

УДК 541.138.2

## АНОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ НА $Mn_5Si_3$ -ЭЛЕКТРОДЕ В КИСЛЫХ СРЕДАХ

© 2016 Т. Г. Окунева, В. В. Пантелеева, А. Б. Шеин

Пермский государственный национальный исследовательский университет, ул. Букирева, 15,  
614990, Пермь, Россия  
e-mail: ashein@psu.ru

Поступила в редакцию 21.06.2016 г.

**Аннотация.** Установлены кинетические закономерности анодного поведения силицида марганца ( $Mn_5Si_3$ ) в растворах 0.5 М  $H_2SO_4$ , 0.05 М  $H_2SO_4 + 0.45 Na_2SO_4$ , 1.0 М  $HCl$ , 0.1 М  $HCl + 0.9 M NaCl$  в области потенциалов от  $-0.25$  до 2.0 В (ст. в. э.). Сделан вывод, что в процессе анодного окисления на поверхности силицида формируется оксидная пленка, близкая по составу к  $SiO_2$ . Рассчитаны толщина оксидной пленки и ее удельное сопротивление в зависимости от потенциала.

**Ключевые слова:** силицид марганца  $Mn_5Si_3$ , анодное окисление, пассивация, серноокислый электролит, солянокислый электролит.

### ВВЕДЕНИЕ

Марганец — один из основных металлов, используемых для раскисления, десульфурации и легирования сталей: на эти цели расходуется более 90 % производимого Mn. Марганец также находит применение для производства безжелезных сплавов с медью, никелем, алюминием, магнием и другими металлами. Введение Mn в сплавы придает им прочность, твердость, улучшает их способность к закаливанию, повышает коррозионную стойкость. Покрывают из марганца на металлах обеспечивают их антикоррозионную защиту [1, 2].

Сплавы марганца с кремнием благодаря важным техническим свойствам (жаро-, износо- и коррозионной стойкости, повышенной тепло- и электропроводности, тугоплавкости, твердости) находят широкое применение в металлургии, химии, машиностроении, используются в производстве рельсовой и конструкционной стали (преимущественно в виде силикомарганца), являются продуктом при производстве рафинированных сортов ферромарганца [3, 4].

Ценные физико-химические свойства сплавов Mn-Si [3, 4], их широкое использование в практике противокоррозионной защиты [5], особые электрохимические характеристики [5] обуславливают интерес к этим сплавам. Кроме того, понимание кинетических закономерностей электрохимическо-

го поведения системы Mn-Si важно для дальнейшего изучения более сложных систем, например, системы Fe-Mn-Si.

Цель работы — установление кинетических закономерностей анодного поведения  $Mn_5Si_3$ -электрода в серноокислом и солянокислом растворах, выяснение механизмов растворения и пассивации силицида, определение роли марганца и кремния в кинетике анодных процессов.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Материалом для исследования служил силицид марганца  $Mn_5Si_3$ , который был получен методом Чохральского в печи для промышленного выращивания монокристаллов ОКБ-8093 («Редмет-8»).

Электрохимические измерения проведены при температуре 25 °С в условиях естественной аэрации в неперемешиваемых растворах 0.5 М  $H_2SO_4$ ; 0.05 М  $H_2SO_4 + 0.45 M Na_2SO_4$ ; 1.0 М  $HCl$  и 0.1 М  $HCl + 0.9 M NaCl$ . Для приготовления растворов использовали деионизованную воду (удельное сопротивление воды — 18.2 МОм·см, содержание органического углерода — 4 мкг/л), полученную с помощью системы очистки воды Milli-Q фирмы Millipore (Франция), и реактивы  $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $NaCl$  марки «х. ч.». Измерения проведены с помощью потенциостата-гальваностата с встроенным частотным анализатором Solartron 1280С

фирмы Solartron Analytical (Великобритания) в электрохимической ячейке ЯСЭ-2 с разделенными пористой стеклянной диафрагмой катодным и анодным отделениями. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод, в качестве вспомогательного электрода — платиновый электрод. Все потенциалы в работе приведены относительно стандартного водородного электрода.

Перед проведением измерений рабочую поверхность электрода шлифовали абразивными бумагами с последовательным уменьшением размера зерна, обезжиривали этиловым спиртом, ополаскивали рабочим раствором. После погружения в раствор электрод подвергали катодной поляризации при плотности тока  $0.5 \text{ mA/cm}^2$  в течение 10 мин, затем выдерживали при потенциале разомкнутой цепи до установления стационарного значения, далее снимали циклические вольтамперные кривые и спектры импеданса. Циклические вольтамперные кривые снимали от  $E$  коррозии в анодную область со скоростью развертки потенциала  $v = 10 \text{ mV/s}$ . Перед измерением спектров импеданса при каждом потенциале проводили потенциостатическую поляризацию электрода до установления практически постоянного значения 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  $f$  ( $\omega/2\pi$ ) — от 20 кГц до 0.02 Гц, амплитуда переменного сигнала (10—20) мВ. В качестве критерия оценки схем на их пригодность для моделирования экспериментальных спектров импеданса использовали параметр  $\chi^2$  (вычисляется в ZView2); эквивалентная схема считалась удовлетворительной при  $\chi^2 < 10^{-3}$  (при использовании весовых коэффициентов, рассчитанных по экспериментальным значениям модуля импеданса).

При электрохимических измерениях и обработке полученных данных использовали программы CorrWare2, ZPlot2, CView2, ZView2 (Scribner Associates, Inc.).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анодные потенциостатические кривые  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ -электрода в растворах  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ;  $0.05 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.45 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ ;  $1.0 \text{ M HCl}$  и  $0.1 \text{ M HCl} + 0.9 \text{ M NaCl}$  (рис. 1) имеют однотипный вид и характеризуются слабо выраженными участками

активного растворения и активно-пассивного перехода, за которыми следуют узкая область пассивного состояния и перепассивации (при  $E > 1.5 \text{ V}$ ). Потенциал коррозии ( $E_{\text{корр}}$ ) силицида в  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  составляет  $(-0.217 \pm 0.005) \text{ V}$ ; в  $0.05 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.45 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$  —  $(-0.300 \pm 0.002) \text{ V}$ ; в  $1.0 \text{ M HCl}$  —  $(-0.212 \pm 0.006) \text{ V}$ ; в  $0.1 \text{ M HCl} + 0.9 \text{ M NaCl}$  —  $(-0.230 \pm 0.003) \text{ V}$ . Во всем исследованном диапазоне потенциалов за исключением области перепассивации уменьшение кислотности среды вызывает снижение скорости растворения  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ . Плотность тока растворения силицида в солянокислом электролите по сравнению с сернокислым электролитом выше.

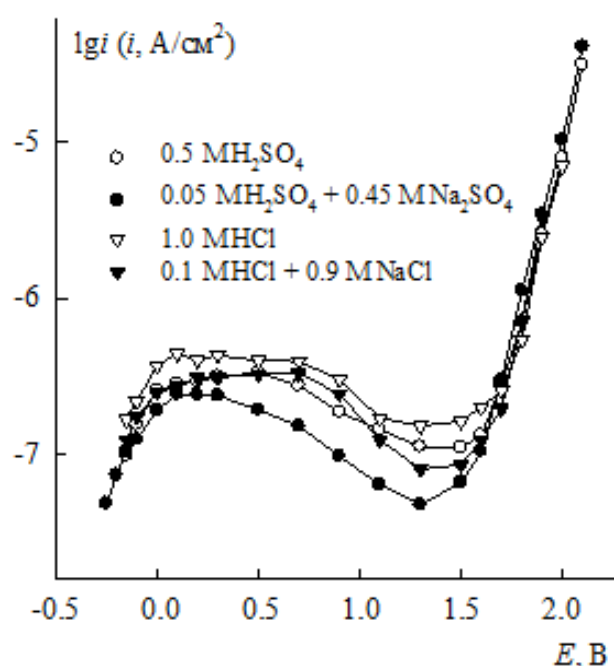


Рис. 1. Анодные потенциостатические кривые  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$

Авторы [5] сообщают, что в кислых сульфатных средах  $\text{Mn}$ -электрод не пассивируется; скорость анодного растворения марганца высока и в широком интервале потенциалов (при  $\Delta E \approx 2.5 \text{ V}$ ) составляет  $\sim 100 \text{ mA/cm}^2$ ; потенциал коррозии  $\text{Mn}$  в  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  равен  $\sim -0.68 \text{ V}$ . Аналогичные результаты получены в работе [6] для кислых фосфатных сред. Анализ диаграммы  $E$ -рН для системы  $\text{Mn-H}_2\text{O}$  [7] также свидетельствует о неустойчивости марганца в кислых средах: при  $E < 1.2 \text{ V}$  металл растворяется с образованием ионов  $\text{Mn}^{2+}$ ; при более высоких потенциалах возможна пассивация марганца за счет образования на его поверхности ряда оксидов, наиболее вероятными из которых являются  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и  $\text{MnO}_2$ ; однако область пассивного со-

стояния Mn-электрода проявляется в достаточно узком диапазоне потенциалов; далее достигается область устойчивого существования ионов  $Mn^{3+}$  и  $MnO_4^-$ . В работе [8] показано, что электрохимическое растворение марганца сопровождается его химическим растворением.

В то же время кремний (вследствие его высокого сродства к кислороду) в окислительных средах всегда покрыт пассивирующей пленкой малорастворимого в кислых бесфторидных электролитах диоксида кремния, образующегося по реакции [9]:



Равновесный потенциал данной реакции согласно термодинамическим расчетам Латимера составляет  $E^0 = -0.86$  В. Однако в растворе устанавливается так называемый стационарный потенциал, величина которого из-за присутствия на поверхности кремния оксидной пленки смещена в положительную сторону относительно равновесного значения и близка к величине  $-0.1$  В [10]. По своим электрическим свойствам оксидная пленка на Si-электроде подобна оксидным слоям на вентильных металлах, что обуславливает низкие значения тока растворения кремния [11].

В соответствии с диаграммой  $E$ -pH для системы Mn-Si- $H_2O$  [12] в кислых средах при контакте сплавов Mn-Si с электролитом происходит селективная ионизация марганца и окисление кремния до  $SiO_2$ ; пассивирующая пленка на этих сплавах при содержании в них кремния более 15 мас.% представляет чистый диоксид кремния.

Электрохимическая и химическая неустойчивость марганца в кислых средах [5—8]; пассивация кремния, обусловленная образованием на его поверхности диэлектрической пленки  $SiO_2$  [9—11]; термодинамические данные о системе Mn-Si- $H_2O$  [12]; смещение стационарного потенциала коррозии  $Mn_3Si_3$ -электрода в область положительных значений относительно равновесных потенциалов окисления Mn- и Si-электродов [9]; близость бестокавого потенциала  $Mn_3Si_3$  к стационарному потенциалу Si в данных условиях и высокая анодная стойкость силицида (рис. 1) указывают на то, что поведение  $Mn_3Si_3$  в исследованных электролитах, по-видимому, определяется преимущественно неметаллическим компонентом сплава — кремнием, который, окисляясь до  $SiO_2$ , проявляет пассивирующие свойства. Роль марганца в анодном окислении силицида, вероятно, сводится к потреблению части количества электричества на реакцию селективной ионизации марганца из поверхност-

ного слоя силицида при невысоких анодных поляризациях ( $E < 0.5$  В) и легированию диоксида кремния оксидами  $MnO$ ,  $Mn_2O_3$  и  $MnO_2$  при более высоких значениях  $E$ .

Заключение о формировании на поверхности  $Mn_3Si_3$ -электрода в исследованных электролитах оксидной пленки, состоящей преимущественно из диоксида кремния, позволяет объяснить более высокие значения токов растворения силицида в растворах  $0.5$  М  $H_2SO_4$  и  $1.0$  М  $HCl$  по сравнению с растворами  $0.05$  М  $H_2SO_4$  +  $0.45$  М  $Na_2SO_4$  и  $0.1$  М  $HCl$  +  $0.9$  М  $NaCl$  соответственно (рис. 1). Последнее, по-видимому, обусловлено меньшей скоростью химического растворения  $SiO_2$  в растворах с меньшей кислотностью. Известно, что скорость химического растворения различных форм диоксида кремния (кварц, аморфный оксид) минимальна при pH ~ (2—3), а при отклонении в обе стороны от этого значения возрастает [11, 13]. Кроме того, если в оксидной пленке кроме  $SiO_2$  присутствуют оксиды марганца, то понижение pH также должно приводить к увеличению скорости химического растворения оксида.

На циклических вольтамперных (ЦВА) кривых  $Mn_3Si_3$ -электрода в растворе  $0.5$  М  $H_2SO_4$  в первом цикле поляризации (независимо от значения потенциала реверса) регистрируется выраженный пик активного растворения, постепенно затухающий при увеличении номера цикла (рис. 2). Следует отметить, что этот пик проявляется в достаточно широкой области потенциалов (при  $E \sim$  от  $-0.15$  до  $1.1$  В) и имеет небольшую задержку в изменении плотности тока с потенциалом при  $E \sim (0.6—0.7)$  В. Данный пик, вероятно, представляет собой наложение двух пиков с характерными потенциалами  $\sim 0.25$  и  $\sim 0.7$  В. Первый анодный пик может быть обусловлен селективной ионизацией марганца из подрешетки в силициде; второй пик — образованием оксида марганца (II). Сообщается [1], что при повышении потенциала Mn-электрода до значений, при которых на  $l_{gi}$ ,  $E$ -кривых отмечается замедление увеличения  $i$  с ростом  $E$ , поверхность металла покрывается, хотя и в небольшой степени, оксидом марганца, образующимся в соответствии с реакцией:  $Mn + H_2O = MnO + 2H^+ + 2e^-$ ; однако вследствие высокой растворимости MnO в кислых средах данный оксид не может вызвать глубокую пассивацию электрода. Вырождение первого пика и смещение второго пика в анодную область во втором и последующих циклах на ЦВА, вероятно, связаны с затуханием процесса селективной ионизации атомов металла из решетки силицида и увеличени-

ем перенапряжения процесса образования оксида марганца вследствие формирования на поверхности электрода пассивирующей пленки  $\text{SiO}_2$ . На обратном ходе кривой при потенциалах  $\sim 1.3$  и  $\sim 0.5$  В (потенциал реверса  $E = 2.0$  В) присутствуют два размытых катодных пика; увеличение номера цикла слабо влияет на амплитуду и положение пиков. Катодный пик, наблюдающийся при  $E \sim 0.45$  В, в первом цикле ЦВА-кривой регистрируется в анодной области. При поляризации  $\text{Mn}_3\text{Si}_3$ -электрода до потенциала, соответствующего началу области перепассивации ( $E \approx 1.6$  В), на обратном ходе вольтамперная кривая расположена в анодной области, а при  $E \sim 1.0$  В переходит в катодную область; катодный пик, отмечающийся при  $E \sim 1.3$  В, не регистрируется. При снижении потенциала реверса до 1.1 В второй катодный пик не наблюдается. В растворе  $0.05 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.45 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$  потенциалы анодных и катодных пиков на ЦВА-кривых силицида смещены в катодную область ( $\Delta E \approx 0.2$  В); анодный пик на реверсивном ходе кривой регистрируется при  $E \sim 0.25$  В и воспроизводится в первом и втором циклах поляризации; амплитуда пика с ростом номера цикла уменьшается. В растворах  $1.0 \text{ M HCl}$  и  $0.1 \text{ M HCl} + 0.9 \text{ M NaCl}$  закономерности анодного поведения  $\text{Mn}_3\text{Si}_3$ -электрода те же, что и в растворе  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ . Однако в солянокислом электролите токи растворения силицида немного выше по сравнению с сернокислым электролитом.

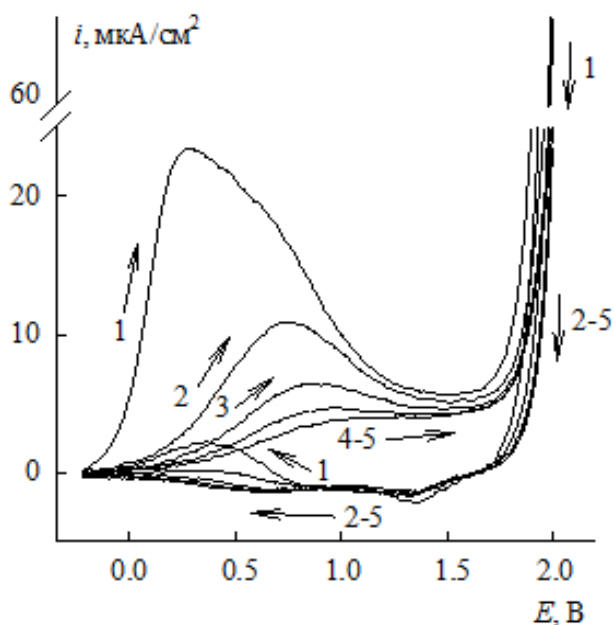


Рис. 2. Циклическая вольтамперная кривая  $\text{Mn}_3\text{Si}_3$  в  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ . Цифры у кривых — номера циклов поляризации

Подобные закономерности электрохимического поведения  $\text{Mn}_3\text{Si}_3$ -электрода при циклировании потенциала свидетельствуют об обратимости процессов, протекающих на его поверхности. Известно, что ЦВА-кривые диоксида марганца в кислых средах на обратном ходе имеют два катодных пика, которые авторы [6, 14] связывают со стадийным процессом восстановления  $\text{Mn(IV)}$  до  $\text{Mn(II)}$ . В то же время катодные пики на ЦВА-кривой кремния не регистрируются [5, 10, 11]. Таким образом, учитывая отсутствие участка повышения плотности тока с потенциалом при  $E > 1.6$  В на вольтамперограммах Si-электрода в кислых средах [5, 10, 11] и образование на поверхности Mn-электрода диоксида марганца при этих  $E$  [6, 14], можно заключить, что катодные пики на обратном ходе ЦВА-кривой  $\text{Mn}_3\text{Si}_3$ -электрода (рис. 2), по-видимому, обусловлены процессами стадийного восстановления продуктов анодного окисления марганца, образующихся при  $E > 1.5$  В (восстановление диоксида марганца). Последнее также подтверждается данными, полученными для силицида при изменении потенциала реверса до значений  $E \sim 1.1$  и  $1.6$  В.

Спектры импеданса  $\text{Mn}_3\text{Si}_3$ -электрода в растворе  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  (рис. 3) во всем исследованном диапазоне потенциалов имеют однотипный вид и состоят из двух перекрывающихся емкостных полуокружностей, которым на графике зависимости фазового угла от логарифма частоты переменного тока  $\varphi\text{-lg}f$  соответствуют два нерезких максимума. В области потенциалов от  $-0.1$  до  $0.3$  В с увеличением поляризации электрода импеданс системы повышается, несмотря на то, что при этих  $E$  на поляризационной кривой силицида отмечается рост  $i$  (рис. 1); положение максимумов на графике  $\varphi\text{-lg}f$  не изменяется. Дальнейшее повышение потенциала вызывает небольшое снижение  $|Z|$ , однако при  $E > 0.7$  В импеданс системы снова возрастает; соответствующие изменения наблюдаются на графике  $\varphi\text{-lg}f$  — с увеличением поляризации электрода отмечается смещение максимума, характеризующегося большей временной константой, в область низких частот; последнее сопровождается снижением фазового угла. При потенциалах от  $1.6$  до  $2.0$  В импеданс  $\text{Mn}_3\text{Si}_3$ -электрода уменьшается с ростом поляризации; НЧ-максимум на графике  $\varphi\text{-lg}f$  постепенно исчезает. Вид спектров импеданса  $\text{Mn}_3\text{Si}_3$  и характер их изменения с потенциалом в растворе  $0.05 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.45 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$  качественно не отличаются от поведения силицида в растворе  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ . Однако имеются некоторые количественные различия: в растворе с меньшей кислот-



ностью соответствующие изменения на графиках импеданса, возникающие с повышением поляризации электрода (рис. 3), регистрируются при более низких  $E$  (смещение в катодную область на  $\sim 0.2$  В); кроме того, в  $0.05 M H_2SO_4 + 0.45 M Na_2SO_4$  импеданс системы до  $E$  перепассивации больше, а в области транспассивного состояния меньше. Спектры импеданса  $Mn_3Si_3$ -электрода в  $1.0 M HCl$  и  $0.1 M HCl +$

$0.9 M NaCl$  имеют те же закономерности с изменением  $E$ , что и в  $0.5 M H_2SO_4$ ; различия заключаются лишь в величине  $|Z|$  (импеданс системы в растворах  $HCl$  меньше, чем в растворах  $H_2SO_4$ ) и в графиках  $\varphi$ - $lgf$ : в солянокислом электролите разделение ВЧ- и НЧ-пиков менее резкое и максимумы перекрываются сильнее, чем в сернокислом электролите.

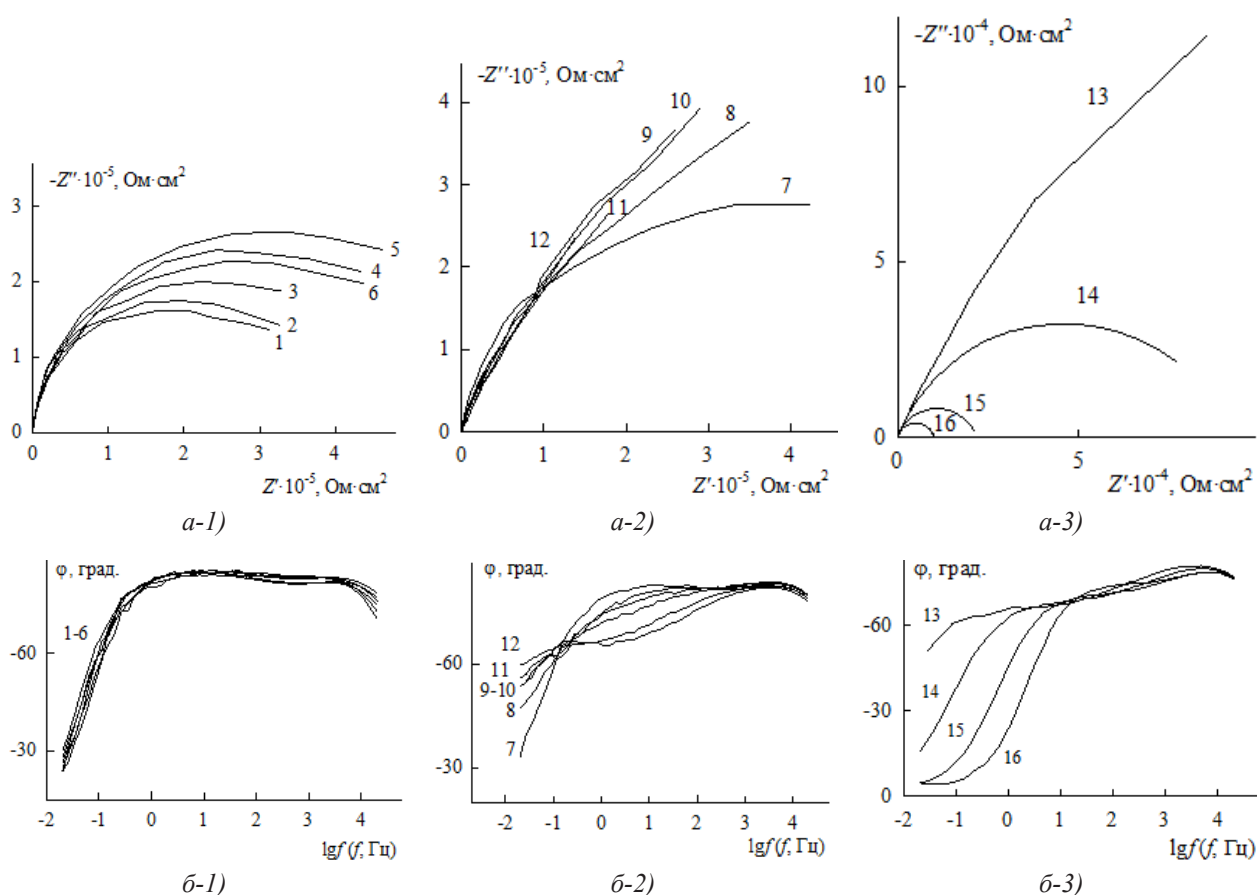


Рис. 3. Графики Найквиста (а) и Боде (б) для  $Mn_3Si_3$  в  $0.5 M H_2SO_4$  при  $E$ , В:

1 —  $-0.10$ ; 2 —  $0$ ; 3 —  $0.10$ ; 4 —  $0.20$ ; 5 —  $0.30$ ; 6 —  $0.50$ ; 7 —  $0.70$ ; 8 —  $0.90$ ; 9 —  $1.10$ ; 10 —  $1.30$ ; 11 —  $1.50$ ; 12 —  $1.60$ ; 13 —  $1.70$ ; 14 —  $1.80$ ; 15 —  $1.90$ ; 16 —  $2.00$

Для моделирования спектров импеданса  $Mn_3Si_3$ -электрода в исследованных средах при потенциалах от  $E_{кор}$  до  $E$  перепассивации включительно использована эквивалентная электрическая схема, состоящая из последовательно соединенных двух  $RC$ -цепочек и сопротивления раствора  $R_s$  (рис. 4) и описывающая поведение электродов, содержащих на поверхности оксидную пленку [15]. В схеме на рис. 4а:  $R_s$  — сопротивление электролита,  $R_1$  и  $C_1$  — сопротивление переноса заряда и емкость двойного электрического слоя на границе оксидная пленка/электролит,  $R_{ox}$  и  $C_{ox}$  — сопротивление ионного транспорта через оксидную пленку

и емкость оксидной пленки. Замена двойнослойной емкости и емкости оксидной пленки элементами постоянной фазы CPE (рис. 4б), учитывающими неоднородность электродной поверхности и оксидной пленки (вследствие гидратации, включения в состав пленки оксидов металла, структурной неоднородности), приводит к более точному описанию экспериментальных данных. Схема на рис. 4б также была использована в работах [16—18] для описания спектров импеданса силицидов металлов триады железа в области анодных потенциалов.

В связи с сильным перекрыванием двух полуокружностей на графиках импеданса (рис. 3) наря-

ду с моделями на рис. 4а, б рассмотрены более простые схемы на рис. 4в, г, соответствующие одной полуокружности и описывающие протекание на поверхности электродов необратимой одностадийной электрохимической реакции.

Применение нелинейного метода наименьших квадратов показало, что во всем изученном диапазоне электродных потенциалов из рассмотренных моделей наиболее точно описывает экспериментальные спектры импеданса эквивалентная схема, представленная на рис. 4б. Значения параметра  $\chi^2$ , вычисленного в ZView2, для этой схемы находятся в интервале  $(1-6) \cdot 10^{-4}$ , что говорит о хорошей корреляции с экспериментальными данными. Для эквивалентных схем на рис. 4а, в, г параметр  $\chi^2$  имеет значительно большие величины, которые составляют  $\sim (10^{-3} - 10^{-2})$ .

С целью установления значимости добавления дополнительных варьируемых параметров в схемы на рис. 4а, в, г при переходе к схеме на рис. 4б, для которой согласно вычисленным значениям  $\chi^2$  наблюдается наилучшее согласие с опытом, использован статистический критерий Фишера ( $F$ -критерий) [19]. Для всех указанных случаев, рассчитанные значения  $F$ -критерия оказались больше его критической величины при уровне значимости 0.05. Последнее подтверждает обоснованность использования для интерпретации импедансных данных эквивалентной схемы на рис. 4б.

В табл. 1 приведены значения параметров эквивалентной электрической схемы (рис. 4б) для  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ -электрода в растворе серной кислоты в зависимости от потенциала.

**Таблица 1.** Значения параметров эквивалентной схемы на рис. 4б для  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  в 0.5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$

$E, \text{В}$	$R_1, \text{Ом} \cdot \text{см}^2$	$Q_1 \cdot 10^4, \text{Ф} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{(p-1)}$	$P_1$	$R_{ox}, \text{кОм} \cdot \text{см}^2$	$Q_{ox} \cdot 10^6, \text{Ф} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{(p-1)}$	$P_{ox}$
-0.1	7.3	3.29	0.797	194	9.11	0.942
0	21.8	1.76	0.793	279	7.65	0.952
0.1	16.5	1.25	0.826	361	7.01	0.947
0.2	25.2	0.95	0.831	549	6.35	0.948
0.3	24.2	0.87	0.837	579	5.88	0.947
0.5	6.9	1.03	0.912	493	5.62	0.941
0.7	9.1	0.45	0.974	483	5.43	0.925
0.9	11.0	0.88	0.922	685	7.80	0.900
1.1	740	0.48	0.943	737	6.27	0.891
1.3	1057	0.09	0.961	710	7.85	0.900
1.5	813	0.09	0.987	703	12.3	0.853
1.6	533	0.13	0.998	563	14.6	0.828
1.7	429	0.09	0.996	370	17.8	0.822
1.8	234	0.16	0.999	84	17.1	0.828
1.9	55.8	0.24	0.984	21	14.6	0.842
2.0	16.7	0.37	0.950	10	9.93	0.872

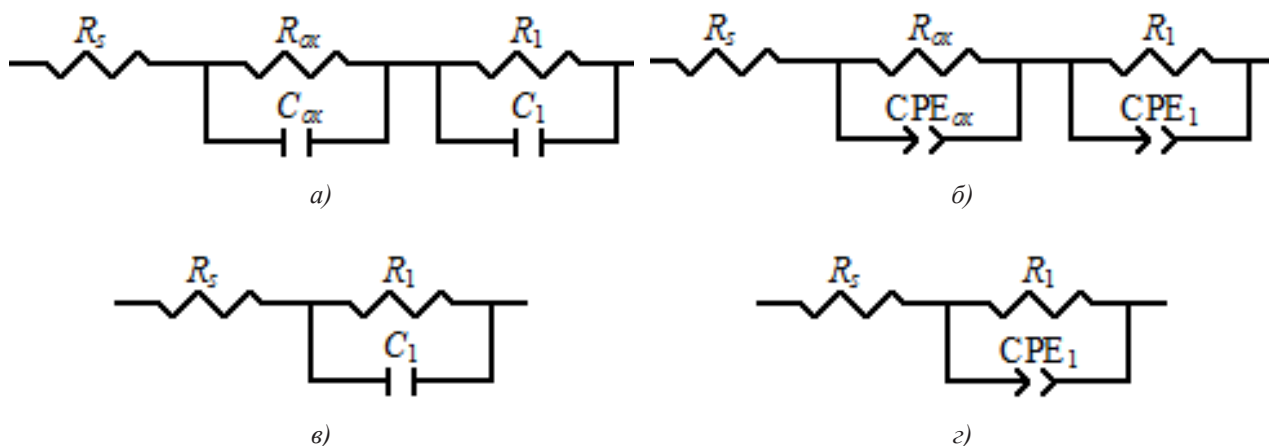


Рис. 4. Эквивалентные электрические схемы для  $Mn_3Si_3$

Сопротивление оксидной пленки  $R_{ox}$  на поверхности  $Mn_3Si_3$ -электрода в растворе 0.5 М  $H_2SO_4$  при повышении потенциала изменяется в соответствии с ходом поляризационной кривой (рис. 1) и достигает максимальных значений примерно в середине пассивной области. Отклонения имеются лишь при небольших анодных поляризациях, при которых отмечается увеличение сопротивления с потенциалом, в то время как анодная кривая в данной области характеризуется ростом  $i$  с  $E$ . Параметры  $Q_{ox}$  и  $p_{ox}$  элемента постоянной фазы  $CPE_{ox}$ , отражающего неоднородность оксидной пленки на поверхности силицида, с повышением потенциала уменьшаются (для  $Q$  при сопоставимых  $p$ ) до начала области перепассивации, далее отмечается небольшой рост этих величин. Сопротивление  $R_1$  характеризуется слабой зависимостью от потенциала, однако следует отметить резкое повышение этой величины при  $E \approx 1.1$  В и последующее ее снижение. Параметр  $Q_1$  до области перепассивации при увеличении поляризации электрода уменьшается, далее возрастает; параметр  $p_1$  изменяется антибатно к величине  $Q_1$ . В растворе 0.05 М  $H_2SO_4$  + 0.45 М  $Na_2SO_4$  по сравнению с раствором 0.5 М  $H_2SO_4$  сопротивления  $R_1$  и  $R_{ox}$  до  $E$  перепассивации имеют более высокие значения, а параметры  $Q_1$  и  $Q_{ox}$  — более низкие; далее эта зависимость меняется на обратную. В растворах 1.0 М  $HCl$  и 0.1 М  $HCl$  + 0.9 М  $NaCl$  рассмотренные величины имеют те же закономерности с изменением потенциала, что и в растворах 0.5 М  $H_2SO_4$  и 0.05 М  $H_2SO_4$  + 0.45 М  $Na_2SO_4$ . Однако следует отметить, что в солянокислом электролите сопротивление  $R_1$  на порядок величины больше, а параметр  $p_1$  немного ниже по сравнению с соответствующими величинами (при  $E = const$ ) в сернокислом электролите.

На рис. 5 представлены графики зависимости плотности тока, постоянных времени и сопротивлений от потенциала  $Mn_3Si_3$ -электрода в растворе 0.5 М  $H_2SO_4$  в полулогарифмических координатах. Постоянные времени  $\tau_i$  при наличии элемента CPE находили по уравнению:

$$\tau_i = (R_i Q_i)^{1/p_i}$$

Расчет  $\tau$  показал, что на спектрах импеданса  $Mn_3Si_3$  (рис. 3) емкостная дуга при высоких частотах характеризует процессы релаксации на границе пассивная пленка/электролит, при низких частотах — процессы релаксации в пассивной пленке. Следовательно, все изменения, описываемые НЧ-полуокружностью на графиках импеданса при варьировании  $E$ , связаны с ростом и структурными изменениями пленки при переходе от одной области потенциалов к другой.

Из графика на рис. 5 следует, что в исследованном диапазоне потенциалов  $lgR_{ox}$ ,  $E$ - и  $lg\tau_{ox}$ ,  $E$ -кривые изменяются почти зеркально по отношению к потенциостатической  $lgi$ ,  $E$ -кривой. Между  $lgR_1$ ,  $E$ -,  $lg\tau_1$ ,  $E$ - и  $lgi$ ,  $E$ -кривыми отмечается более сложная зависимость. При приближении к области перепассивации на рассматриваемых кривых отмечаются слабо выраженные максимумы — для  $R_1$  и  $\tau_1$  эти максимумы проявляются при менее высоких значениях  $E$ , чем для  $R_{ox}$  и  $\tau_{ox}$ . В растворе с меньшей кислотностью максимумы выражены в большей степени. Аналогичные закономерности регистрируются для солянокислого электролита. Рост меньшей по величине временной константы вблизи потенциала перепассивации, вероятно, связан с процессами релаксации при образовании при этих  $E$ , как предполагалось ранее, оксида марганца (IV); большей по

величине временной константы — с увеличением емкости оксидного слоя, обусловленным повышением дефектности структуры оксида, включением в его состав оксида марганца. Последнее, по-видимому, вызывает переход силицида в транспассивное состояние.

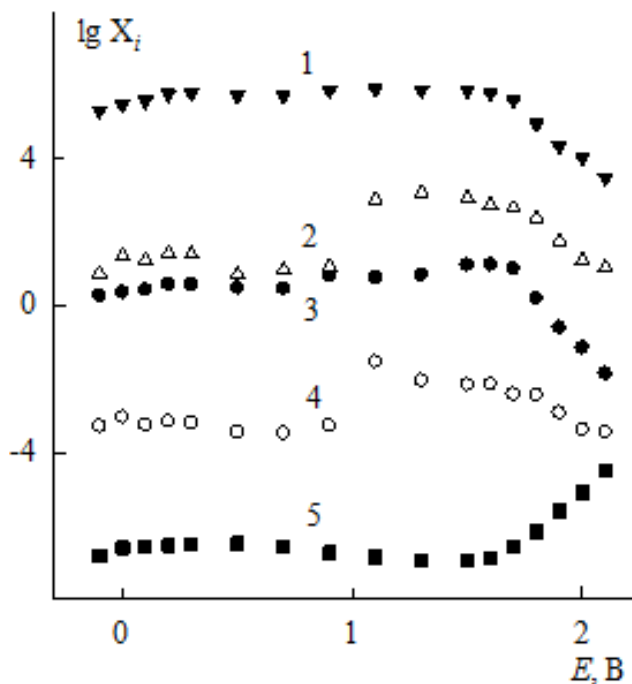


Рис. 5. Зависимости:

1 —  $\lg R_{ox}$  ( $R_{ox}$ , Ом·см<sup>2</sup>), 2 —  $\lg R_1$  ( $R_1$ , Ом·см<sup>2</sup>), 3 —  $\lg \tau_{ox}$  ( $\tau_{ox}$ , с), 4 —  $\lg \tau_1$  ( $\tau_1$ , с), 5 —  $\lg i$  ( $i$ , А/см<sup>2</sup>) от потенциала  $Mn_5Si_3$ -электрода в растворе 0.5 М  $H_2SO_4$

Учитывая антибатность  $\lg R_{ox}$ ,  $E$ -,  $\lg \tau_{ox}$ ,  $E$ - и  $\lg i$ ,  $E$ -кривых, а также малый вклад  $R_1 Q_1$ -цепочки в полный импеданс системы (рис. 3, табл. 1), можно заключить, что фактором, обуславливающим высокое химическое сопротивление  $Mn_5Si_3$ -электрода в исследованных растворах, является поверхностная оксидная пленка.

На основе импедансных данных по формуле для емкости пленки диэлектрика, которым является анодный оксид на поверхности  $Mn_5Si_3$ :

$$C = \frac{f_r \epsilon \epsilon_0}{d}$$

определены значения толщины  $d$  оксидной пленки на силициде в зависимости от  $E$ . В формуле:  $\epsilon_0$  — электрическая постоянная ( $8.85 \cdot 10^{-14}$  Ф/см);  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость материала оксидной пленки (для расчета  $d$  использовали значение  $\epsilon(SiO_2) = 3.8$  [11]);  $f_r$  — фактор шероховатости поверхности электрода (принимали равным единице).

Величина  $d$  также рассчитана на основе кулонометрических данных по формуле:

$$d = \frac{\alpha f_r M Q}{n F \rho}$$

где  $\alpha$  — эффективность анодного тока;  $M$  — молярная масса оксида кремния;  $Q$  — количество электричества, затрачиваемое на образование вещества пленки;  $n$  — число электронов, участвующих в электродной реакции;  $F$  — постоянная Фарадея;  $\rho$  — плотность материала пленки ( $\rho(SiO_2) = 2.2$  г/см<sup>3</sup> [11]).

Толщина оксидной пленки на поверхности  $Mn_5Si_3$ -электрода в исследованных электролитах линейно зависит от потенциала (рис. 6). При  $E \sim$  до 0.9 В константы анодирования (постоянные роста оксидной пленки), определенные как наклоны данных прямых  $K = dd/dE$ , для  $Mn_5Si_3$  в растворах 0.5 М  $H_2SO_4$  и 0.05 М  $H_2SO_4 + 0.45$  М  $Na_2SO_4$  составляют соответственно: по импедансным данным — 0.76 и 0.78 нм/В; по кулонометрическим данным — 0.58 и 0.64 нм/В. В растворах 1.0 М  $HCl$  и 0.1 М  $HCl + 0.9$  М  $NaCl$  величины  $K$  равны: по импедансным данным — 0.62 и 0.60 нм/В; по кулонометрическим данным — 0.91 и 0.82 нм/В. Следует отметить, что полученные значения  $K$  для силицида близки к соответствующей величине для кремния (0.4—0.7 нм/В [11]). Толщина оксидной пленки на  $Mn_5Si_3$  при этих значениях  $E$  варьирует в диапазоне (0.6—1.8) нм и увеличивается в ряду: 0.05 М  $H_2SO_4 + 0.45$  М  $Na_2SO_4 > 0.5$  М  $H_2SO_4 > 0.1$  М  $HCl + 0.9$  М  $NaCl \geq 1.0$  М  $HCl$ .

Удельное сопротивление  $\rho$  материала оксидной пленки на поверхности  $Mn_5Si_3$ -электрода, рассчитанное по формуле:

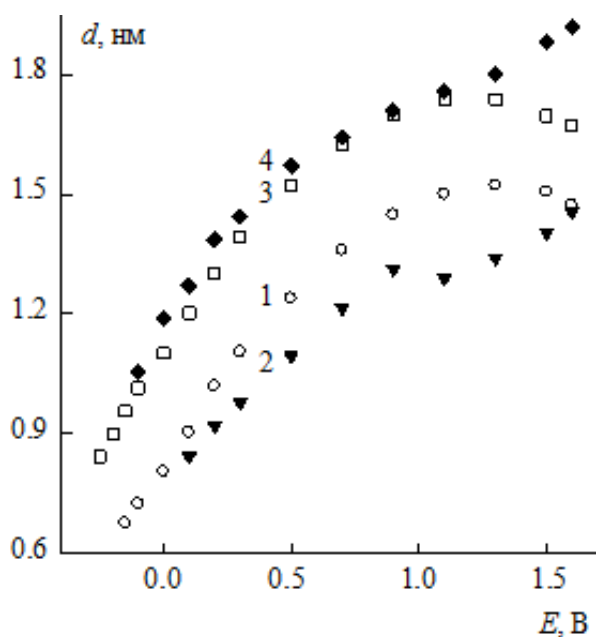
$$\rho = \frac{R_{ox}}{d}$$

составляет  $\rho \sim 10^{12}$  Ом·см (рис. 7). Величина  $\rho$  растет в ряду: 0.05 М  $H_2SO_4 + 0.45$  М  $Na_2SO_4 > 0.5$  М  $H_2SO_4 > 0.1$  М  $HCl + 0.9$  М  $NaCl > 1.0$  М  $HCl$ .

Более высокое удельное сопротивление оксидной пленки на  $Mn_5Si_3$ -электроде в сернокислом электролите с меньшей кислотностью обуславливает более высокую напряженность электрического поля в ней. Следовательно, для обеспечения необходимого падения потенциала в пленке при том же значении  $E$ , что и в растворе 0.5 М  $H_2SO_4$ , в растворе 0.05 М  $H_2SO_4 + 0.45$  М  $Na_2SO_4$  требуется меньшая толщина пленки. Однако полученные значения  $d$  и  $\rho$  не коррелируют с этими выводами (рис. 6—7). Подобная закономерность также на-



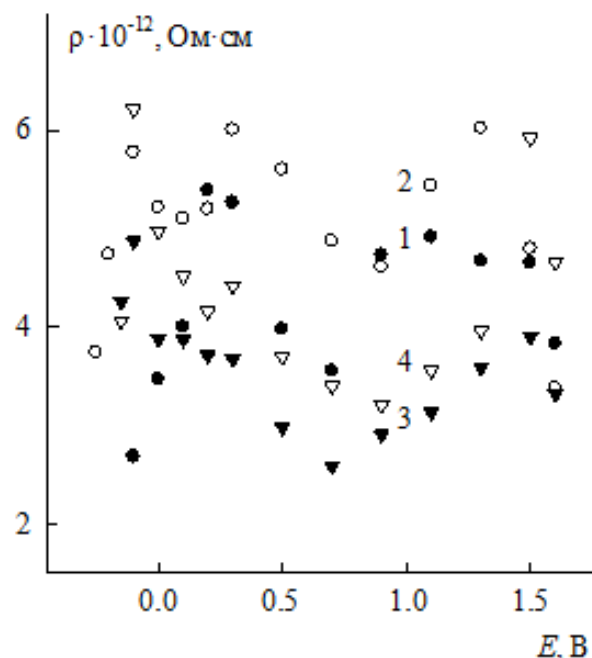
блюдается при переходе от сернокислого электролита к солянокислому электролиту. При этом смена электролита вызывает изменение толщины оксидной пленки и ее удельного сопротивления в гораздо меньшей степени по сравнению с величинами  $R_1$  и  $Q_1$  (для  $R$  более чем на порядок величины) для границы оксид/электролит. Последнее свидетельствует о том, что при изменении кислотности и природы электролита происходит также изменение соотношения скачков потенциала в оксидной пленке и на границе оксид/раствор, и, таким образом, подтверждает предположение о том, что в эквивалентных схемах на рис. 4а, б большее сопротивление в  $RC$ -цепочке с большей постоянной времени связано с оксидной пленкой, а меньшее — с границей оксид/электролит. В солянокислой среде более высокие значения удельного сопротивления пленки в 0.1 М NaCl + 0.9 М NaCl по сравнению с 1.0 М HCl при сопоставимых  $d$  обеспечивают более низкие значения  $i$  (рис. 1).



**Рис. 6.** Зависимость толщины оксидной пленки на  $Mn_3Si_3$  от потенциала в растворах:  
1, 2 — 0.5 М  $H_2SO_4$ ; 3, 4 — 0.05 М  $H_2SO_4$  + 0.45 М  $Na_2SO_4$ ;  
1, 3 — расчет по импедансным данным; 2, 4 — расчет по кулонометрическим данным

Предполагается, что оксидная пленка, образующаяся на поверхности силицида марганца при его анодировании в сернокислом электролите, состоит преимущественно из  $SiO_2$  (с небольшим содержанием оксидов марганца). Удельное сопротивление диоксида кремния в зависимости от способа его получения варьирует в интервале ( $10^{12}$ — $10^{17}$ ) Ом·см

[20]. Для оксида, образующегося на  $Mn_3Si_3$ , эксперимент дает величины, сопоставимые с нижней границей указанного интервала и характерные для анодного диоксида кремния, для которого  $\rho$  составляет ( $10^{12}$ — $10^{16}$ ) Ом·см [20]. Сравнительно невысокие значения удельного сопротивления материала оксидной пленки на силициде, вероятно, связаны с иными условиями его формирования и включением в состав  $SiO_2$  оксидов марганца, повышающих его проводимость. В работе [21] было показано, что проводимость смешанных оксидов  $SiO_2$ - $TiO_2$  значительно выше проводимости  $SiO_2$  и возрастает с увеличением содержания диоксида титана. По-видимому, аналогичное поведение будет проявляться для других смешанных оксидов  $SiO_2 + MeO_x$ , где Me — переходный металл. Отметим, что удельное сопротивление оксидов марганца в зависимости от их степени окисленности, способа получения и др. изменяется в широких пределах, однако  $\rho$  реальных анодных оксидных слоев на марганце в пассивной области не превышает значения  $\sim 10^{12}$  Ом·см:  $\rho(MnO) \approx (10^9$ — $10^{12})$  Ом·см;  $\rho(Mn_2O_3) \approx 10^5$  Ом·см;  $\rho(MnO_2) \approx (10^{-1}$  —  $10^2)$  Ом·см [22]. Легирование диоксида кремния оксидами марганца разной проводимости, образующимися в соответствии с данным значением  $E$ , по-видимому, и обуславливает прохождение величины  $\rho$  через экстремумы при повышении поляризации  $Mn_3Si_3$ -электрода (рис. 7).



**Рис. 7.** Зависимость удельного сопротивления оксидной пленки на  $Mn_3Si_3$  от потенциала в растворах:  
1 — 0.5 М  $H_2SO_4$ ; 2 — 0.05 М  $H_2SO_4$  + 0.45 М  $Na_2SO_4$ ; 3 — 1.0 М HCl; 4 — 0.1 М HCl + 0.9 М NaCl

Перепассивация  $Mn_3Si_3$  обусловлена окислением металлического компонента сплава, сопровождаемого частичным разрушением оксидной пленки, возрастанием дефектности, ослаблением ее изоляционных свойств.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анодное поведение  $Mn_3Si_3$ -электрода в растворах  $0.5 M H_2SO_4$ ,  $0.05 M H_2SO_4 + 0.45 M Na_2SO_4$ ,  $1.0 M HCl$  и  $0.1 M HCl + 0.9 M NaCl$  во всем исследованном диапазоне потенциалов (от  $E$  коррозии до  $E$  перепассивации включительно) определяется преимущественно неметаллическим компонентом сплава — кремнием, который, окисляясь до диоксида кремния, проявляет пассивирующие свойства. Присутствие на поверхности силицида барьерной малорастворимой в кислых средах пленки  $SiO_2$  обуславливает его высокое химическое сопротивление. Роль марганца в анодном окислении  $Mn_3Si_3$  сводится к потреблению части количества электричества на процесс селективной ионизации марганца из поверхностного слоя силицида при невысоких анодных поляризациях ( $\Delta E < 0.5 V$ ) и легированию диоксида кремния оксидами  $MnO$ ,  $Mn_2O_3$  и  $MnO_2$  при более высоких значениях  $E$ . Формирование пассивной пленки на  $Mn_3Si_3$ -электроде в диапазоне потенциалов от  $E$  коррозии до  $E$ , соответствующих примерно середине области пассивации, осуществляется по линейному закону: константы анодирования составляют (0.58—0.91) нм/В в зависимости от состава электролита. Удельное сопротивление материала пленки составляет  $\sim 10^{12}$  Ом·см. Перепассивация  $Mn_3Si_3$  обусловлена окислением металлического компонента сплава, сопровождаемого частичным разрушением оксидной пленки.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Агладзе Р. И. // *В кн.: Тр. III междунар. конгресса по коррозии металлов*, Москва, Мир, 1968, т. 1, с. 244—256.
2. Некрасов Б. В. *Основы общей химии*. Москва, Химия, 1973, 656 с.
3. Самсонов Г. В., Дворина Л. А., Рудь Б. М. *Силициды*. Москва, Металлургия, 1979, 272 с.

4. Гельд П. В., Сидоренко Ф. А. *Силициды переходных металлов четвертого периода*. Москва, Металлургия, 1981, 632 с.
5. Шеин А. Б. *Электрохимия силицидов и германидов переходных металлов*. Пермь, Перм. гос. ун-т, 2009, 269 с.
6. Сухотин А. М., Осипенкова И. Г. // *Журнал прикладной химии*, 1978, т. 51, № 3, с. 596—600.
7. Poirbaix M. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous solutions*. Oxford: Pergamon Press, 1966, 664 p.
8. Колотыркин Я. М., Агладзе Т. Р. // *Защита металлов*, 1968, т. 4, № 6, с. 721—724.
9. *Справочник по электрохимии* / Под ред. А. М. Сухотина. Ленинград, Химия, 1981, 488 с.
10. Мямлин В. А., Плесков Ю. В. *Электрохимия полупроводников*. Москва, Наука, 1965, 338 с.
11. Zhang X. G. *Electrochemistry of silicon and its oxide*. New York, Kluwer Academic/Plenum Publ., 2001, 510 p.
12. Николайчук П. А., Шаляпина Т. И., Тюрин А. Г. // *Вестник ЮУрГУ*, 2010, № 31, с. 72—80.
13. Duval Y., Mielczarski J. A., Pokrovsky O. S., Mielczarski E., Ehrhardt J. J. // *J. Phys. Chem. B*, 2002, vol. 106, № 11, p. 2937.
14. Минниханова Э. А. Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. Уфа, 2005, 24 с.
15. Azumi K., Ohtsuka T., Sato N. // *Trans. Japan Institute Metals*, 1986, vol. 27, № 5, p. 382.
16. Кичигин В. И., Шеин А. Б. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2011, т. 47, № 2, с. 218—224.
17. Пантелеева В. В., Шеин А. Б. // *Электрохимия*, 2014, т. 50, № 11, с. 1152—1159.
18. Пантелеева В. В., Шеин А. Б., Кичигин В. И. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2014, т. 50, № 6, с. 665—672.
19. Orazem M. E., Tribollet V. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. J. Wiley and Sons, Hoboken, N. J., 2008, 533 p.
20. Никифорова-Денисова С. Н., Любушкин Е. Н. *Термические процессы*. Москва, Высшая школа, 1989, 96 с.
21. Viswanath R. N., Chandra Bose A., Ramasamy S. // *J. Phys. Chem. Solids*, 2001, vol. 62, № 11, p. 1991.
22. Лазарев В. Б., Красов В. Г., Шаплыгин И. С. *Электропроводность окисных систем и пленочных структур*. Москва, Наука, 1978, 168 с.

## ANODIC PROCESSES ON $Mn_3Si_3$ -ELECTRODE IN ACIDIC MEDIA

©2016 T. G. Okuneva, V. V. Panteleeva, A. B. Shein

Perm State University, Str. Bukirev, 15, 614990 Perm, Russia

e-mail: ashein@psu.ru

Received 21.06.2016

**Abstract.** Kinetic features of the anodic behavior of manganese silicide ( $Mn_3Si_3$ ) in solutions of  $0.5 M H_2SO_4$ ,  $0.05 M H_2SO_4 + 0.45 Na_2SO_4$ ,  $1.0 M HCl$ ,  $0.1 M HCl + 0.9 M NaCl$  in the potential range from  $-0.25$  to  $2.0 V$  (standard hydrogen electrode) have been determined. It has been concluded that in the process of anodic oxidation of the silicide oxide film is formed on the surface, which composition is close to  $SiO_2$ . Oxide film thickness, and its resistivity as a function of potential have been calculated.

**Keywords:** Manganese silicide  $Mn_3Si_3$ , anodic oxidation, passivation, sulfuric acid solution, hydrochloric acid solution.

REFERENCES

1. Agladze R. I. *V kn.: Tr. III mezhdunar. kongressa po korrozii metallov*, Moscow, Mir Publ., 1968, vol. 1, pp. 244—256.
2. Nekrasov B. V. *Osnovy obshchei khimii* [Basics of General Chemistry]. Moscow, Khimiya Publ., 1973, 656 p.
3. Samsonov G. V., Dvorina L. A., Rud B. M. *Silitsidy* [Silicides]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1979, 272 p.
4. Gel'd P. V., Sidorenko F. A. *Silitsidy perekhodnykh metallov chetvertogo perioda* [Silicides of the Transition Metals of the Fourth Period]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1981, 632 p.
5. Shein A. B. *Elektrokimiya silitsidov i germanidov perekhodnykh metallov* [Electrochemistry of Silicides and Germanidov of Transition Metals]. Perm, Perm. gos. un-t, 2009, 269 p.
6. Sukhotin A. M., Osipenkova I. G. *Zhurnal prikladnoi khimii*, 1978, vol. 51, no. 3, pp. 596—600.
7. Poirbaix M. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous solutions*. Oxford: Pergamon Press, 1966, 664 p.
8. Kolotyarkin Ya. M., Agladze T. R. *Zashchita metallov*, 1968, vol. 4, no. 6, pp. 721—724.
9. *Spravochnik po elektrokhemii* [Handbook of Electrochemistry]. Eds. A. M. Sukhotina. Leningrad, Khimiya Publ., 1981, 488 p.
10. Myamlin V. A., Pleskov Yu. V. *Elektrokimiya poluprovodnikov* [Electrochemistry of Semiconductor]. Moscow, Nauka Publ., 1965, 338 p.
11. Zhang X. G. *Electrochemistry of silicon and its oxide*. New York, Kluwer Academic/Plenum Publ., 2001, 510 p.
12. Nikolaichuk P. A., Shalyapina T. I., Tyurin A. G. *Vestnik YuUrGU*, 2010, no. 31, pp. 72—80.
13. Duval Y., Mielczarski J. A., Pokrovsky O. S., Mielczarski E., Ehrhardt J. J. *J. Phys. Chem. B*, 2002, vol. 106, no. 11, p. 2937. DOI: 10.1021/jp012818s.
14. Minnikhanova E. A. Avtoref. diss. ... cand. chem. nauk. Ufa, 2005, 24 p.
15. Azumi K., Ohtsuka T., Sato N. *Trans. Japan Institute Metals*, 1986, vol. 27, no. 5, p. 382. DOI: 10.2320/matertrans1960.27.382.
16. Kichigin V. I., Shein A. B. *Fizikokhimiya poverkhnosti i zashchita materialov*, 2011, vol. 47, no. 2, pp. 218—224.
17. Panteleeva V. V., Shein A. B. *Elektrokimiya*, 2014, vol. 50, no. 11, pp. 1152—1159.
18. Panteleeva V. V., Shein A. B., Kichigin V. I. *Fizikokhimiya poverkhnosti i zashchita materialov*, 2014, vol. 50, no. 6, pp. 665—672.
19. Orazem M. E., Tribollet B. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. J. Wiley and Sons, Hoboken, N. J., 2008, 533 p.
20. Nikiforova-Denisova S. N., Lyubushkin E. N. *Termicheskie protsessy* [Thermal Processes]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1989, 96 p.
21. Viswanath R. N., Chandra Bose A., Ramasamy S. *J. Phys. Chem. Solids*, 2001, vol. 62, no. 11, p. 1991. DOI: 10.1016/S0022—3697(01)00041—5.
22. Lazarev V. B., Krasov V. G., Shaplygin I. S. *Elektroprovodnost' oksidnykh sistem i plenochnykh struktur* [Electrical Conductivity of the Oxide Systems and Film Structures]. Moscow, Nauka Publ., 1978, 168 p.

Окунева Татьяна Геннадьевна — студентка 5 курса кафедры физической химии химического факультета Пермского государственного национального исследовательского университета; тел.: +7 (342) 2396452

Okuneva Tatiana G. — graduate student, Physical Chemistry Department, Perm State University; ph.: +7 (342) 2396452

Пантелеева Виктория Вячеславовна — к. х. н., старший преподаватель кафедры физической химии химического факультета Пермского государственного национального исследовательского университета; тел.: +7 (342) 2396452, e-mail: vikpant@mail.ru

Panteleeva Viktoria V. — Cand. Sci (Chem), Lecturer of the Physical Chemistry Department, Perm State University; ph.: +7 (342) 2396452, e-mail: vikpant@mail.ru

Шейн Анатолий Борисович — д. х. н., профессор, зав. кафедрой физической химии химического факультета Пермского государственного национального исследовательского университета; тел.: +7 (342) 2396468, e-mail: ashein@psu.ru

Shein Anatoliy B. — Dr. Sci. (Chem), Full Professor, Head of Physical Chemistry Department, Perm State University; ph.: +7 (342) 2396468, e-mail: ashein@psu.ru