

## ПАССИВАЦИЯ МОНОСИЛИЦИДОВ ЖЕЛЕЗА И КОБАЛЬТА В ЩЕЛОЧНОМ 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 29.06.2015 г.

**Аннотация.** Изучено анодное поведение FeSi- и CoSi-электродов в растворах (0.1—5.0) М NaOH в области от потенциала коррозии до потенциала выделения кислорода. Сделан вывод, что поверхность силицидов железа и кобальта в щелочном электролите обогащается металлическим компонентом сплавов. Спектры импеданса FeSi и CoSi соответствуют пассивному состоянию электродов. Рассчитаны величины изменения толщины пассивирующей пленки с потенциалом ( $d\delta/dE$ ) в зависимости от потенциала и концентрации NaOH.

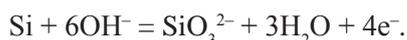
**Ключевые слова:** силицид железа FeSi, силицид кобальта CoSi, пассивация, щелочной электролит, импеданс.

### ВВЕДЕНИЕ

Коррозионно-электрохимическое поведение силицидов переходных металлов неоднозначно. Роль металлического и неметаллического компонентов данных материалов в кинетике электродных процессов зависит от многих факторов: природы металла и концентрации кремния в соединении, pH и состава среды и др. [1].

Известно, что в кислых средах анодное поведение силицидов металлов группы железа определяется преимущественно неметаллическим компонентом сплавов — металл селективно растворяется из поверхностного слоя силицидов, а кремний накапливается на поверхности электродов и, окисляясь, образует защитную пленку диоксида кремния [1—3].

В щелочных средах менее устойчивым компонентом силицидов металлов группы железа является кремний, который электрохимически окисляется с образованием силикатов [4]:



Наряду с электрохимическим растворением происходит химическое взаимодействие кремния со щелочью, также приводящее к образованию  $\text{SiO}_3^{2-}$  [5]:



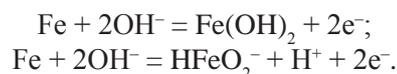
Согласно [6] в саморастворении кремния преобладает химический процесс.

Прекращение растворения кремния при анодной поляризации связано с образованием на его поверхности пленки диоксида кремния (скорость растворения  $\text{SiO}_2$  в щелочах на один-два порядка ниже скорости растворения кремния [6]):



В то же время металлы группы железа в щелочных средах легко пассивируются [7—16].

Анодная поляризационная кривая Fe-электрода в щелочном электролите имеет два пика [7—10]. Первый пик обусловлен протеканием реакций [7, 8]:



Образующийся на поверхности  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  частично переходит в раствор, а частично накапливается на электроде и формирует пассивирующую пленку, препятствующую его дальнейшему растворению [7].

Во время протекания второго анодного процесса при  $\text{pH} < 8$  на поверхности Fe-электрода происходит электрохимическое превращение пассивирующей пленки  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  в неустойчивый в данной области потенциалов  $\gamma\text{-FeOOH}$  [8, 9]:

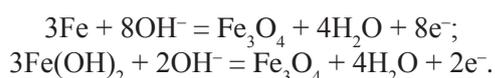


который впоследствии восстанавливается до ионов  $\text{HFeO}_2^-$ .

В более щелочных растворах (при  $\text{pH} > 8$ ) кинетика этой реакции изменяется: реакция анодного окисления  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  протекает с образованием двух продуктов:  $\gamma\text{-FeOOH}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  [10].

Вторая область пассивности связана с достижением потенциалов, соответствующих электрохимической устойчивости  $\gamma\text{-FeOOH}$  [7—9].

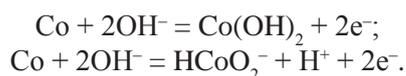
Авторами [8] показано, что в обеих областях пассивности на поверхности Fe-электрода образуется наряду с  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  и  $\gamma\text{-FeOOH}$  пористый слой магнетита:



По данным работы [11] потенциодинамическая  $\text{Igi}$ ,  $E$ -кривая ( $E$  – потенциал электрода,  $i$  — плотность тока) железа в щелочном электролите характеризуется тремя анодными пиками: первый пик обусловлен ионизацией адсорбированного водорода, второй пик — образованием  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , третий пик — образованием  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Авторы [12] сообщают, что три максимума тока на поляризационной кривой железа связаны с окислением Fe до  $\text{FeOH}$ , образованием  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  и переходом  $\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{FeOOH}$ . Согласно [13] анодная кривая Fe-электрода имеет шесть участков повышения и последующего спада  $i$  с  $E$ .

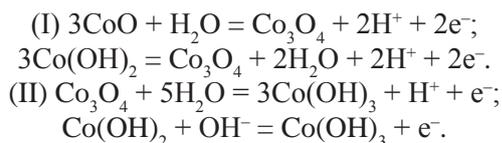
Анодная поляризационная кривая Co-электрода в щелочном электролите имеет три максимума тока [14—16].

Первый анодный пик на  $\text{Igi}$ ,  $E$ -кривой кобальта согласно [14] обусловлен протеканием реакций:



Переход Co-электрода в пассивное состояние обусловлен формированием на его поверхности пленки  $\text{Co}(\text{OH})_2$  [14].

При достижении области перепассивации на анодной кривой в зависимости от условий проведения эксперимента появляются один или два максимума тока, которые авторы [14] связывают с протеканием реакций:



С ростом концентрации щелочного электролита существенно повышается выход  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , который впоследствии претерпевает превращение в  $\text{CoOOH}$  [16].

Таким образом, краткий обзор литературных данных, посвященных исследованию электрохимического поведения железа, кобальта и кремния в щелочном электролите, позволяет заключить, что в щелочных средах следует ожидать обогащения поверхности силицидов железа и кобальта металлическим компонентом сплавов и формирования пассивирующих пленок, состоящих преимущественно из малорастворимых продуктов анодного окисления металлов (возможно небольшое содержание продуктов окисления кремния — диоксида кремния и силикатов).

Предметом настоящей работы является исследование анодного окисления моносилицидов железа и кобальта при потенциалах пассивного состояния в щелочном электролите различной концентрации и определение характеристик формирующихся на их поверхности пассивных пленок.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Материалы исследования и методика эксперимента подробно описаны в работах [17—19]. Потенциалы электродов, для которых описываются результаты, охватывают область от стационарного потенциала коррозии до потенциалов выделения кислорода. Все потенциалы в работе приведены относительно стандартного водородного электрода.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анодные потенциостатические кривые FeSi- и CoSi-электродов в растворах (0.1—5.0) М NaOH приведены в работах [17—19]. Поляризационные кривые моносилицида железа в растворах (0.1—0.5) М NaOH имеют слабо выраженный участок активного растворения; в растворах (1.0—5.0) М NaOH на  $\text{Igi}$ ,  $E$ -кривых области пассивного состояния предшествуют два анодных пика [17]. Поляризационные кривые моносилицида кобальта в растворах NaOH различной концентрации характеризуются двумя участками роста и последующего спада  $i$  с  $E$  [18, 19]. Близость потенциалов характерных участков на  $\text{Igi}$ ,  $E$ -кривых FeSi и CoSi к равновесным потенциалам реакций превращения соответствующих металлов [7—9, 14—16] указывает на то, что анодное поведение силицидов железа и кобальта в щелочном электролите определяется преимущественно металлическим компонентом. Уменьшение времени достижения стационарного потенциала коррозии FeSi- и CoSi-электродов с ростом концентрации NaOH также свидетельствует о селективном растворении

кремния из поверхностного слоя силицидов (растворение кремния усиливается с увеличением pH электролита) и, следовательно, об обогащении поверхности силицидов металлом и продуктами его окисления. Первый участок роста плотности тока с потенциалом на поляризационной кривой FeSi, по-видимому, обусловлен окислением Fe до Fe(OH)<sub>2</sub>, второй участок — окислением Fe(OH)<sub>2</sub> до FeOОН. Анодные пики на lgi, E-кривых CoSi, вероятно, связаны с реакциями окисления Co до Co(OH)<sub>2</sub> и Co(OH)<sub>2</sub> до Co(OH)<sub>3</sub>. В то же время некоторые результаты свидетельствуют о влиянии кремния на электрохимическое поведение силицидов. Последнее проявляется, например, в том, что анодная стойкость FeSi- и CoSi-электродов значительно превышает стойкость соответствующих индивидуальных компонентов. Это объясняется не только меньшим количеством поверхностных атомов металлов в силицидах, но и большей прочностью связей Me-Si по сравнению со связями Me-Me, а также возможным содержанием в составе пассивирующих пленок на поверхности силицидов небольших количеств диоксида кремния и силикатов.

Спектры импеданса FeSi-электрода в растворах (0.1—2.0) М NaOH при потенциалах от E коррозии до E выделения кислорода представляют собой однотипные кривые, состоящие из емкостной полуокружности со смещенным центром при высоких частотах (ВЧ) и почти вертикальной прямой при низких частотах (НЧ) (в работе [17] приведены данные для 1.0 М NaOH). На графике зависимости фазового угла φ от логарифма частоты переменного тока ВЧ-полуокружности соответствует несимметричный максимум. С увеличением анодной поляризации импеданс монотонно повышается, несмотря на то, что вначале исследованной области ток возрастает с E. Только в диапазоне потенциалов, соответствующих восходящей ветви второго пика на анодных кривых для растворов (1.0—2.0) М NaOH, отмечается уменьшение |Z|. Для раствора 0.5 М NaOH также наблюдается уменьшение импеданса при этих E, хотя явного увеличения i на анодной кривой не отмечается. В растворе 5.0 М NaOH при E до второго анодного пика графики импеданса FeSi-электрода состоят из двух перекрывающихся емкостных ВЧ-дуг и НЧ-прямой с наклоном, близким к 45° (рис. 1); в области пассивного состояния вид спектров импеданса FeSi и характер их изменения с E качественно не отличаются от поведения силицида в растворах (0.1—2.0) М NaOH.

Спектры импеданса CoSi-электрода в растворах (0.1—5.0) М NaOH при потенциалах от E коррозии до E второго анодного пика состоят из емкостной ВЧ-полуокружности со смещенным центром и почти вертикальной НЧ-прямой [18, 19]. При более высоких E годографы импеданса силицида кобальта в растворе 0.1 М NaOH состоят из ВЧ-полуокружности и наклонной НЧ-прямой, в растворах (0.5—5.0) М NaOH — из ВЧ-полуокружности и двух наклонных плавно переходящих друг в друга НЧ-прямых [18, 19]. С ростом поляризации электрода радиус ВЧ-дуги на спектрах импеданса снижается, несмотря на то, что вначале данной области плотность тока сначала уменьшается с потенциалом, а далее следует участок слабой зависимости i от E.

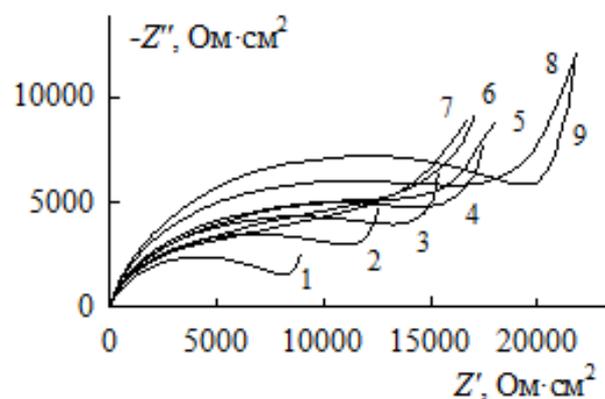


Рис. 1. Спектры импеданса FeSi в 5.0 М NaOH при E, В: 1 — -0.95; 2 — -0.92; 3 — -0.89; 4 — -0.86; 5 — -0.83; 6 — -0.80; 7 — -0.75; 8 — -0.70; 9 — -0.65

Вид графиков импеданса, приведенных в работах [17—19], отвечает пассивному состоянию электрода [20], то есть пассивация силицидов железа и кобальта в щелочном электролите достигается уже при потенциале коррозии. ВЧ-полуокружность (в данном случае — две перекрывающиеся полуокружности [17—19]) описывает перенос заряда при фиксированной толщине пассивирующей пленки; НЧ-прямая соответствует наличию емкости, которая описывает накопление вещества в пассивирующей пленке (количество электричества, запасенного в пленке [20]).

Диаметр ВЧ-полуокружности R на спектрах импеданса FeSi и CoSi с повышением концентрации электролита уменьшается. Однако, несмотря на значительные различия величины R для силицидов железа и кобальта в растворах NaOH различной концентрации произведения i·R для всех изученных растворов ложатся на одну общую за-

висимость (рис. 2). Последнее указывает на то, что характер процессов пассивации FeSi-электрода в (0.1—2.0) М NaOH во всем исследованном диа-

пазоне потенциалов и в 5.0 М NaOH при потенциалах, превышающих  $E$  второго анодного пика, и CoSi-электрода в (0.1—5.0) М NaOH одинаков.

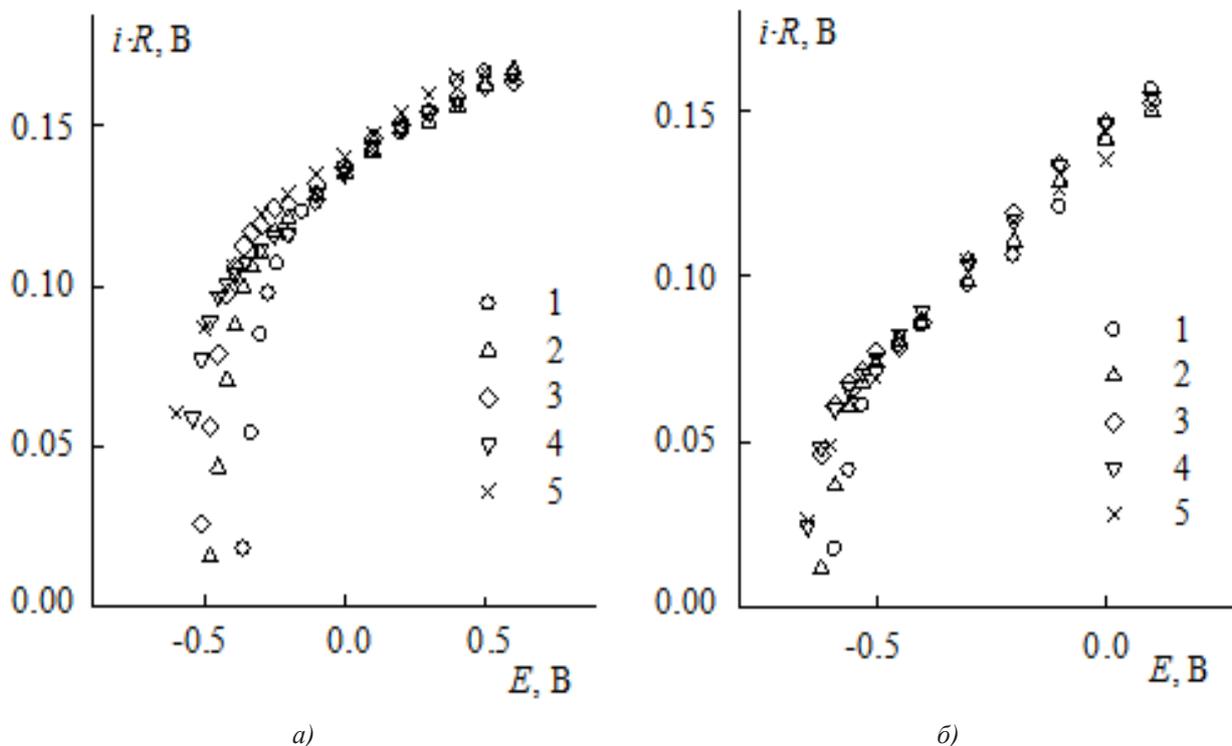


Рис. 2. Зависимость произведения  $iR$  от потенциала для FeSi (а) и CoSi (б) в растворах NaOH, М: 1 — 0.1; 2 — 0.5; 3 — 1.0; 4 — 2.0; 5 — 5.0

Для емкости  $C$ , которой соответствует НЧ-прямая на спектрах импеданса FeSi и CoSi [17—19], можно записать выражение:

$$C = \frac{dq}{dE},$$

где  $q$  — заряд, затрачиваемый на образование вещества пленки, равный [21]:

$$q = \frac{nF\gamma S\rho\delta}{M},$$

где  $n$  — число электронов, участвующих в электродной реакции,  $\gamma$  — фактор шероховатости поверхности (принимали равным единице),  $S$  — площадь поверхности электрода,  $\rho$  — плотность вещества пленки,  $\delta$  — толщина пленки,  $M$  — молярная масса вещества пленки.

Удельная емкость пленки на единицу видимой поверхности равна:

$$C = \frac{nF\gamma\rho}{M} \frac{d\delta}{dE}$$

По этому соотношению были оценены величины производной  $d\delta/dE$  для FeSi- и CoSi-электродов в растворах (0.1—5.0) М NaOH при различных  $E$  (таблица). Емкость определяли как обратную величину наклона линейной зависимости  $-Z''$  от  $1/\omega$  в области наиболее низких частот, отвечающих почти вертикальным прямолинейным участкам на графиках импеданса FeSi [17] и CoSi [18, 19].

Для FeSi-электрода в первой пассивной области производная  $d\delta/dE$  в растворах NaOH различной концентрации варьирует в диапазоне (4.9—5.4) нм/В (при расчете использовали  $\rho = 3.4$  г/см<sup>3</sup> для Fe(OH)<sub>2</sub> [22]), во второй пассивной области эта величина равна (3.0—6.4) нм/В ( $\rho = 4.3$  г/см<sup>3</sup> для FeOOH [22]) при разных значениях  $E$ . Для CoSi-электрода в растворах (0.1—5.0) М NaOH величина  $d\delta/dE$  составляет (1.4—3.6) нм/В (при расчете брали  $\rho = 3.6$  г/см<sup>3</sup> для Co(OH)<sub>2</sub> [22]). Авторами [23], исследовавшими анодное поведение CoSi<sub>2</sub>-электрода в щелочном электролите, установлено, что производная  $d\delta/dE$  для дисилицида кобальта при  $E = -0.70$  В равна 16 нм/В, при  $E = 0$  В —

2.8 нм/В. Для Co-электрода эта величина составляет ~ 5 нм/В [24]. Значения производной  $d\delta/dE$ , полученные для моносилцида кобальта, удовлетворительно согласуются с результатами работ [23, 24].

С увеличением поляризации электродов производная  $d\delta/dE$  уменьшается, с повышением концентрации щелочного электролита возрастает (таблица). Несмотря на более высокие значения

величины  $d\delta/dE$  для силицидов в растворах с более высокой концентрацией NaOH, плотность тока на FeSi и CoSi в этих растворах выше. Последнее, по-видимому, означает, что в более концентрированных растворах щелочи пассивирующая пленка на FeSi- и CoSi-электродах обладает менее высокими барьерными свойствами, чем в более разбавленных растворах.

Таблица. Значения производной  $d\delta/dE$ , нм/В

$E, \text{ В}$ \ $C_{\text{NaOH}}, \text{ М}$	0.1	0.5	1.0	2.0	5.0
FeSi					
-0.4	–	4.9	4.8	5.4	–
-0.2	3.7	4.7	4.8	5.4	6.4
0.2	3.0	3.5	4.2	4.8	5.5
CoSi					
-0.4	3.7	2.5	2.4	2.8	3.3
-0.1	1.6	1.5	1.6	1.8	1.8

Авторами [17—19] сообщается, что пассивирующая пленка на поверхности силицидов железа и кобальта в растворах (0.1—5.0) М NaOH имеет двухслойное строение: внутренний барьерный слой и внешний гидратированный слой; на спектрах импеданса внутреннему слою пленки соответствует НЧ-прямая. На основе анализа зависимости постоянных времени, отвечающих внутреннему и внешнему слоям пленки, от потенциала в полупараметрических координатах сделан вывод [17—19], что определяющую роль в пассивации силицидов играет внутренний слой пленки. Следовательно, заключение о том, что пассивирующая пленка в более концентрированных растворах щелочи обладает менее высокими барьерными свойствами, чем в более разбавленных растворах, относится, прежде всего, к внутреннему слою пленки. Последнее также следует из соотношения  $Q_2 \gg Q_3$ , где  $Q_2$  и  $Q_3$  — параметры элементов постоянной фазы  $\text{CPE}_2$  и  $\text{CPE}_3$ , моделирующих соответственно емкости внутреннего и внешнего слоев пассивирующей пленки [17—19]. Это соотношение показывает, что толщина внутреннего слоя пленки увеличивается с ростом потенциала значительно быстрее, чем толщина внешнего слоя.

В растворе 5.0 М NaOH при потенциалах первого анодного процесса наклон НЧ-прямой на спектрах импеданса FeSi-электрода (рис. 1) близок к  $45^\circ$ , что является характерным для импеданса диффузионного процесса. Согласно [7, 8] в области  $E$  первого анодного пика на Fe-электроде одновременно с формированием пассивирующей пленки  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  образуются ионы  $\text{HFeO}_2^-$ , выход которых возрастает с повышением концентрации щелочного электролита. Следовательно, можно предположить, что пассивирующая пленка  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  на силициде железа в растворе 5.0 М NaOH может формироваться в результате одновременного протекания реакций окисления Fe и гидролиза ионов  $\text{HFeO}_2^-$ . В таком случае наклонная НЧ-прямая на спектрах импеданса FeSi (рис. 1) может быть связана с диффузионным импедансом массопереноса ионов  $\text{HFeO}_2^-$  в приэлектродном слое раствора. Авторами [25] отмечается, что пассивирующая пленка, образовавшаяся по реакции растворения-преципитации, обладает менее высокими барьерными свойствами по сравнению с пленкой, сформированной по твердофазному механизму. Последнее не противоречит результатам, полученным для FeSi-электрода — так как на силициде железа

в 5.0 М NaOH наблюдаются более высокие значения  $i$ , чем в более разбавленных растворах щелочи [17], реализация механизма растворения-преципитации в данном случае представляется весьма вероятной.

Второй участок повышения и последующего спада  $i$  с  $E$  на поляризационной кривой CoSi-электрода в растворах (0.1—5.0) М NaOH наблюдается в том же диапазоне потенциалов, что и для Co-электрода [14], и, вероятно, также связан с окислением  $\text{Co(OH)}_2$  до  $\text{Co(OH)}_3$  [18, 19]. Образование  $\text{Co(OH)}_3$  на силициде кобальта в растворах (0.5—5.0) М NaOH согласно [18, 19] протекает с диффузионным контролем. Об этом свидетельствует наличие на графиках импеданса прямолинейного участка с наклоном, близким к  $45^\circ$ . Импеданс диффузии описывает перенос  $\text{OH}^-$ -ионов в поверхностной пассивирующей пленке гидроксида кобальта (II) к границе силицид/пленка [18, 19]. Отсутствие диффузионного элемента на графиках импеданса CoSi в растворе 0.1 М NaOH, а, следовательно, и отсутствие диффузионных ограничений по переносу  $\text{OH}^-$ -ионов в поверхностной пленке  $\text{Co(OH)}_2$  при образовании  $\text{Co(OH)}_3$ , вероятно, связано с меньшей толщиной пленки, образующейся в данном растворе, и потому не создающей значительный барьер при массопереносе.

При потенциалах образования  $\text{Co(OH)}_3$  сопротивление переноса заряда  $R_{ct}$ , численно равное диаметру ВЧ-полуокружности на графиках импеданса CoSi-электрода, уменьшается. Возрастание  $(1/R_{ct})$  с потенциалом несмотря на снижение плотности тока при  $E > 0.3$  В говорит о том, что стадия переноса заряда при этих  $E$  не является лимитирующей. Логарифм обратной величины  $R_{ct}$ , пропорциональной плотности тока переноса заряда, линейно зависит от потенциала (рис. 3). Наклон тафелевских зависимостей для растворов (0.1—5.0) М NaOH составляет (0.19—0.22) В. При  $E = 0.4$  В наклон зависимости  $\lg(1/R_{ct})$  от  $\lg C_{\text{NaOH}}$  равен  $\sim 0.76$ . Первый порядок реакции по ионам  $\text{OH}^-$  согласуется с предложенным в [18, 19] уравнением реакции образования  $\text{Co(OH)}_3$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В области анодных потенциалов (от  $E$  коррозии до  $E$  выделения кислорода) FeSi- и CoSi-электроды в растворах (0.1—5.0) М NaOH находятся в пассивном состоянии. Пассивация силицидов обусловлена формированием на их поверхности пленки малорастворимых продуктов анодного окисления металлического компонента сплавов. Влияние остаточного кремния в поверхностном слое заклю-

чается в возможном включении в состав пассивирующих пленок на FeSi и CoSi наряду с продуктами окисления металлов небольших количеств диоксида кремния и силикатов. Величина изменения толщины пассивирующей пленки с потенциалом ( $d\delta/dE$ ) с ростом поляризации FeSi- и CoSi-электродов уменьшается, с повышением концентрации щелочного электролита возрастает.

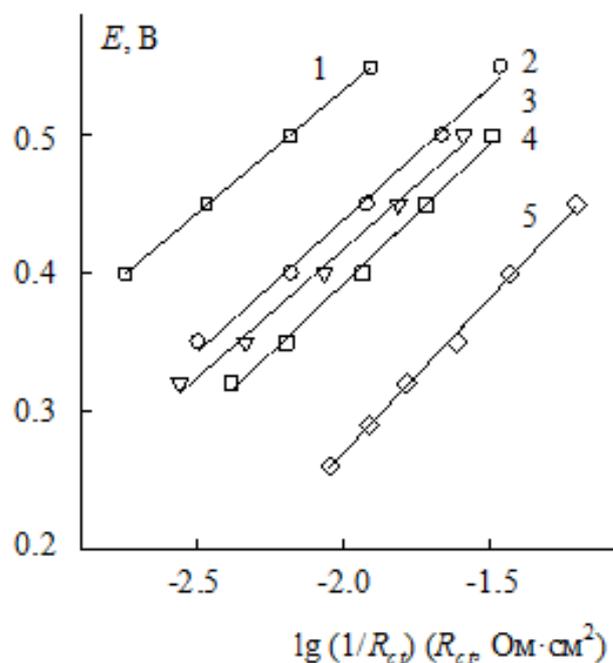


Рис. 3. Зависимость потенциала CoSi-электрода от логарифма обратной величины сопротивления переноса заряда в области вторичной пассивации. Концентрация NaOH, М:

1 — 0.1; 2 — 0.5; 3 — 1.0; 4 — 2.0; 5 — 5.0

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-03-31016 мол\_а).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шеин А. Б. *Электрохимия силицидов и германидов переходных металлов*. Пермь, Перм. гос. ун-т, 2009, 269 с.
2. Пантелеева В. В., Шеин А. Б. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2015, т. 17, № 2, с. 201—207.
3. Пантелеева В. В., Шеин А. Б. // *Электрохимия*, 2014, т. 50, № 11, с. 1152—1159.
4. *Справочник по электрохимии* / Под ред. А. М. Сухотина. Ленинград, Химия, 1981, 488 с.
5. Реми Г. *Курс неорганической химии*. Москва, Мир, 1972, 824 с.
6. Мямлин В. А., Плесков Ю. В. *Электрохимия полупроводников*. Москва, Наука, 1965, 338 с.

7. Есипенко Ю. Ю., Сухотин А. М. // *Защита металлов*, 1988, т. 24, № 3, с. 364—371.
8. Беляев В. П., Парпуц И. В., Артемьев В. И., Сухотин А. М. // *Защита металлов*, 1984, т. 20, № 6, с. 914—918.
9. Сухотин А. М., Есипенко Ю. Ю., Парпуц И. В. // *Защита металлов*, 1984, т. 20, № 4, с. 580—585.
10. Сухотин А. М., Парпуц И. В. // *Защита металлов*, 1985, т. 21, № 4, с. 596—597.
11. Miligy Ei A. A., Geana D., Lorenz W. J. // *Electrochim. Acta*, 1975, vol. 20, № 4, p. 273.
12. Schreiber-Guzman R.S., Vilche I. R., Arvia A. J. // *Electrochim. Acta*, 1979, vol. 24, № 4, p. 395.
13. Joiret S., Keddam M., Novoa X. R., Perez M. C., Rangel C., Takenouti H. // *Cement&Concrete Composites*, 2002, vol. 24, № 1, p. 7.
14. Тикканен М., Туоминен Т. В кн.: *Тр. III междунар. конгресса по коррозии металлов*, Москва, Мир, 1968, т. 1, с. 492—503.
15. Schubert N., Schneider M., Michealis A. // *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 113, p. 748.
16. Клепиков В. В., Сысоева В. В., Милютин Н. Н., Болдин Р. В. // *Журн. прикл. химии*, 1977, т. 50, № 10, с. 2256—2266.
17. Пантелеева В. В., Шеин А. Б. // *Известия вузов. Химия и химическая технология*, 2014, т. 57, № 2, с. 75—81.
18. Пантелеева В. В., Шеин А. Б. // *Известия вузов. Химия и химическая технология*, 2013, т. 56, № 4, с. 59—64.
19. Пантелеева В. В., Игуменищева А. В., Шеин А. Б. // *Вестник Пермского университета. Химия*, 2012, Вып. 3(7), с. 28—44.
20. Keddam M., Lizee J. — F., Pallotta C., Takenouti H. // *J. Electrochem. Soc.*, 1984, vol. 131, № 9, p. 2016.
21. Hapel M., Tomkiewicz M. // *J. Electrochem. Soc.*, 1985, vol. 132, № 1, p. 32.
22. Свойства неорганических соединений. Справочник / Ефимов А. И. и др. Ленинград, Химия, 1983, 392 с.
23. Кичигин В. И., Шеин А. Б. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2013, т. 49, № 3, с. 325—332.
24. Ohtsuka T., Sato N. // *J. Japan Inst. Metals*, 1975, vol. 39, № 1, p. 60.
25. Lyons M. E.G., Brandon M. P. // *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2008, vol. 3, № 12, p. 1425.

## PASSIVATION OF IRON AND COBALT MONOSILICIDES IN ALKALINE ELECTROLYTE

© 2015 V. V. Panteleeva, A. B. Shein

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

Received 29.06.2015

**Abstract.** The purpose of the work is to investigate the anodic behaviour of FeSi and CoSi electrodes in (0.1—5.0) M NaOH in the range of potentials from the corrosion potential up to the potential of oxygen evolution. The methods of polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy have been used. It has been shown that in this range of potentials FeSi and CoSi exist in passive state. The passivation of silicides is due to the formation on their surfaces the weak soluble film of the products of anodic oxidation of the metallic component. The influence of the residual silicon is connected with the probable inclusion of some amounts of silicon dioxide and silicates into the passivating film on FeSi and CoSi together with the metal oxides. The magnitude of change of the thickness of the passivating film with the potential ( $d\delta/dE$ ) with increasing of FeSi and CoSi polarization decreases but with increasing the concentration of the alkaline electrolyte it increases.

**Keywords:** iron silicide FeSi, cobalt silicide CoSi, passivation, alkaline solution, impedance.

### REFERENCES

1. Shein A. B. *Elektrokhimiya silitsidov i germanidov perekhodnykh metallov* [Electrochemistry and silicide of transition metals germanidov]. Perm, Perm. gos. un-t Publ., 2009, 269 p.
2. Panteleeva V. V., Shein A. B. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2015, vol. 17, no. 2, pp. 201—207. Available at: [http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t\\_17\\_2\\_2015\\_009.pdf](http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_17_2_2015_009.pdf)
3. Panteleeva V. V., Shein A. B. *Elektrokhimiya*, 2014, vol. 50, no. 11, pp. 1152—1159.
4. *Spravochnik po elektrokhemii* [Handbook of Electrochemistry] / Pod red. A. M. Sukhotina. Leningrad, Khimiya Publ., 1981, 488 p.

5. Remi G. *Kurs neorganicheskoi khimii* [Course of Inorganic Chemistry]. Moscow, Mir Publ., 1972, 824 p.
6. Myamlin V. A., Pleskov Yu. V. *Elektrokhimiya poluprovodnikov* [Electrochemistry of semiconductors]. Moscow, Nauka Publ., 1965, 338 p.
7. Esipenko Yu. Yu., Sukhotin A. M. *Zashchita metallov*, 1988, vol. 24, no. 3, pp. 364—371.
8. Belyaev V. P., Parputs I. V., Artem'ev V. I., Sukhotin A. M. *Zashchita metallov*, 1984, vol. 20, no. 6, pp. 914—918.
9. Sukhotin A. M., Esipenko Yu. Yu., Parputs I. V. *Zashchita metallov*, 1984, vol. 20, no. 4, pp. 580—585.
10. Sukhotin A. M., Parputs I. V. *Zashchita metallov*, 1985, vol. 21, no. 4, pp. 596—597.
11. Miligy Ei A. A., Geana D., Lorenz W. J. *Electrochim. Acta*, 1975, vol. 20, no. 4, p. 273. DOI: 10.1016/0013—4686(75)90005—5
12. Schrebler-Guzman R. S., Vilche I. R., Arvia A. J. *Electrochim. Acta*, 1979, vol. 24, no. 4, p. 395. DOI: 10.1016/0013—4686(79)87026—7
13. Joiret S., Keddarn M., Novoa X. R., Perez M. C., Rangel C., Takenouti H. *Cement & Concrete Composites*, 2002, vol. 24, no. 1, p. 7. DOI: 10.1016/S0958—9465(01)00022—1
14. Tikkanen M., Tuominen T. *Vkn.: Tr. III mezhdunar. kongressa po korrozii metallov*, Moscow, Mir Publ., 1968, vol. 1, pp. 492—503.
15. Schubert N., Schneider M., Michealis A. *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 113, p. 748. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.06.093
16. Klepikov V. V., Sysoeva V. V., Milyutin N. N., Boldin R. V. *Zhurn. prikl. khimii*, 1977, vol. 50, no. 10, pp. 2256—2266.
17. Panteleeva V. V., Shein A. B. *Izvestiya vyssh. uchebn. zaved. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*, 2014, vol. 57, no. 2, pp. 75—81.
18. Panteleeva V. V., Shein A. B. *Izvestiya vyssh. uchebn. zaved. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*, 2013, vol. 56, no. 4, pp. 59—64.
19. Panteleeva V. V., Igumenishcheva A. V., Shein A. B. *Vestnik Permskogo universiteta. Khimiya*, 2012, no. 3(7), pp. 28—44.
20. Keddarn M., Lizee J. — F., Pallotta C., Takenouti H. *J. Electrochem. Soc.*, 1984, vol. 131, no. 9, p. 2016. DOI: 10.1149/1.2116010
21. Hepel M., Tomkiewicz M. *J. Electrochem. Soc.*, 1985, vol. 132, no. 1, p. 32. DOI: 10.1149/1.2113786
22. *Svoistva neorganicheskikh soedinenii. Spravochnik* [Properties of inorganic compounds. Handbook] / Efimov A. I. i dr. Leningrad, Khimiya Publ., 1983, 392 p.
23. Kichigin V. I., Shein A. B. *Fizikokhimiya poverkhnosti i zashchita materialov*, 2013, vol. 49, no. 3, pp. 325—332.
24. Ohtsuka T., Sato N. *J. Japan Inst. Metals*, 1975, vol. 39, no. 1, p. 60. Available at: [https://www.jstage.jst.go.jp/article/jinstmet1952/39/1/39\\_1\\_60/\\_pdf](https://www.jstage.jst.go.jp/article/jinstmet1952/39/1/39_1_60/_pdf)
25. Lyons M. E. G., Brandon M. P. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2008, vol. 3, no. 12, p. 1425. Available at: <http://www.electrochemsci.org/papers/vol3/3121425.pdf>

Шеин 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](mailto:ashein@psu.ru)

Пантелеева Виктория Вячеславовна — старший преподаватель кафедры физической химии химического факультета, Пермский государственный национальный исследовательский университет; тел.: +7(342) 2396452, e-mail: [vikpant@mail.ru](mailto:vikpant@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](mailto:ashein@psu.ru)

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