

УДК 541.138.2

АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ МОНОСИЛИЦИДА ЖЕЛЕЗА В СЕРНОКИСЛОМ ФТОРИДСОДЕРЖАЮЩЕМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

© 2015 В. В. Пантелеева, А. Б. Шейн

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

Поступила в редакцию 03.12.2014 г.

Аннотация. Методами поляризационных и импедансных измерений исследованы механизм и кинетика анодного окисления FeSi в 0.5 М H₂SO₄ + (0.005 – 0.05) М NaF. Активное анодное растворение FeSi обусловлено процессами ионизации металла и окисления кремния; реакция окисления кремния включает электрохимические и химическую стадии, сопровождается выделением водорода. Переход в пассивное состояние FeSi достигается за счет окисления кремния до диоксида кремния. Кинетика суммарного процесса окисления силицида железа при потенциалах активного растворения и активно-пассивного перехода определяется реакцией окисления кремния.

Ключевые слова: силицид железа FeSi, анодное растворение, пассивация, сернокислый электролит, фторид натрия, импеданс.

ВВЕДЕНИЕ

Механизмы активного анодного растворения и перехода железа в пассивное состояние в кислых средах изучены рядом авторов [1—4]. Исследованию механизма электрохимического окисления кремния в кислых бесфторидных и фторидсодержащих растворах также посвящен ряд работ [4—7]. Механизмы парциальных процессов окисления железа и кремния в составе металлоподобных соединений, например, в составе силицидов Fe₂Si, Fe₃Si₃, FeSi, FeSi₂ [8], изучены в меньшей степени. Представляет интерес исследование анодных процессов на моносилициде железа: равное мольное соотношение входящих в состав FeSi металлического и неметаллического компонентов, обуславливающее высокое содержание связей металл-неметалл, делает этот силицид удобным объектом для исследования взаимного влияния Fe и Si при образовании металлоподобного соединения (частичный перенос электронной плотности от железа к кремнию, изменение потенциальных барьеров при разрыве связей железо-кремний и др.) на их электрохимические характеристики.

Предметом настоящего исследования является установление механизмов парциальных процессов окисления железа и кремния в составе моносилицида железа при потенциалах активного растворения и активно-пассивного перехода в сернокис-

лом фторидсодержащем электролите, определение роли железа и кремния в кинетике анодных процессов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электрохимические измерения проведены при комнатной температуре ~ (20—22) °С в условиях естественной аэрации в перемешиваемых растворах 0.5 М H₂SO₄ + (0.005 – 0.05) М NaF. Для приготовления рабочих 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 H₂SO₄ марки «х. ч.» и NaF марки «ч. д. а.».

Используемый для измерений моносилицид железа был получен из кремния КПЗ-1 (99.99 мас. % Si) и карбонильного железа В-2 (99.98 мас. % Fe) методом Чохральского в печи для промышленного выращивания монокристаллов ОКБ-8093 («Редмет-8»).

Перед проведением измерений рабочую поверхность электрода шлифовали абразивными бумагами с последовательным уменьшением размера зерна, обезжировали этиловым спиртом, ополаскивали рабочим раствором. При погружении

в раствор электрод выдерживали при потенциале разомкнутой цепи до установления стационарного значения, далее снимали спектры импеданса и вольтамперные кривые. 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. Диапазон используемых в импедансных измерениях частот f — от 20 кГц до 0.005 Гц, амплитуда переменного сигнала (5—10) мВ. В качестве критерия оценки схем на их пригодность для моделирования спектров импеданса использовали параметр χ^2 (хи-квадрат, вычисляется в ZView2); эквивалентная схема считалась удовлетворительной при $\chi^2 < 10^{-3}$ (при использовании весовых коэффициентов, рассчитанных по экспериментальным значениям модуля импеданса).

Электрохимические измерения проводили с помощью потенциостата-гальваностата с встроенным частотным анализатором Solartron 1280C фирмы Solartron Analytical (Великобритания) во фторопластовой ячейке. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод, в качестве вспомогательного электрода — платиновый электрод. Все потенциалы приведены относительно нормального водородного электрода.

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анодные потенциостатические кривые FeSi-электрода в растворах 0.5 М H_2SO_4 + (0.005—0.05) М NaF при потенциалах активного растворения и активно-пассивного перехода представлены на рис. 1. В работе [9] приведены анодные поляризационные кривые силицида железа в области потенциалов от E коррозии до E выделения кислорода включительно.

Как следует из рис. 1 и данных работы [10], наибольший прирост плотности тока на поляризационных кривых FeSi-электрода в растворах 0.5 М H_2SO_4 + (0—0.05) М NaF наблюдается уже при самой маленькой (из используемых) концентрации NaF — 0.005 М. Введение в раствор фторида вызывает растворение SiO_2 , являющегося основой оксидных пленок на силицидах в серноокислом

электролите [4, 10, 11]. Ослабление пассивирующего действия диоксида кремния приводит к повышению скорости растворения FeSi. Одновременно облегчается протекание обоих процессов — окисление металла и кремния. Кроме того, возможно прямое участие фтороводородной кислоты в процессах растворения компонентов сплава.

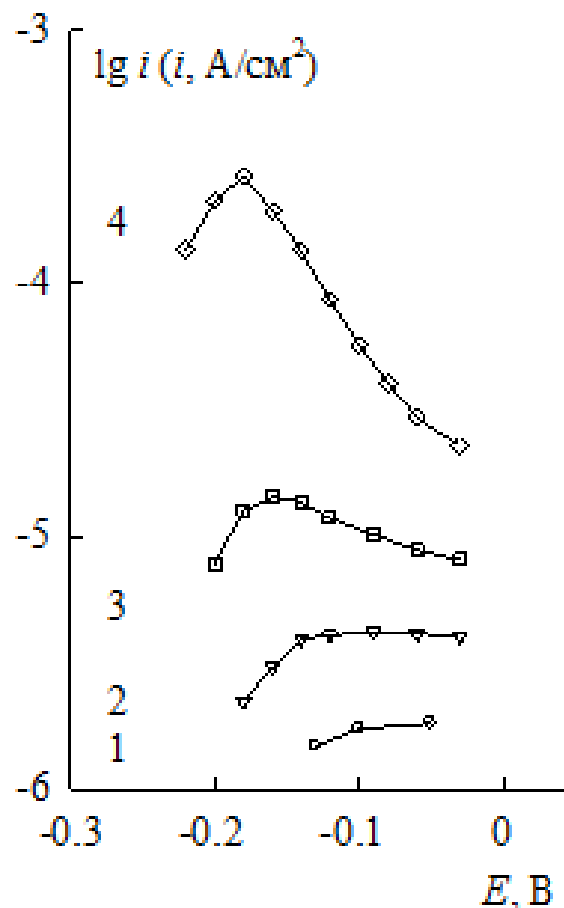
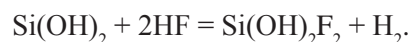
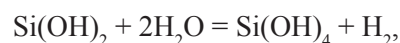


Рис. 1. Анодные потенциостатические кривые FeSi в 0.5 М H_2SO_4 + NaF, М: 1 — 0.005; 2 — 0.01; 3 — 0.02; 4 — 0.05

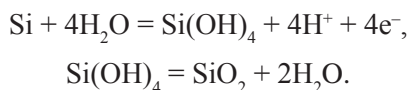
Для реакции растворения Si-электрода в разбавленных растворах HF при невысоких анодных поляризациях авторами [12] предложен механизм:



В соответствии с этим механизмом на поверхности кремниевого анода возможно выделение водорода, а при недостаточной скорости подвода HF — формирование пленки $SiO \cdot xH_2O$ и/или SiO_2 (образуется при дегидратации $Si(OH)_4$) [12]. При

таким механизме следует ожидать второй порядок реакции растворения кремния по фториду.

При более высоких поляризациях кремний окисляется до SiO_2 [12]:



Плотность анодного тока в этой области потенциалов определяется скоростью химического растворения диоксида кремния при взаимодействии с фтороводородной кислотой.

Согласно [13, 14] фториды оказывают слабое влияние на скорость коррозии Fe в сернокислом электролите.

Порядок реакции растворения FeSi при $E = -0.18$ В по NaF, рассчитанный для растворов $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + (0.01\text{—}0.05) \text{ M NaF}$, составляет 2.31. Порядок реакции растворения кремния по фториду (через образование $\text{Si}(\text{OH})_2$ или SiO) равен 2. По-видимому, увеличение скорости растворения силицида железа с ростом содержания в растворе фтороводородной кислоты в рассматриваемой области потенциалов происходит, главным образом, за счет действия фторида на неметаллический компонент сплава.

На поверхности FeSi-электрода при потенциалах активного растворения в растворах, содержащих $(0.02\text{—}0.05) \text{ M NaF}$, наблюдается слабое газовыделение (вероятно, выделение водорода), прекращающееся уже в области активно-пассивного перехода. В растворах с меньшим содержанием фторида $\sim (0.005\text{—}0.01) \text{ M}$ водород, вероятно, также образуется, но его выделение не фиксируется визуально. Этот процесс на силициде железа, по-видимому, происходит в результате протекания химических реакций взаимодействия кислородсодержащих соединений кремния (II) с H_2O и HF. Ускорение выделения водорода на FeSi с ростом концентрации NaF означает, что данный процесс осуществляется, главным образом, за счет реакции взаимодействия соединений кремния (II) с HF. Постепенное прекращение выделения водорода при повышении потенциала и пассивация силицида в данной области E обусловлены формированием на поверхности электрода пленки диоксида кремния.

Спектры импеданса FeSi-электрода в растворах $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + (0.005\text{—}0.01) \text{ M NaF}$ при потенциалах активного растворения и активно-пассивного перехода состоят из емкостной полуокружности со смещенным центром при высоких частотах (ВЧ) и наклонной прямой при низких частотах (НЧ) (рис. 2).

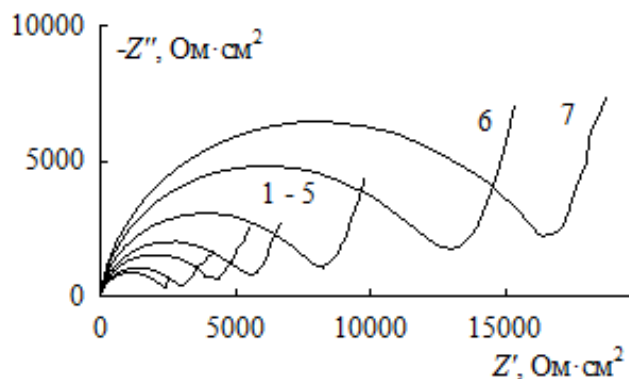


Рис. 2. Спектры импеданса FeSi в $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.01 \text{ M NaF}$ при E , В: 1 — -0.18 ; 2 — -0.16 ; 3 — -0.14 ; 4 — -0.12 ; 5 — -0.09 ; 6 — -0.06 ; 7 — -0.03

При содержании в растворе F^- -ионов или HF анодное поведение силицидов не может определяться присутствующим на их поверхности барьерным слоем диоксида кремния, который обуславливает пассивное состояние силицидов в бесфторидном электролите, вследствие его химического растворения [4, 7, 9]. В то же время не следует ожидать полного удаления пленки SiO_2 в присутствии фторидов, особенно в растворах с их невысоким содержанием. Вероятно, наклонная НЧ-прямая, появляющаяся в дополнение к двум перекрывающимся полуокружностям, наблюдаемым на графиках импеданса силицида железа в растворе серной кислоты [10, 11], отражает влияние фтороводородной кислоты на процесс окисления силицида.

В растворе $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, содержащем $(0.02\text{—}0.05) \text{ M NaF}$, при потенциалах активного растворения спектры импеданса FeSi состоят из двух хорошо разделенных полуокружностей емкостного типа (рис. 3а). При повышении поляризации электрода отношение радиусов НЧ- и ВЧ-полуокружностей возрастает. Несмотря на то, что в данной области ток несколько увеличивается с E , импеданс системы повышается. Последнее указывает на заметную роль пассивационных процессов даже в присутствии $(0.02\text{—}0.05) \text{ M NaF}$. О значительной роли пассивирующих соединений в кинетике анодных процессов на FeSi при потенциалах области активного растворения также говорит отсутствие выраженного участка активного растворения на его поляризационных кривых (рис. 1).

В растворе серной кислоты с 0.02 M NaF в области потенциалов активно-пассивного перехода вид спектров импеданса и характер их изменения с потенциалом качественно не отличаются от по-

ведения силицида в растворе с меньшим содержанием NaF. Однако следует отметить, что при этих E наклон НЧ-прямой на графиках импеданса существенно меньше. Вероятно, при экстраполяции до весьма низких частот спектры импеданса FeSi-электрода на рассматриваемом участке $\lg i$, E -кривой будут характеризоваться отрицательными значениями Z' , что является свойственным для пассивирующихся электродов при потенциалах, соответствующих нисходящей ветви поляризационной кривой, на которой $di/dE < 0$ [15].

При концентрации NaF, равной 0.05 М, годографы импеданса FeSi на участке активно-пассивного перехода имеют емкостную дугу, заходящую в область отрицательных значений Z' (рис. 3б).

Появление двух полуокружностей на спектрах импеданса FeSi-электрода при потенциалах активного растворения в растворах, содержащих (0.02—0.05) М NaF, говорит о том, что процесс, протекающий на его поверхности в рассматриваемой среде, состоит не менее чем из двух стадий. Для моделирования двухстадийного процесса

может быть использована эквивалентная электрическая схема, в которой параллельно соединены сопротивление переноса заряда, двойнослойная емкость и последовательная RC-цепочка (или тождественная ей схема, состоящая из параллельно соединенных двойнослойной емкости и цепочки, в которой последовательно с сопротивлением включена параллельная RC-цепочка). Однако использование подобных не очень сложных эквивалентных схем для моделирования активного анодного растворения силицида железа во фторидсодержащем электролите не дает требуемой точности (параметр χ^2 принимает значения $\sim 10^{-3}$).

Более детальный анализ экспериментальных данных позволяет выделить на спектрах импеданса FeSi-электрода при потенциалах активного анодного растворения четыре участка: ab, bc, cd и de, которые, вероятно, представляют части четырех перекрывающихся полуокружностей (рис. 4), описывающих парциальные процессы окисления компонентов сплава Fe и Si.

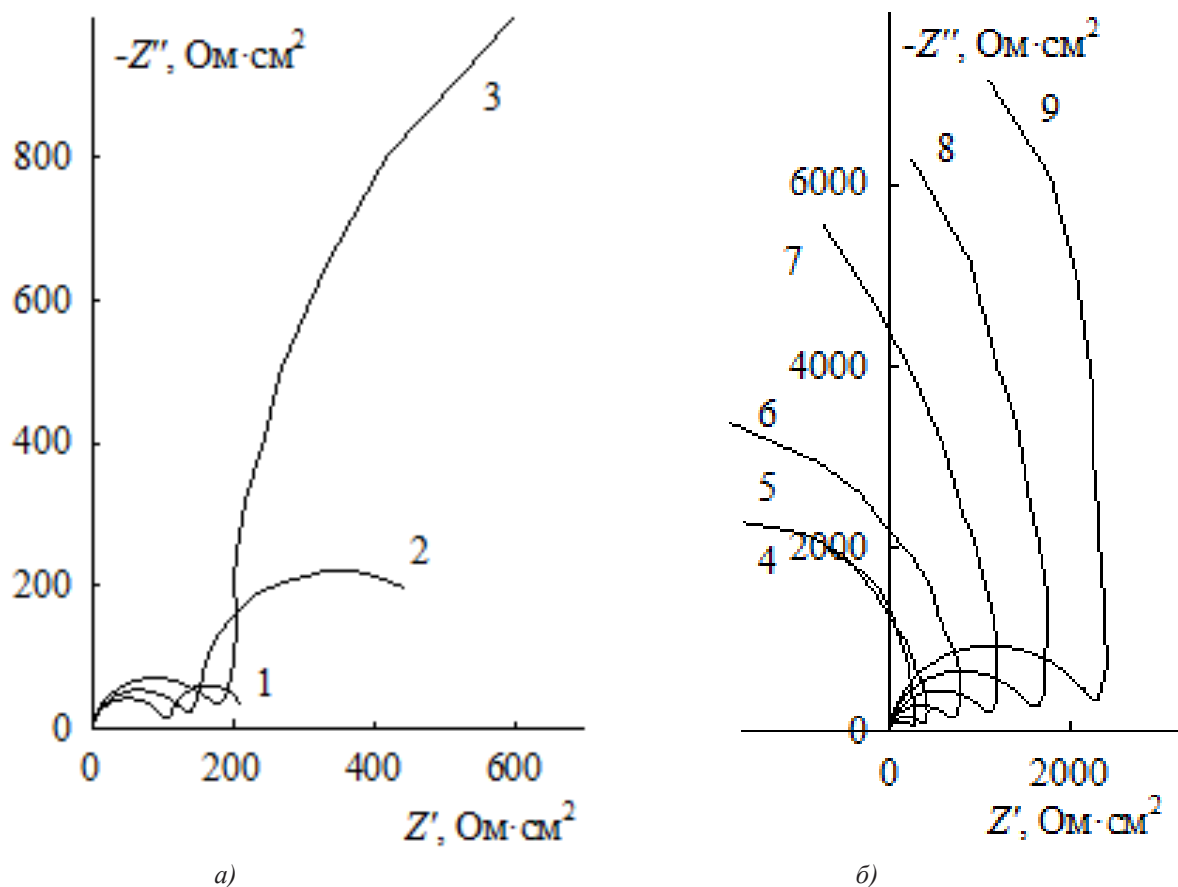


Рис. 3. Спектры импеданса FeSi в 0.5 М H₂SO₄ + 0.05 М NaF при E , В: 1 — -0.22; 2 — -0.20; 3 — -0.18; 4 — -0.16; 5 — -0.14; 6 — -0.12; 7 — -0.10; 8 — -0.08; 9 — -0.06

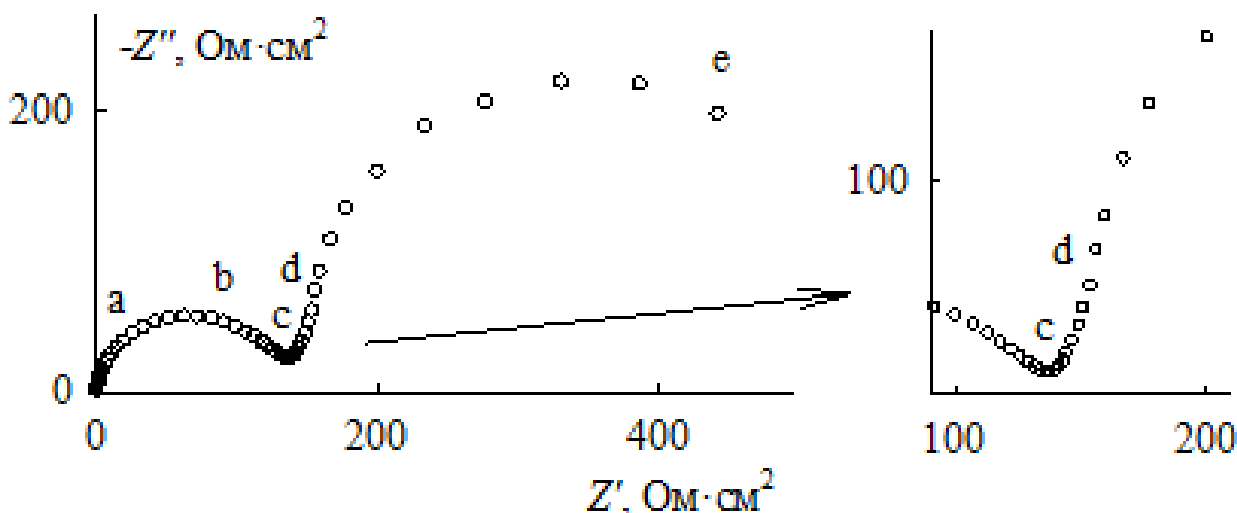


Рис. 4. Спектр импеданса FeSi в 0.5 M H₂SO₄ + 0.05 M NaF при E = -0.20 В. На вставке — участок cd

Активное анодное растворение Fe-электрода в сернокислом растворе описывается годографами импеданса, которые состоят из одной емкостной дуги при высоких частотах и от одной до трех индуктивных петель при низких частотах [2, 16]. ВЧ-полуокружность связывается с процессами заряжения двойнослойной емкости и переносом заряда через межфазную границу, индуктивные петли — с релаксацией степени заполнения поверхности электрода промежуточными реакционными частицами. Спектры импеданса кремния *p*-типа проводимости и высоколегированного *n*-Si при невысоких анодных поляризациях (при *E* тафелевской области) во фторидсодержащем электролите состоят из одной емкостной ВЧ-полуокружности и одной индуктивной НЧ-петли [17, 18], низколегированного *n*-Si — из одной емкостной полуокружности [18]. Таким образом, спектры импеданса силицида железа отличаются от спектров импеданса его индивидуальных компонентов при сравнимых значениях *E*, что, по-видимому, связано с их взаимным влиянием при образовании силицида, а также пассивирующим действием продуктов окисления кремния.

Растворение железа из силицида железа вследствие высокой степени заполнения поверхности электрода кислородсодержащими соединениями кремния, вероятно, затруднено. Следовательно, количество интермедиата процесса ионизации железа невелико, и релаксацией степени заполнения им поверхности можно пренебречь. По-видимому, реакцию окисления железа можно моделировать сопротивлением. Процесс электрохимического окисления кремния до Si(OH)₂ (или SiO)

может быть представлен параллельным соединением двух последовательных RC-цепочек [19]. Однако при описании реакции окисления кремния необходимо также учесть химическую реакцию взаимодействия Si(OH)₂ с водой, в результате которой происходит образование кластеров диоксида кремния, частично блокирующих поверхность электрода. Эта реакция может быть моделирована последовательной RC-цепочкой. Таким образом, для описания поведения моносилицида железа в растворе 0.5 M H₂SO₄, содержащем (0.02—0.05) M NaF, при потенциалах активного растворения может быть использована эквивалентная электрическая схема, представленная на рис. 5а. В этой схеме: *R_s* — сопротивление электролита, сопротивление *R₁* соответствует реакции окисления железа, сопротивления *R₂*, *R₃*, *R₄* и емкости *C₂*, *C₃*, *C₄* отвечают реакции окисления кремния, *C₁* — двойнослойная емкость. В схеме на рис. 5б вместо емкости двойного электрического слоя используется элемент постоянной фазы CPE.

На графиках импеданса FeSi-электрода при потенциалах активно-пассивного перехода также можно выделить четыре участка: ab, bc, cd и de (рис. 6).

При повышении потенциала степень заполнения поверхности электрода продуктами окисления кремния, которые оказывают пассивирующее действие, возрастает. Следовательно, при некотором значении *E*, когда степень покрытия поверхности кислородсодержащими соединениями кремния (преимущественно диоксидом кремния) становится достаточно высокой, происходит пассивация электрода: на поляризационной кривой отмечается

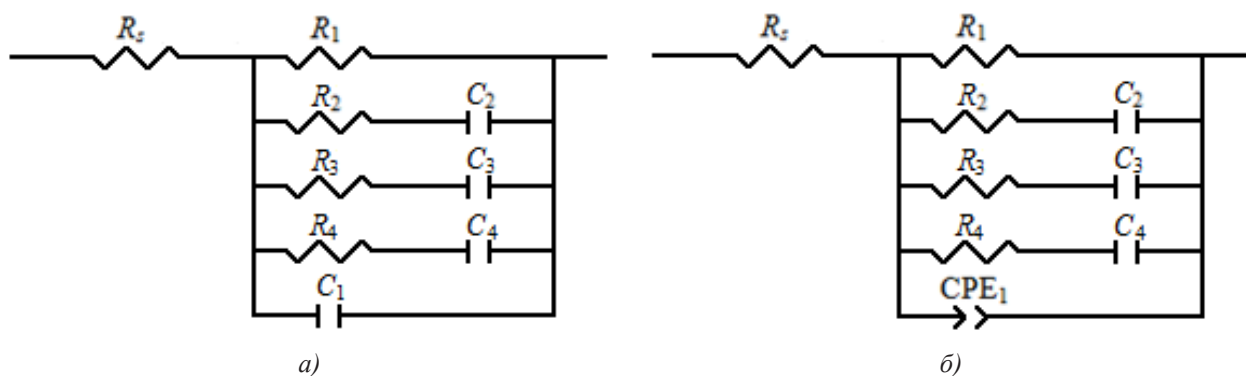


Рис. 5. Эквивалентные электрические схемы для FeSi в 0.5 М H₂SO₄ + (0.02—0.05) М NaF в области активного растворения

спад тока. Дальнейшее повышение E сопровождается формированием на поверхности силицида пассивирующей пленки диоксида кремния, препятствующей протеканию процессов окисления кремния и железа. Однако во фторидсодержащем электролите вследствие частичного растворения SiO₂ компоненты сплава подвергаются дальнейшему непрерывному окислению, хотя скорость протекания этих процессов и уменьшается с ростом E . По-видимому, для описания спектров импеданса FeSi-электрода, полученных в растворах 0.5 М H₂SO₄ + (0.02—0.05) М NaF при потенциалах активно-пассивного перехода, также может быть использована эквивалентная электрическая схема, представленная на рис. 5б. Однако на нисходящем участке анодной кривой, где $di/dE < 0$, поляризационное сопротивление системы будет отрицательным. В соответствии со схемой на рис. 5б поляризационное сопротивление определяется сопротив-

лением R_1 . Следовательно, при потенциалах переходной области в схеме на рис. 5б сопротивление R_1 принимает отрицательные значения, сопротивления R_2 , R_3 и R_4 — положительные.

Схема на рис. 5б удовлетворительно описывает спектры импеданса FeSi во всем исследованном диапазоне потенциалов (переменная χ^2 принимает значения $(2—8) \cdot 10^{-5}$). На рис. 7 представлены экспериментальный и рассчитанный графики импеданса FeSi-электрода в растворе 0.5 М H₂SO₄ + 0.05 М NaF. Значения параметров эквивалентной схемы приведены в табл. 1.

Из табл. 1 следует, что параметр Q_1 элемента постоянной фазы CPE₁, описывающего процесс заряжения двойнослойной емкости на неоднородной поверхности твердого электрода, при повышении анодного потенциала уменьшается. Последнее, вероятно, обусловлено формированием на поверхности электрода пассивирующей пленки (кластеры, островки оксидной фазы), которое имеет место уже при E области активного растворения. Емкости C_2 , C_3 и C_4 с ростом поляризации электрода сначала увеличиваются, затем уменьшаются (экстремальные значения емкостей наблюдаются при потенциалах, соответствующих примерно середине области активно-пассивного перехода). Сопротивления R_1 , R_2 , R_3 и R_4 с ростом E возрастают. Величина $\lg(1/|R_1|)$ линейно зависит от E во всем исследованном диапазоне потенциалов: производная $dE/d\lg(1/|R_1|)$ составляет -0.065 В. Кривые $\lg(1/R_2)$, E ; $\lg(1/R_3)$, E и $\lg(1/R_4)$, E изменяются симбатно по отношению к потенциостатической $\lg i$, E -кривой и в переходной области имеют угловые коэффициенты: $dE/d\lg(1/R_2) = -0.104$ В, $dE/d\lg(1/R_3) = -0.071$ В, $dE/d\lg(1/R_4) = -0.098$ В. Наклон поляризационной кривой при потенциалах области активно-пассивного перехода составляет $dE/d\lg i = -0.112$ В.

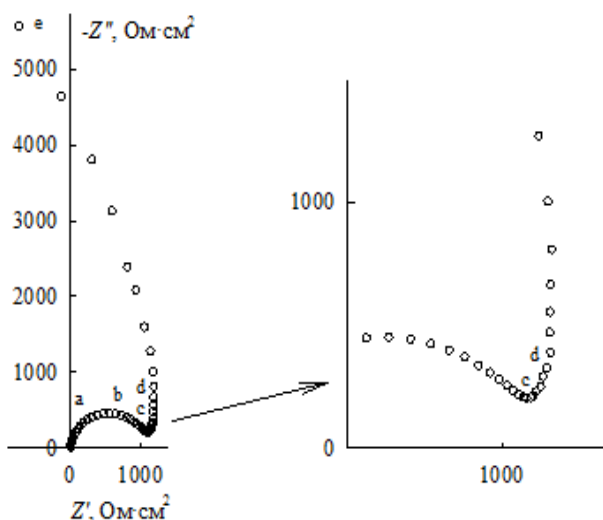


Рис. 6. Спектр импеданса FeSi в 0.5 М H₂SO₄ + 0.05 М NaF при $E = -0.10$ В. На вставке — участок cd

Таблица 1. Значения параметров эквивалентной схемы на рис. 5б для FeSi в 0.5 М H₂SO₄ + 0.05 М NaF

$E, \text{В}$	$R_1, \text{Ом}\cdot\text{см}^2$	$R_2, \text{Ом}\cdot\text{см}^2$	$C_2 \cdot 10^3, \text{Ф}\cdot\text{см}^{-2}$	$R_3, \text{Ом}\cdot\text{см}^2$	$C_3 \cdot 10^5, \text{Ф}\cdot\text{см}^{-2}$	$R_4, \text{Ом}\cdot\text{см}^2$	$C_4 \cdot 10^6, \text{Ф}\cdot\text{см}^{-2}$	$Q_1 \cdot 10^5, \text{Ф}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{(p-1)}$	p_1
-0.22	225.8	213.5	6.81	1499	4.45	988.1	6.47	6.47	0.909
-0.20	596.9	194.6	7.83	1372	5.84	977.7	7.79	6.15	0.909
-0.18	1310	215.1	8.49	1471	7.62	1115	8.16	5.72	0.909
-0.16	-5383	286.5	8.91	1870	9.79	1509	8.98	5.14	0.911
-0.14	-3729	399.4	9.33	2654	12.2	2185	9.01	4.55	0.913
-0.12	-5956	747.1	9.76	4287	20.7	3874	10.1	3.89	0.916
-0.10	-14727	1162	9.15	9140	10.1	6317	6.78	3.34	0.921
-0.08	-33595	1666	8.54	17989	3.98	9644	4.49	2.92	0.924
-0.06	-88677	2339	8.73	32780	2.04	14209	3.34	2.58	0.927

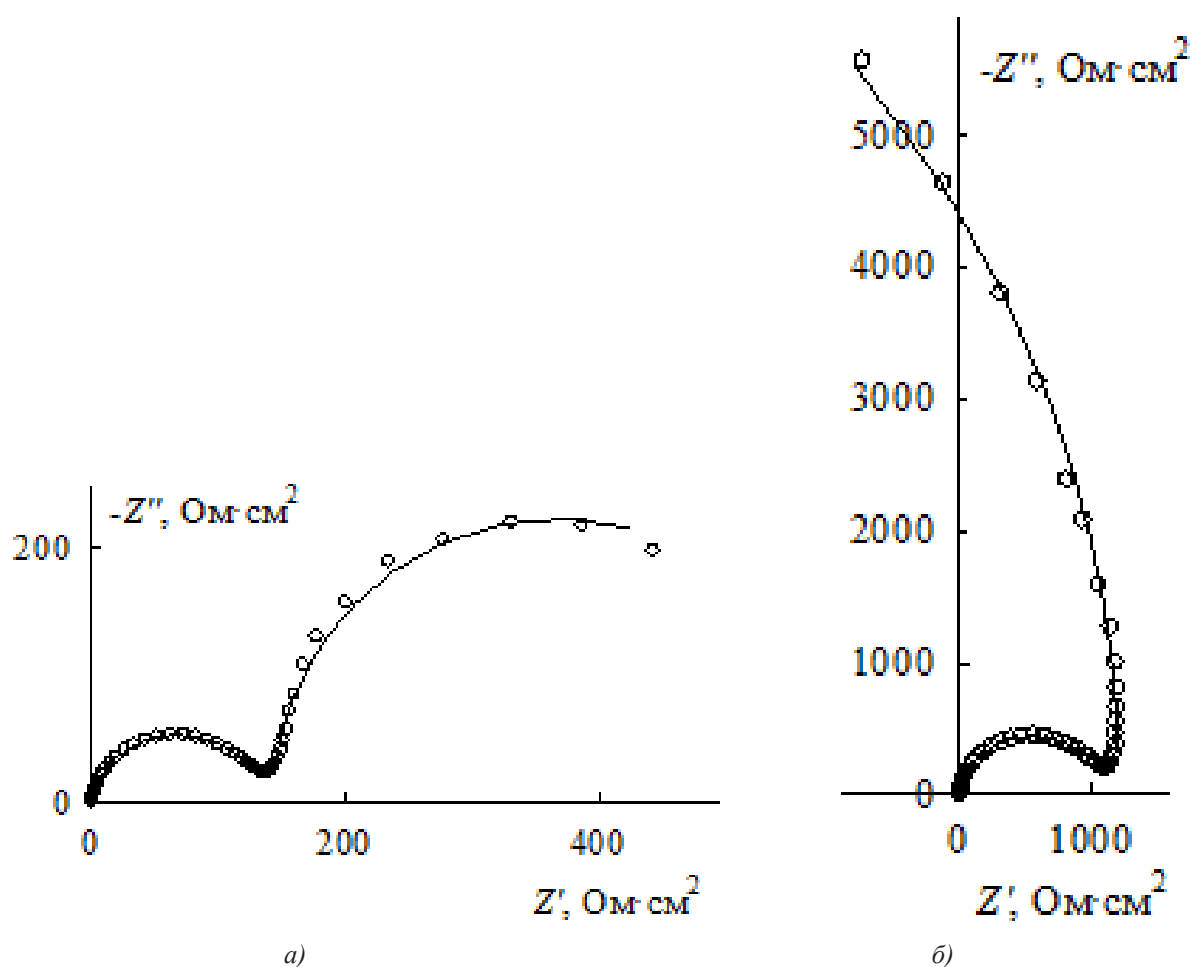


Рис. 7. Экспериментальные (точки) и рассчитанные по эквивалентной схеме на рис. 5б (линия) спектры импеданса FeSi при $E = -0.20 \text{ В}$ (а) и $E = -0.10 \text{ В}$ (б) в 0.5 М H₂SO₄ + 0.05 М NaF

Таким образом, анализ E , $\lg(1/R_i)$ -кривых ($i = 1—4$) показывает, что при потенциалах области активно-пассивного перехода для R_2 получается тафелевская зависимость с наклоном, близким к наклону стационарной поляризационной кривой при этих E . Для сопротивлений R_1 , R_3 и R_4 данная зависимость также линейна, однако ее наклон несколько меньше. Кроме того, значения R_i соотносятся между собой как: $1/R_2 > 1/R_4 > 1/R_3 > 1/R_1$. По-видимому, это означает, что сопротивление R_2 в схеме на рис. 5б связано со скоростью определяющей стадией реакции окисления кремния, и эта реакция определяет кинетику суммарного анодного процесса окисления FeSi-электрода при потенциалах активного растворения и активно-пассивного перехода. Последнее вполне справедливо, так как пассивирующий слой диоксида кремния, образующегося при анодном окислении кремния, вследствие химического растворения при взаимодействии с фтороводородной кислотой частично удаляется с поверхности электрода и не полностью блокирует протекание процессов окисления железа и кремния.

Известно [20], что если НЧ-дуга обусловлена кинетикой стадийной реакции на границе раздела электрод/раствор, то НЧ-емкость обычно значительно больше ВЧ-емкости. Следовательно, цепочки R_2C_2 и R_3C_3 , которым на рис. 4б отвечают участки de и cd соответственно, в схеме на рис. 5б, по-видимому, описывают стадии окисления кремния до SiOH_{ads} и SiO_{ads} . Так как при повышении поляризации электрода количество электричества, расходуемого в первой стадии окисления кремния, больше, чем во второй стадии (например, вследствие частичного удаления с поверхности электрода групп SiOH_{ads} при взаимодействии с фтороводородной кислотой), вероятно, цепочка R_2C_2 , которая характеризуется более высокими значениями емкости, в схеме на рис. 5б соответствует реакции $\text{Si} \rightarrow \text{SiOH}_{\text{ads}}$. Анализ эволюции спектров импеданса FeSi в рассматриваемой области потенциалов при переходе от раствора серной кислоты к фто-

ридсодержащему раствору (переход от раствора с меньшей концентрацией NaF к раствору с большей концентрацией) показывает, что при повышении содержания фтороводородной кислоты постоянная времени полуокружности, отвечающей оксиду SiO_2 , постепенно смещается в высокочастотную область и в растворе, содержащем 0.05 М NaF, ей соответствует участок bc на рис. 4б. Таким образом, на графиках импеданса FeSi образование кластеров диоксида кремния, по-видимому, отражает R_4C_4 -цепочка.

На основании вышеизложенного можно заключить, что в схеме на рис. 5б сопротивление R_1 соответствует реакции окисления железа; цепочка R_2C_2 отвечает первой стадии реакции окисления кремния (реакция $\text{Si} \rightarrow \text{SiOH}_{\text{ads}}$), которая определяет кинетику окисления силицида железа в данной области потенциалов; цепочка R_3C_3 описывает образование $\text{Si}(\text{OH})_2$ (реакция $\text{SiOH}_{\text{ads}} \rightarrow \text{Si}(\text{OH})_2$); цепочка R_4C_4 отражает химическое превращение $\text{Si}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{SiO}_2$.

Вследствие того, что пассивирующее действие кислородсодержащих соединений кремния на поверхности силицида железа в растворах, содержащих (0.005—0.01) М NaF, проявляется еще достаточно сильно, ионизация металлической составляющей сплава затруднена, и импеданс FeSi-электрода определяется кинетикой окисления неметаллического компонента сплава. Вероятно, поведение силицида железа в этих растворах определяется образованием оксидов кремния SiO и SiO_2 , которые при взаимодействии с фтороводородной кислотой частично удаляются с поверхности электрода. Таким образом, для описания поведения FeSi в растворах 0.5 М H_2SO_4 + (0.005—0.01) М NaF при потенциалах активного растворения и активно-пассивного перехода может быть использована эквивалентная схема на рис. 8а. В этой схеме: R_s — сопротивление электролита, элемент CPE₁ моделирует емкость двойного электрического слоя, цепочки R_1C_2 и R_2C_3 описывают образование и накопление продуктов окисления кремния на поверх-

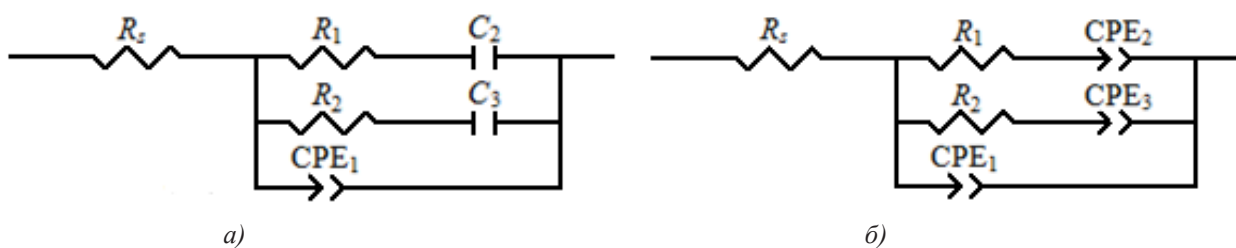


Рис. 8. Эквивалентные электрические схемы для FeSi в 0.5 М H_2SO_4 + (0.005—0.01) М NaF

ности электрода. Цепочка R_1C_2 (или R_2C_3) в схеме на рис. 8а совпадает с RC-цепочкой, которая в соответствии с [21] моделирует процесс электросорбции. Однако в схеме на рис. 8а емкости C_2 и C_3 отражают накопление вещества не в адсорбционном слое, а в слое оксидов, которые при взаимодействии с компонентами электролита частично переходят в раствор. Следовательно, учитывая неоднородность формирующихся оксидов, вместо емкостей в эквивалентной схеме (рис. 8а) могут быть использованы элементы постоянной фазы CPE (рис. 8б).

Значения χ^2 для схемы на рис. 8б составляют $(6-40) \cdot 10^{-5}$. Экспериментальный и рассчитанный спектры импеданса FeSi-электрода в растворе 0.5 М H_2SO_4 , содержащем 0.01 NaF, при $E = -0.06$ В представлены на рис. 9. Значения параметров эквивалентной схемы приведены в табл. 2.

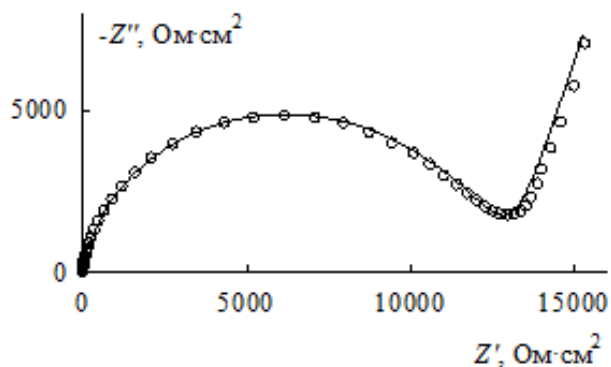


Рис. 9. Экспериментальный (точки) и рассчитанный по схеме на рис. 8б (линия) спектры импеданса FeSi в 0.5 М H_2SO_4 + 0.01 М NaF при $E = -0.06$ В

Из табл. 2 следует, что с ростом поляризации электрода сопротивления R_1 и R_2 увеличиваются, параметры Q_1 , Q_2 и Q_3 уменьшаются. Несмотря на то, что в рассматриваемой области потенциалов на $\lg i$, E-кривой присутствует небольшой экстремум (рис. 1), отмеченные величины с повышением E изменяются монотонно. Параметры p_1 и p_2 элементов постоянной фазы CPE₁ и CPE₂ имеют значения, близкие для элемента CPE емкостного типа [22]; для параметра p_3 отмечаются более низкие значения. Так как цепочка R_1CPE_2 , по-видимому, соответствует образованию SiO, а цепочка R_2CPE_3 — образованию SiO₂, вероятно, невысокие значения p_3 отражают высокую неоднородность слоя диоксида кремния, что может быть обусловлено его химическим растворением при взаимодействии с HF.

В растворе с меньшим содержанием фтороводородной кислоты (0.5 М H_2SO_4 + 0.005 М NaF) сопротивления R_1 и R_2 увеличиваются; параметры Q_1 , Q_2 и Q_3 элементов CPE₁, CPE₂ и CPE₃ снижаются (при $E = const$). Подобное изменение этих величин подтверждает предположение о том, что пассивация FeSi в данной области E связана с окислением кремния до диоксида кремния, пассивирующее действие которого с ростом концентрации NaF ослабляется.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анодное окисление FeSi при потенциалах активного растворения и активно-пассивного перехода в сернокислом фторидсодержащем электролите обусловлено процессами ионизации железа

Таблица 2. Значения параметров эквивалентной схемы на рис. 8б для FeSi в 0.5 М H_2SO_4 + 0.01 М NaF

$E, В$	$Q_1 \cdot 10^5, \Phi \cdot см^{-2} \cdot с^{(p-1)}$	p_1	$R_1, Ом \cdot см^2$	$Q_2, \Phi \cdot см^{-2} \cdot с^{(p-1)}$	p_2	$R_2, Ом \cdot см^2$	$Q_3 \cdot 10^5, \Phi \cdot см^{-2} \cdot с^{(p-1)}$	p_3
-0.18	4.35	0.897	2520	0.0430	0.899	3006	5.22	0.535
-0.16	4.11	0.901	3090	0.0114	0.691	4090	4.36	0.567
-0.14	3.68	0.905	4370	0.0089	0.722	7540	3.04	0.622
-0.12	3.31	0.910	5660	0.0078	0.735	9160	2.62	0.646
-0.09	2.82	0.915	8320	0.0053	0.713	18210	1.73	0.632
-0.06	2.41	0.921	12960	0.0037	0.726	26370	1.22	0.658
-0.03	2.09	0.924	17030	0.0049	0.819	32200	0.89	0.655
0	1.86	0.925	19350	0.0043	0.785	49560	0.64	0.648

и окисления кремния; реакция окисления кремния включает электрохимические и химическую стадии, сопровождается выделением водорода и определяет кинетику суммарного процесса окисления силицида. Выделение водорода на FeSi происходит в результате химических реакций взаимодействия кислородсодержащих соединений кремния (II), образующихся при стадийном окислении кремния до диоксида кремния, с H₂O и HF, главным образом, за счет взаимодействия с HF. Переход в пассивное состояние силицида железа достигается за счет окисления кремния до диоксида кремния. Влияние фторида натрия, вызывающего активацию анодного растворения FeSi в растворе серной кислоты, связано с ослаблением пассивирующего действия диоксида кремния.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-03-31016 мол_а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Keddam M., Mattos O. R., Takenouti H. // *J. Electrochem. Soc.*, 1981, vol. 128, № 2, pp. 257—266.
2. Малеева М. А., Рыбкина А. А., Маршаков А. И., Елкин В. В. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2008, т. 44, № 6, с. 587—595.
3. Epelboin J., Gabrielli C., Keddam M., Takenouti H. // *Electrochim. Acta*, 1975, vol. 20, № 11, pp. 913—916.
4. Шеин А. Б. *Электрохимия силицидов и германидов переходных металлов*. Пермь, Перм. гос. ун-т, 2009, 269 с.
5. Мямлин В. А., Плесков Ю. В. *Электрохимия полупроводников*. Москва, Наука, 1965, 338 с.
6. Zhang X. G. *Electrochemistry of silicon and its oxide*. New York, Kluwer Academic / Plenum Publishers, 2001, 510 p.
7. Батенков В. А. *Электрохимия полупроводников*. Учеб. пособие. Изд. 2-е, допол. Барнаул, Изд-во Алт. ун-та, 2002, 162 с.
8. Самсонов Г. В., Дворина Л. А., Рудь Б. М. *Силициды*. Москва, Металлургия, 1979, 272 с.
9. Пантелеева В. В., Шеин А. Б. // *Вестник Тамбовского университета. Серия: Естествен. и технич. Науки*, 2013, т. 18, № 5, с. 2237—2240.
10. Пантелеева В. В., Шеин А. Б. // *Известия ВУЗов. Химия и химическая технология*, 2013, т. 56, № 10, с. 48—52.
11. Пантелеева В. В., Шеин А. Б. // *Электрохимия*, 2014, т. 50, № 11, с. 1152—1159.
12. Memming R., Schwandt G. // *Surface Sci.*, 1966, vol. 4, № 1, pp. 109—124.
13. Рейнгеверц М. Д., Лимонова Л. П. // *Защита металлов*, 1994, т. 30, № 3, с. 243—247.
14. Лимонова Л. П., Рейнгеверц М. Д., Зотиков В. С. // *Защита металлов*, 1986, т. 22, № 1, с. 33—38.
15. Новосельский И. М. // *Электрохимия*, 1973, т. 9, № 3, с. 334—340.
16. Эпельбойн И., Кеддам М., Морель Ф. // *Труды III междунар. конгресса по коррозии металлов*. Москва, Мир, 1968, т. 1, с. 110—118.
17. Knotter D. M. // *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, vol. 122, pp. 4345—4351.
18. Vanmaekelbergh D., Searson P. C. // *J. Electrochem. Soc.*, 1994, vol. 141, № 3, pp. 697—702.
19. Кичигин В. И., Шеин А. Б. // *Вестник Пермского университета. Сер. Химия*, 2013, № 3(11), с. 22—26.
20. Буянова Е. С., Емельянова Ю. В. *Импедансная спектроскопия электролитических материалов*. Екатеринбург, Урал. гос. ун-т, 2008, 70 с.
21. Долин П., Эршлер Б. // *Журнал физической химии*, 1940, т. 14, № 7, с. 886.
22. Кичигин В. И., Шерстобитова И. Н., Шеин А. Б. *Импеданс электрохимических и коррозионных систем*. Пермь, Перм. гос. ун-т, 2009, 239 с.

ANODIC OXIDATION OF IRON MONOSILICIDE IN SULFURIC ACID SOLUTION CONTAINING SODIUM FLUORIDE

© 2015 V. V. Panteleeva, A. B. Shein

Perm State University, Bukirev st., 15, 614990 Perm, Russia
e-mail: ashein@psu.ru

Received 03.12.2014

Abstract. The purpose of the work is to investigate the mechanism and the kinetics of the anodic processes on FeSi-electrode in 0.5 M H₂SO₄ + (0.005 – 0.05) M NaF. The methods of polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy have been used. It has been shown that the active anodic dissolution of FeSi is determined by the processes of metal ionization and silicon oxidation.

The reaction of silicon oxidation passes through the electrochemical and chemical stages and at the same time hydrogen evolution also takes place. Hydrogen evolution on FeSi is caused by the chemical reaction between silicon (II) oxygen-containing compounds with H₂O and HF. The passivation of FeSi occurs due to the silicon oxidation to SiO₂. The kinetics of the total process of FeSi oxidation in the range of potentials of active dissolution and active-to-passive transition is determined by the reaction of silicon oxidation. The influence of NaF on FeSi dissolution in sulfuric acid solution is due to the reduction of passivating ability of SiO₂.

Keywords: iron silicide FeSi, anodic dissolution, passivation, sulfuric acid solution, sodium fluoride, impedance.

REFERENCES

1. Keddani M., Mattos O. R., Takenouti H. *J. Electrochem. Soc.*, 1981, vol. 128, no. 2, pp. 257—266. DOI: 10.1149/1.2127401
2. Maleeva M. A., Rybkina A. A., Marshakov A. I., Elkin V. V. *Fizikokhimiya poverkhnosti i zashchita materialov*, 2008, vol. 44, no. 6, pp. 587—595.
3. Epelboin J., Gabrielli C., Keddani M., Takenouti H. *Electrochim. Acta*, 1975, vol. 20, no. 11, pp. 913—916. DOI: 10.1016/0013-4686(75)87017-4
4. Shein A. B. *Elektrokhimiya silitsidov i germanidov perekhodnykh metallov*. Perm, Perm. gos. un-t. Publ., 2009, 269 p.
5. Myamlin V. A., Pleskov Yu. V. *Elektrokhimiya poluprovodnikov*. Moscow, Nauka Publ., 1965, 338 p.
6. Zhang X. G. *Electrochemistry of silicon and its oxide*. New York, Kluwer Academic/Plenum Publ., 2001, 510 p.
7. Batenkov V. A. *Elektrokhimiya poluprovodnikov. Ucheb. posobie*. Barnaul, Alt. un-t. Publ., 2002, 162 p.
8. Samsonov G. V., Dvorina L. A., Rud' B. M. *Silitsidy*. Moscow, Metallurgiya Publ., 1979, 272 p.
9. Panteleeva V. V., Shein A. B. *Vestnik Tambovskogo universiteta. Seriya: Estestv. i tekhnich. nauki*, 2013, vol. 18, no. 5, pp. 2237—2240.
10. Panteleeva V. V., Shein A. B. *Izvestiya vyssh. uchebn. zaved. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*, 2013, vol. 56, no. 10, pp. 48—52.
11. Panteleeva V. V., Shein A. B. *Elektrokhimiya*, 2014, vol. 50, no. 11, pp. 1152—1159.
12. Memming R., Schwandt G. *Surface Sci.*, 1966, vol. 4, no. 2, pp. 109—124. DOI: 10.1016/0039-6028(66)90071-9
13. Reingeverts M. D., Limonova L. P. *Zashchita metallov*, 1994, vol. 30, no. 3, pp. 243—247.
14. Limonova L. P., Reingeverts M. D., Zotikov V. S. *Zashchita metallov*, 1986, vol. 22, no. 1, pp. 33—38.
15. Novosel'skii I. M. *Elektrokhimiya*, 1973, vol. 9, no. 3, pp. 334—340.
16. Epel'boin I., Keddani M., Morel F. V kn.: «Tr. III mezhdunar. kongressa po korrozii metallov». Moscow, Mir Publ., 1968, vol. 1, pp. 110—118.
17. Knotter D. M. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, vol. 122, no. 18, pp. 4345—4351. DOI: 10.1021/ja993803z
18. Vanmaekelbergh D., Searson P. C. *J. Electrochem. Soc.*, 1994, vol. 141, no. 3, pp. 697—702. DOI: 10.1149/1.2054794
19. Kichigin V. I., Shein A. B. *Vestnik Permskogo universiteta. Ser. Khimiya*, 2013, no. 3(11), pp. 22—26.
20. Buyanova E. S., Emel'yanova Yu. V. *Impedansnaya spektroskopiya elektroliticheskikh materialov*. Ekaterinburg, Ural. gos. un-t. Publ., 2008, 70 p.
21. Dolin P., Ershler B. *Zhurn. fiz. khim.*, 1940, vol. 14, no. 7, pp. 886—906.
22. Kichigin V. I., Sherstobitova I. N., Shein A. B. *Impedans elektrokhimicheskikh i korroziyonnykh sistem*. Perm, Perm. gos. un-t. Publ., 2009, 239 p.

Шейн Анатолий Борисович — д. х. н., профессор, зав. кафедрой физической химии химического факультета; Пермский государственный национальный исследовательский университет; тел.: +7(342) 2396468, e-mail: ashein@psu.ru

Пантелеева Виктория Вячеславовна — аспирантка 3-го года обучения кафедры физической химии химического факультета, Пермский государственный национальный исследовательский университет; тел.: +7(342) 2396452, e-mail: vikipant@mail.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

Panteleeva Viktoria V. — postgraduate student of the Physical Chemistry Department, Perm State University; ph.: +7(342) 2396452, e-mail: vikipant@mail.ru