–0.05) М NaF

при взаимодействии с HF (образуется при введении NaF в кислую среду). Толщина пленки при каждом значении потенциала определяется последовательным протеканием процессов электрохимического окисления кремния и химического растворения диоксида кремния до достижения стационарного состояния.

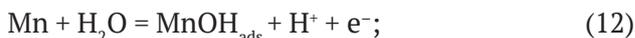
В литературе [18] представлено два пути растворения диоксида кремния в зависимости от количества кремния в образцах. При высоком содержании кремния в силицидах атомы кремния не изолированы друг от друга, что может приводить к образованию силоксановых групп $\equiv Si-O-Si \equiv$, в связи с этим травление будет протекать по уравнению (10), и следует ожидать второй порядок реакции по HF :



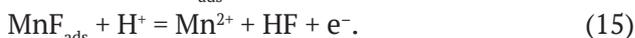
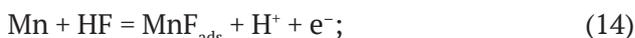
При невысоком содержании кремния могут образовываться изолированные силанольные группы $Si-OH$, лимитирующей стадией их растворения будет являться реакция 11, согласно которой порядок реакции по HF равен единице:



В результате растворения диоксида кремния происходит активация процессов, связанных с ионизацией марганца. Электрохимическое растворение марганца в кислых средах может быть представлено в виде стадий [25]:



При содержании в растворе фтороводородной кислоты в процессе ионизации марганца могут принимать участие молекулы HF , например, в соответствии со схемой:



В связи с тем, что растворение диоксида кремния характеризуется первым (реакция 11) или вторым порядком (реакция 10) по HF , а растворение марганца имеет первый порядок (реакция 14), можно сделать заключение, что в области первого анодного участка процесс растворения $MnSi$ -электрода будет преимущественно определяться растворением диоксида кремния. Значения порядка реакции в этой области постепенно уменьшаются от 1.8 до 1.1 (рис. 3), что, по-видимому, указывает на смешанный характер связей на поверхности силицида; присутствуют как силанольные, так и силоксановые группы.

С ростом поляризации значения порядка реакции уменьшаются до ~ 0.5 ; согласно рис. 3 минимум порядка реакции соответствует максимуму на анодных кривых ($E \approx 1.0$ В). В работах [22–24, 26] описывается аномальное растворение марганца в кислых бесфторидных средах, в то время как в составе силицида марганец более устойчив [16, 17]. Добавление фторида натрия, по-видимому, приводит к активации анодного растворения марганца из силицида. В результате регистрируемый ток преимущественно соответствует процессам окисления и растворения марганца (реакции 3, 4 и 5), которые слабо зависят от наличия HF в составе электролита. Последнее обуславливает низкие значения n_{NaF} .

При $E > 0.9$ В порядок реакции начинает постепенно увеличиваться и достигает пика при потенциалах области пассивации на поляризационных кривых. По-видимому, это связано с накоплением на поверхности электрода пассивирующих продуктов анодного окисления марганца и кремния (оксидов Mn_2O_3 , MnO_2 и SiO_2), растворение которых протекает с участием молекул HF. В работах [27, 28] предложена схема процесса растворения оксидов никеля (II) и железа (III) в кислом фторидсодержащем электролите; для оксида марганца (IV) в соответствии с [28] можно написать:

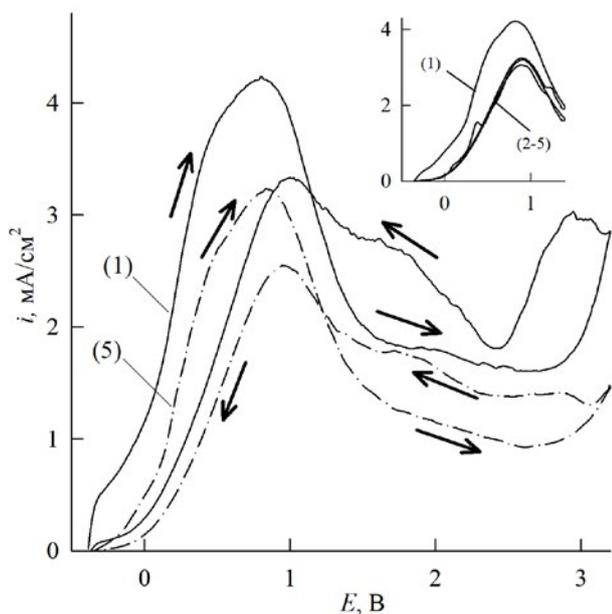
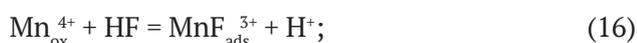
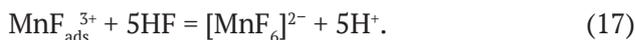


Рис. 4. Циклические вольтамперные кривые MnSi-электрода в растворе $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.05 \text{ M NaF}$. Номер – цикл поляризации. В верхнем правом углу – 5 циклов поляризации при потенциале реверса $E_{\text{реверс}} = 1.4$ В



В области перепассивации порядок реакции стремится к нулю.

На протекание нескольких процессов окисления и растворения MnSi-электрода в фторидсодержащем электролите указывает ход ЦВА-кривых (рис. 4.). В первом цикле поляризации на ЦВА-кривой в области потенциалов от $E_{\text{кор}}$ до $E = 3.2$ В регистрируется три анодных пика в прямом и обратном направлении. С увеличением номера цикла поляризации наблюдается небольшое снижение значений плотности тока растворения. При постепенном уменьшении потенциала реверса сначала до 2.2 В (до области перепассивации), затем до 1.4 В (до начала области пассивации) ход ЦВА-кривых в прямом и обратном направлении остается неизменным. Более заметное уменьшение токов растворения силицида марганца с ростом цикла поляризации при потенциале реверса 3.2 В по сравнению с $E_{\text{реверс}}$ до 1.4 и 2.2 В указывает на накопление на поверхности силицида пассивирующих продуктов анодного окисления, которые не полностью удаляются в присутствии фторида и вызывают частичную пассивацию электрода.

На рис. 5 представлена зависимость дифференциальной емкости MnSi-электрода от потенциала в полулогарифмических координатах. Значения дифференциальной емкости расчи-

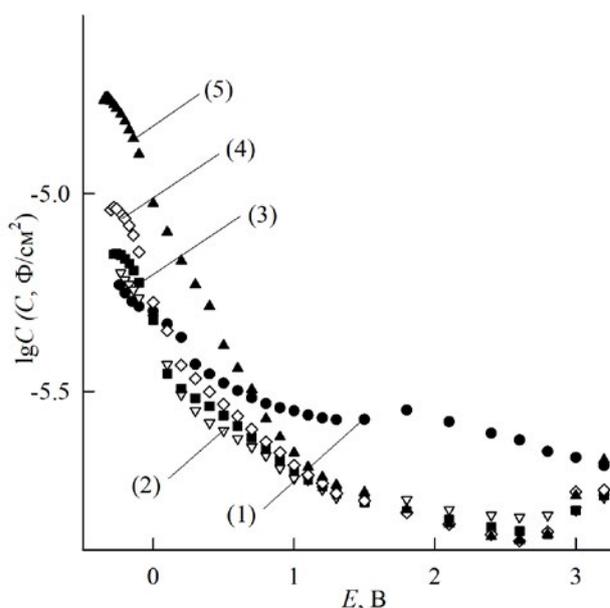


Рис. 5. Зависимость логарифма дифференциальной емкости от потенциала MnSi-электрода в растворах $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (1) и $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + (x) \text{ M NaF}$, где $x = 0.0025$ (2); 0.005 (3); 0.01 (4), 0.05 (5)

тывали по соотношению $C = -1/(\omega Z''')$, где ω – круговая частота переменного тока, Z''' – мнимая составляющая импеданса при частоте 10 кГц. Максимальные значения дифференциальной емкости наблюдаются при потенциалах, близких к $E_{кор}$, и составляют ~ 16.5 мкФ/см² в растворе, содержащем 0.05 М NaF. При постепенном увеличении потенциала дифференциальная емкость резко уменьшается, падение тем сильнее, чем выше концентрация фторид-ионов в растворе. При потенциалах выше 1.0 В значения дифференциальной емкости не зависят от концентрации фторид-ионов. Как и на поляризационных кривых (рис. 1) на C, E -зависимостях можно выделить четыре линейных участка, изменение наклона которых указывает на изменение состояния поверхности. Постепенное уменьшение значений дифференциальной емкости с 16.5 до 2 мкФ/см² может указывать на образование на поверхности силицида соединений, характеризующихся низкой проводимостью (удельное сопротивление $\rho(\text{SiO}_2) \approx (10^{12} - 10^{16})$ Ом·см [21]; $\rho(\text{Mn}_2\text{O}_3) \approx 10^5$ Ом·см; $\rho(\text{MnO}_2) \approx (10^{-1} - 10^2)$ Ом·см [29]); согласно реакциям 10, 11 следует ожидать образования большого числа связей Si-F. Авторы [30, 31] отмечают, что поляризуемость связи Si-F меньше, чем связи Si-OH.

Спектры импеданса MnSi-электрода в растворах серной кислоты с добавлением фторида натрия имеют более сложный вид, чем в бесфторидном растворе [16]. Вид спектров импеданса изменяется с ходом поляризационной кривой и варьированием концентрации фторид-ионов (рис. 6), что указывает на разнообразие процессов растворения и пассивации силицида.

При потенциалах I анодного участка в растворах с малой концентрацией NaF (≤ 0.01 М) на комплексной Z -плоскости регистрируются емкостные полуокружности с центром в области $Z'' > 0$; система характеризуется высокими значениями модуля импеданса $|Z|$ (~ 90 кОм·см²), с ростом поляризации отмечается увеличение $|Z|$. Подобные закономерности также наблюдались для MnSi в бесфторидном растворе серной кислоты ($|Z| \approx 250$ кОм·см²), в котором поведение силицида определяется барьерной пленкой диоксида кремния [16]. По-видимому, при невысоком содержании фторид-ионов пассивирующее действие диоксида кремния сохраняется, однако отмечается ослабление барьерных свойств оксидной пленки. При концентрации NaF, равной 0.05 М, на спектрах импеданса в области низких частот (НЧ) появляется дополнительная емкост-

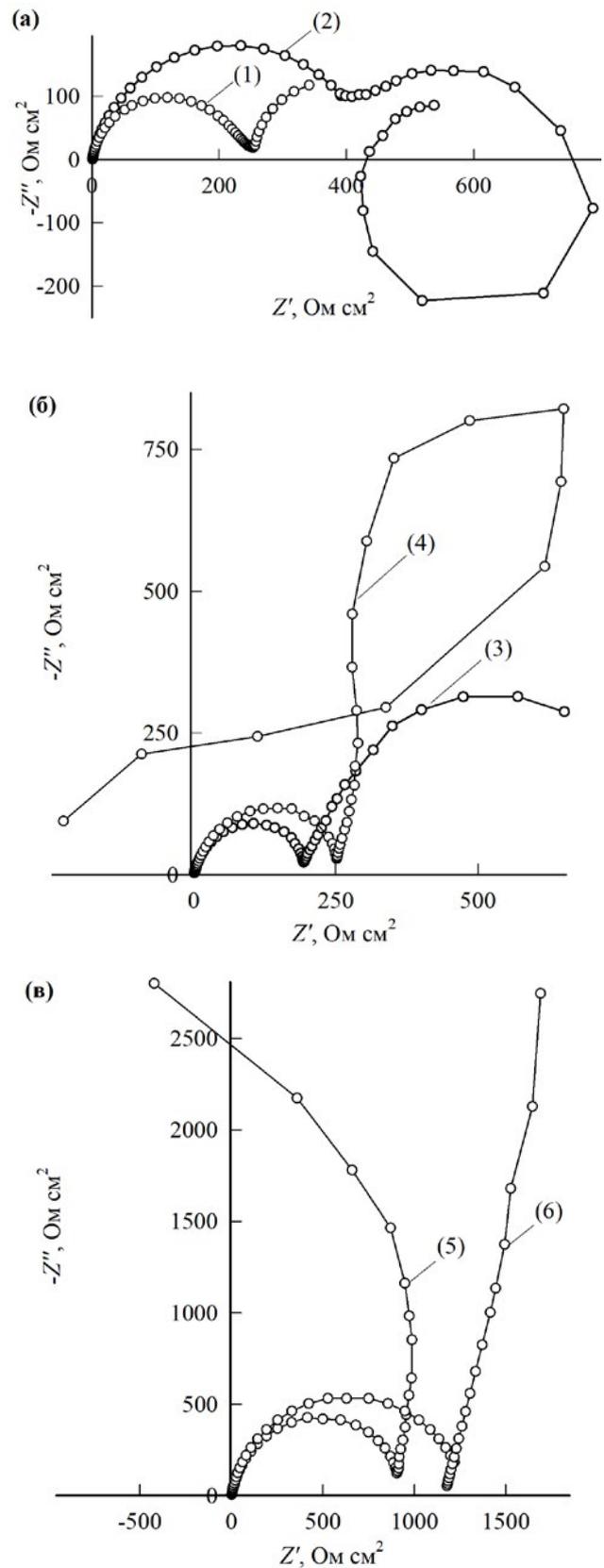


Рис. 6. Спектры импеданса MnSi-электрода в растворе 0.5 М H₂SO₄ + 0.05 М NaF при E, В: -0.32 (1); 0 (2); 0.9 (3); 1.1 (4); 1.8 (5); 2.6 (6)

ная полуокружность (рис. 6а), свидетельствующая о стадийном характере процессов окисления составляющих силицида марганца, сопровождающихся адсорбцией промежуточных соединений на электродной поверхности (реакции 10–15). Вид спектров импеданса подтверждает предположения, сделанные на основании постоянно токовых измерений и расчетов порядка реакции n_{NaF} .

Спектры импеданса в области потенциалов II анодного участка (рис. 6а, $E = 0 \text{ V}$) содержат несколько полуокружностей: не менее двух емкостных полуокружностей в области высоких частот (ВЧ), одну индуктивную полуокружность и одну емкостную дугу в области НЧ. С ростом потенциала диаметр НЧ-полуокружностей уменьшается, при определенных потенциалах регистрируется несколько петель. Усложнение вида графиков импеданса по сравнению с графиками на I участке свидетельствует о присутствии на поверхности силицида в данной области потенциалов нескольких видов интермедиатов, образующихся при ионизации марганца и кремния (реакции 10–12, 14); вероятно, дополнительно регистрируются интермедиаты, образующиеся при растворении оксида марганца (II) в присутствии фторид-ионов.

При приближении к максимуму анодной поляризационной кривой (при E от 0.5 до 0.8 В) отмечается увеличение диаметра второй емкостной полуокружности. Вблизи максимума $E \approx 0.9 \text{ В}$ этот участок спектров импеданса имеет вид практически вертикальной прямой, в НЧ-области дополнительно регистрируется искаженная емкостная полуокружность (рис. 6б). В конце III анодного участка (при $E = 1.8 \text{ В}$) спектры импеданса содержат ВЧ-емкостную полуокружность и НЧ-полуокружность, которая при $\omega \rightarrow 0$ регистрируется в области отрицательных Z' . При дальнейшем повышении потенциала диаметр НЧ-полуокружности увеличивается заметно быстрее, чем диаметр ВЧ-полуокружности (рис. 6в). Подобный вид спектров импеданса указывает на протекание пассивационных процессов (реакции 1, 5–8), что коррелирует с областью отрицательного наклона di/dE на анодных поляризационных кривых при этих E (рис. 1).

В области потенциалов выделения кислорода спектры импеданса силицида марганца в фторидсодержащем электролите имеют такой же вид, как и в бесфторидном растворе и представляют собой две хорошо разделенные емкостные полуокружности; при максимальной поля-

ризации ($E = 3.2 \text{ В}$) к ним добавляется индуктивная НЧ-дуга. Последнее свидетельствует о разрушении оксидной пленки на поверхности Mn-Si-электрода в бесфторидном растворе и удалении оксидов марганца и кремния (MnO_2 и SiO_2) в фторидсодержащем электролите, что делает возможным выделение кислорода.

4. Заключение

Исследование анодного поведения MnSi-электрода в растворах 0.5 М H_2SO_4 + (0.0025 – 0.05) М NaF указывает на сильное влияние фторид-ионов на процессы анодного растворения и пассивации силицида. Поверхностная пленка диоксида кремния, устойчивая в кислоте, при добавлении фторид-ионов подвергается растворению. В результате происходит активация процесса анодного растворения моносилцида марганца. Установлено, что при невысоких анодных поляризациях (от $E_{\text{кор}}$ до $E \approx -0.2 \text{ В}$) влияние диоксида кремния сохраняется, скорость его растворения определяет анодную стойкость силицида. В диапазоне потенциалов (от -0.2 В до 0.9 В) существенный вклад в кинетику анодных процессов вносят реакции ионизации и окисления марганца (до Mn^{2+} , MnO). Пассивация моносилцида марганца наблюдается при потенциалах (от 0.9 В до 2.0 В) и связана с образованием оксидов марганца и кремния (Mn_2O_3 , MnO_2 и SiO_2). В области перепассивации (от 2.0 до 3.2 В) регистрируются процессы выделения кислорода и дальнейшего окисления марганца (до MnO_4^-).

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Aoun A., Darwiche F., Hayek S. A., Doumit J. The fluoride debate: the pros and cons of fluoridation. *Preventive Nutrition and Food Science*. 2018;23(3): 171–180. <https://doi.org/10.3746/pnf.2018.23.3.171>
2. Genuino H. C., Opembe N. N., Njagi E. C., McClain S., Suib S. L. A review of hydrofluoric acid and its use in the car wash industry. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2012; 18(5): 1529–1539. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.03.001>

3. Bordzilowski J., Darowicki K. Anti-corrosion protection of chimneys and flue gas ducts. *Anti-Corrosion Methods and Materials*. 1998;45(6): 388–396. <https://doi.org/10.1108/00035599810236243>
4. Palazzo A. Fluoride corrosivity on mild steel in cooling systems. *Materials Performance*. 2017;56: 44–48. Режим доступа: <https://www.materialsperformance.com/articles/material-selection-design/2017/07/fluoride-corrosivity-on-mild-steel-in-cooling-systems>
5. Дьяченко А. Н., Крайденко Р. И., Курченко Е. И. Коррозионная стойкость металлов и сплавов в системе фторсолей. *Вестник ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение*. 2017;19(4): 75–89. <https://doi.org/10.15593/2224-9877/2017.4.05>
6. Dai H., Shi S., Yang L., Guo C., Chen X. Recent progress on the corrosion behavior of metallic materials in HF solution. *Corrosion Reviews*. 2021;39(4): 313–337. <https://doi.org/10.1515/corrrev-2020-0101>
7. Luo Z., Zuo J., Jiang H., ... Wei W. Inhibition effect of fluoride ion on corrosion of 304 stainless steel in occluded cell corrosion stage in the presence of chloride ion. *Metals*. 2021;11(350): 1–16. <https://doi.org/10.3390/met11020350>
8. Guo S., Zhang J., Wu W., Zhou W. Corrosion in the molten fluoride and chloride salts and materials development for nuclear applications. *Progress in Materials Science*. 2018;97: 448–487. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.05.003>
9. Никитина Е. В., Карфидов Э. А., Зайков Ю. П. Коррозия перспективных металлических материалов во фторидных расплавах для жидкосольевых реакторов. *Расплавы*. 2021;1: 21–45. <https://doi.org/10.31857/S0235010621010072>
10. Kerroum Y., Guenbour A., Bellaouchou A., Id-rissi H., García-Antón J., Zarrouk A. Chemical and physical effects of fluoride on the corrosion of austenitic stainless steel in polluted phosphoric acid. *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*. 2019;5(3): 68. <https://doi.org/10.1007/s40735-019-0261-5>
11. Ульянин Е. А., Свистунова Т. В., Левин Ф. Л. *Высоколегированные коррозионностойкие сплавы*. М.: Металлургия; 1987. 88 с.
12. Толманов Н. Д., Чернова Г. П. *Коррозия и коррозионностойкие сплавы*. М.: Металлургия; 1973. 231 с.
13. Мысик В. Ф., Жданов А. В., Павлов В. А. *Металлургия ферросплавов: технологические расчеты: учебное пособие*. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та; 2018. 536 с. Режим доступа: <https://elar.urfu.ru/handle/10995/64931>
14. Мазничевский А. Н., Гойхенберг Ю. Н., Сприкут Р. В. Влияние кремния и микролегирующих элементов на коррозионную стойкость аустенитной стали. *Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия»*. 2019;19(2): 14–24. <https://doi.org/10.14529/met190202>
15. Handayani D., Okhuysen V., Wagner N. Machinability of high Mn steel using tool life criteria. *International Journal of Metalcasting*. 2023;17(3): 1–8. <https://doi.org/10.1007/s40962-023-01044-3>
16. Русских М. А., Полковников И. С., Пантелева В. В., Шеин А. Б. Пассивация MnSi-электрода в серноокислых средах. *Вестник Пермского университета. Химия*. 2020;10(2): 50–59. <https://doi.org/10.17072/2223-1838-2020-2-221-232>
17. Полковников И. С., Пантелева В. В., Шеин А. Б. Анодное растворение и пассивация Mn₅Si₃-электрода в кислых и щелочных средах. *Вестник Пермского университета. Химия*. 2019;9(3): 250–265. <https://doi.org/10.17072/2223-1838-2019-3-250-265>
18. Knotter D. M. Etching mechanism of vitreous silicon dioxide in HF-based solutions. *Journal of the American Chemical Society*. 2000;122(18): 4345–4351. <https://doi.org/10.1021/ja993803z>
19. Lehmann V. *Electrochemistry of silicon: instrumentation, science. Materials and applications*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH; 2002. 273 p. <https://doi.org/10.1002/3527600272>
20. Memming R., Schwandt G. Anodic dissolution of silicon in hydrofluoric acid solutions. *Surface Science*. 1966;4: 109–124. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(66\)90071-9](https://doi.org/10.1016/0039-6028(66)90071-9)
21. Zhang X. G. *Electrochemistry of silicon and its oxide*. New York: Kluwer Academic/ Plenum Publ.; 2001. 510 p.
22. Агладзе Р. И. *Электрохимия марганца*. Тбилиси: Изд-во АН ГССР; 1957. 518 с.
23. Kemmitt R. D. W., Peacock R. D. *The chemistry of manganese, technetium and rhenium*. Pergamon; 1973. 876 p. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-018870-6.50005-6>
24. Колотыркин Я. М., Агладзе Т. Р. О химическом растворении марганца. *Защита металлов*. 1968;4(6): 721–724.
25. Burstein G. T., Wright G. A., The anodic dissolution of nickel. I. Perchlorate and fluoride electrolytes. *Electrochimica Acta*. 1975;20: 95–99. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(75\)85049-3](https://doi.org/10.1016/0013-4686(75)85049-3)
26. Toro N., Saldaña M., Gálvez E., ... Hernández P. C. Optimization of parameters for the dissolution of Mn from manganese nodules with the use of tailings in an acid medium. *Minerals*. 2019;9(7): 387–398. <https://doi.org/10.3390/min9070387>
27. Löchel B., Strehblow H.-H., Sakashita M. Breakdown of passivity of nickel by fluoride. *Journal of The Electrochemical Society*. 1984;131(3): 522–529. <https://doi.org/10.1149/1.2115620>
28. Löchel B., Strehblow H.-H. Breakdown of passivity of iron by fluoride. *Electrochimica Acta*. 1983;28(4): 565–571. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(83\)85043-9](https://doi.org/10.1016/0013-4686(83)85043-9)

29. Лазарев В. Б., Красов В. Г., Шаплыгин И. С. *Электропроводность окисных систем и пленочных структур*. М.: Наука; 1978. 168 с.

30. Baklanov M., Green M., Maex K. *Dielectric films for advanced microelectronics*. John Wiley & Sons; 2007. 512 p. <https://doi.org/10.1002/9780470017944>

31. Seshan K., Schepis D. *Handbook of thin film deposition*. Norwich, New York, U.S.A.: William Andrew Publ.; 2018. 470 p. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-812311-9.00030-x>

Информация об авторах

Полковников Игорь Сергеевич, аспирант кафедры физической химии, Пермский государственный национальный исследовательский университет (Пермь, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-4381-6467>
igorpokovnikov@mail.ru

Пантелеева Виктория Вячеславовна, к. х. н., доцент кафедры физической химии, Пермский государственный национальный исследовательский университет (Пермь, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-1506-6665>
vikpant@mail.ru

Шеин Анатолий Борисович, д. х. н., профессор кафедры физической химии, Пермский государственный национальный исследовательский университет (Пермь, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-2102-0436>
ashein@psu.ru

Поступила в редакцию 06.06.2023; одобрена после рецензирования 24.11.2023; принята к публикации 15.12.2023; опубликована онлайн 25.06.2024.