

УДК 541.138.2

DOI: 10.17072/2223-1838-2018-3-342-348

И.Л. Ракитянская, К.Ю. Мозжегорова, М.В. Ерженков

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СИЛИЦИДО-ГЕРМАНИДОВ МАРГАНЦА РАЗНОГО СОСТАВА В СРЕДЕ 1М NaOH

Методами снятия поляризационных кривых, циклических вольтамперных кривых, микрорентгеноспектрального анализа и микрофотографии поверхности исследовано анодное поведение силицидо-германидов марганца состава $Mn_5Si_{3-2,4}Ge_{2,4}$, $Mn_5Si_{3-2,55}Ge_{2,55}$ и $Mn_5Si_{3-2,85}Ge_{2,85}$, а также их индивидуальных компонентов Mn, Si и Ge в среде 1MNaOH. Предпринята попытка установить зависимость коррозионного поведения указанных материалов от соотношения германия и кремния в них.

Ключевые слова: силицидо-германиды; марганец; кремний; германий; гидроксид натрия; анодное поведение

I.L. Rakitianskaia, K. Yu. Mozhhegorova, M.V. Erzhenkov

Perm State University, Perm, Russia

ANODIC BEHAVIOUR OF DIFFERENT MANGANESE SILICIDO-GERMANIDES IN 1M NaOH

The anodic behaviour in 1M NaOH of the manganese silicido-germanides of the following compositions $Mn_5Si_{3-2,4}Ge_{2,4}$, $Mn_5Si_{3-2,55}Ge_{2,55}$ and $Mn_5Si_{3-2,85}Ge_{2,85}$ and also their components Mn, Si and Ge was investigated by the PC curves, CVA curves, micro X-ray spectroscopy and microphotography. Here we tried to find the dependence of corrosion behavior of these manganese silicido-germanides on the silicon-germanium ratio in their compositions.

Keywords: silicido-germanides; manganese; silicon; germanium; sodium hydroxide; anodic behavior

Введение

Изучение коррозионно-электрохимического поведения систем, состоящих из двух и более элементов, сильно отличающихся по свойствам, является сложной и в то же время интересной задачей, так как зачастую свойства исследуемого материала в целом имеют мало схожего со свойствами составляющих его индивидуальных компонентов в аналогичных условиях. Это связано, в первую очередь, с изменением энергии связи между атомами в кристаллической решетке многокомпонентного материала по сравнению с аналогичными параметрами индивидуальных компонентов [1].

Анодное поведение чистых марганца, кремния и германия в щелочной среде на данный момент изучено достаточно хорошо. При анодной поляризации германия в водных растворах, как правило, образуются кислородные соединения германия: твердые оксиды GeO и GeO_2 ; $\text{Ge}(\text{OH})_2 \cdot \text{aq}$ (нейтральные, щелочные растворы), а также GeO_2 при pH больше 12 [2].

В щелочной среде анодное поведение марганца может быть описано как последовательное превращение одних окисленных форм в другие с увеличением степени окисления металла в образуемых соединениях при увеличении поляризации [3].

В настоящее время имеется достаточное количество работ, посвященных изучению коррозионно-электрохимических свойств силицидов и германидов переходных металлов четвертого периода в широком спектре агрессивных сред. Было показано, что в кислых бесфторидных средах анодная стойкость силицида марганца Mn_5Si_3 по крайней мере на 4 порядка величины плотности тока выше, чем для

чистого марганца за счет селективных превращений кремния на поверхности, формирующего защитный оксидный слой. Анодная же стойкость германида марганца Mn_5Ge_3 гораздо ниже, так как оба компонента, составляющие соединение, хорошо переходят в раствор, а суммарное анодное поведение определяется растворением и марганца, и германия из подрешетки образца [4, 5].

Частичная замена в силицидах атомов Si на атомы Ge вызывает, как правило, снижение коррозионной устойчивости материала. В среде 0,5 Mn_2SO_4 анодные поляризационные кривые таких соединений показывают сложную зависимость $\lg i$ от E . Так анодная стойкость $\text{Mn}_5\text{Ge}_{0,3}\text{Si}_{2,70}$ уменьшается приблизительно на 2 порядка величины плотности анодного тока, а $\text{Mn}_5\text{Ge}_{0,6}\text{Si}_{2,40}$ – на 3 порядка по сравнению с Mn_5Si_3 [6].

Материалы и методы исследования

Изготовление образцов $\text{Mn}_5\text{Si}_{3-2,4}\text{Ge}_{2,4}$, $\text{Mn}_5\text{Si}_{3-2,55}\text{Ge}_{2,55}$ и $\text{Mn}_5\text{Si}_{3-2,85}\text{Ge}_{2,85}$, подготовка электродов к исследованиям, методики электрохимических измерений аналогичны использованным ранее [4, 6]. Поляризационные и циклические вольтамперные кривые снимали с помощью потенциостата-гальваностата Metrohm Autolab PGSTAT302N в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки 1 мВ/с при комнатной температуре в условиях стационарной диффузии. Значения потенциала E в работе приведены к стандартной водородной шкале. При приготовлении всех растворов использовалась бидистиллированная вода ($R=18,2\text{M}\Omega$), произведенная в аквадистилляторе Milli-Q Advantage A10 (Германия). Рабочий раствор 1М NaOH готовили из сухих порошков марки «хч». Микроскопические измерения

осуществлялись с помощью электронного микроскопа ScanningElectronMicroscopeНІТА-СНІS-3400N с приставкой для микрорентгено-спектрального анализа BRUKER.

Результаты и обсуждение

Анодные поляризационные кривые силицидо-германидов с различным соотношением германия и кремния, полученные в среде 1M NaOH представлены на рисунке 1. По величинам плотностей анодного тока коррозионная стойкость силицидо-германидов марганца сопоставима с чистым марганцем, будучи при этом на порядок ниже, чем аналогичная характеристика германия и на порядок выше, чем кремния.

Анодные кривые силицидо-германидов марганца в 1MNaOH сходны по форме, отличаются друг от друга лишь величинами плотностей тока на аналогичных участках. Эти отличия, однако, укладываются во вполне объяснимую закономерность: с увеличением доли германия растет плотность анодного тока, и следовательно, снижается коррозионная стойкость. Тем не менее, столь значительное сходство кривых позволяет при детальном рассмотрении процессов, происходящих на изучаемых материалах, ограничиться обсуждением результатов исследования только одного из них, $Mn_5Si_{3-2,85}Ge_{2,85}$, допуская, что все реакции, протекающие на поверхности, имеют аналогичную природу и отличаются лишь количественными характеристиками.

Равновесные потенциалы исследованных силицидо-германидов марганца устанавливаются в области от $-1,08$ В до $-1,20$ В, причем с увеличением доли германия эта величина

сдвигается в сторону более отрицательных значений.

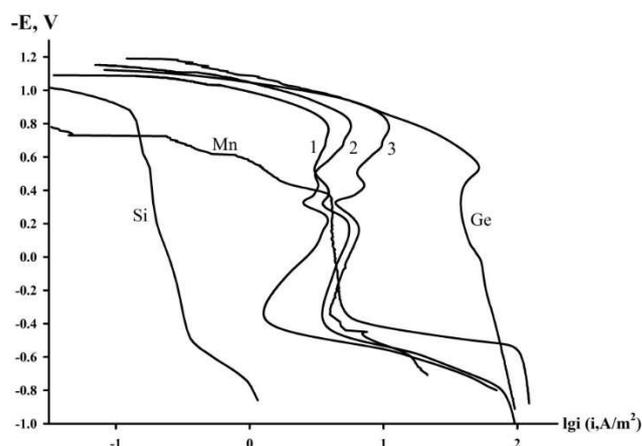


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые Si, Mn, Ge, а также силицидо-германидов марганца $Mn_5Si_{3-2,4}Ge_{2,4}$ (кривая 1), $Mn_5Si_{3-2,55}Ge_{2,55}$ (кривая 2) и $Mn_5Si_{3-2,85}Ge_{2,85}$ (кривая 3) в 1MNaOH.

При анодной поляризации до $E = -0,80$ В фиксируется область активного растворения материала, связанная с окислением элементов, входящих в состав материала, и образованием на поверхности SiO_2 , растворяющегося в щелочной среде и переходящего в раствор в виде силикат-ионов SiO_3^{2-} , GeO , плохо растворяющегося в воде [7], и $Mn(OH)_2$, также имеющего незначительную растворимость. В связи с формированием на поверхности исследуемого материала смеси труднорастворимых оксидов и гидроксидов, анодный ток несколько снижается. Однако в случае силицидо-германидов марганца нет оснований говорить о полноценной пассивации образца: уже при потенциале $E = -0,45$ В наблюдается второй пик тока, связанный, предположительно, с переходом $Mn(OH)_2$ в более стабильный MnO_2 , а затем третий при $E = -0,28$ В, возникающий вследствие перехода GeO в GeO_2 . Плотность тока при этих процессах оказывается сопоставимой по величине с плотностью тока на образце чи-

стого марганца. После достижения потенциала $E = +0,4\text{В}$ ток начинает быстро расти в связи с переходом MnO_2 в растворимый MnO_4^{2-} , а затем в MnO_4^- . Об этом же свидетельствует окрашивание приэлектродного слоя раствора сначала в зеленый, в затем в розово-фиолетовый цвет.

Циклические вольтамперные кривые позволяют детальнее рассмотреть процессы, происходящие при анодном окислении силицидогерманида марганца. Рисунок 2, на котором циклирование происходит в пределах первых трех пиков, до $E = -0,4\text{ В}$, показывает значительное (в пять раз) снижение плотности тока на образце при наложении анодной поляризации во второй раз. Кривые обратного хода не имеют пиков, следовательно, процессы перехода $\text{Si} \rightarrow \text{SiO}_2$, $\text{Ge} \rightarrow \text{GeO}$ и $\text{Mn} \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2$ являются необратимыми. Снижение анодного тока при циклировании свидетельствует о накоплении на поверхности труднорастворимых продуктов, препятствующих окислению новых порций материала. При этом форма кривых прямого хода повторяется из цикла в цикл, что указывает на идентичность процессов анодного окисления силицидо-германидов марганца.

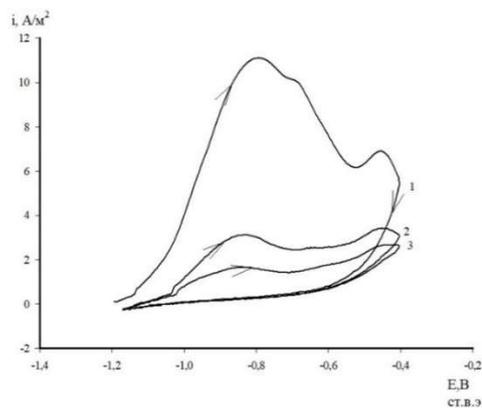


Рис. 2. Циклические вольтамперные кривые $\text{Mn}_5\text{Si}_{3-2,85}\text{Ge}_{2,85}$ в 1MNaOH при поляризации до $E = -0,4\text{ В}$, скорость развертки $v = 1\text{ мВ/сек}$.

Сравнение микрофотографий поверхности образца до и после анодной поляризации до $E = -0,4\text{В}$ дает основания утверждать, что растворение поверхности протекает селективно (рис. 3). Данные микрорентгеноспектрального анализа в таблице ниже показывают снижение атомной доли кремния на поверхности на 60 % и германия на 22 % при значительном увеличении доли кислорода в образце. Таким образом, можно заключить, что все элементы, составляющие исследуемый материал, после анодной поляризации находятся в окисленном состоянии, при этом поверхностный слой сильно обедняется кремнием вследствие достаточно хорошей растворимости силиката натрия в воде.

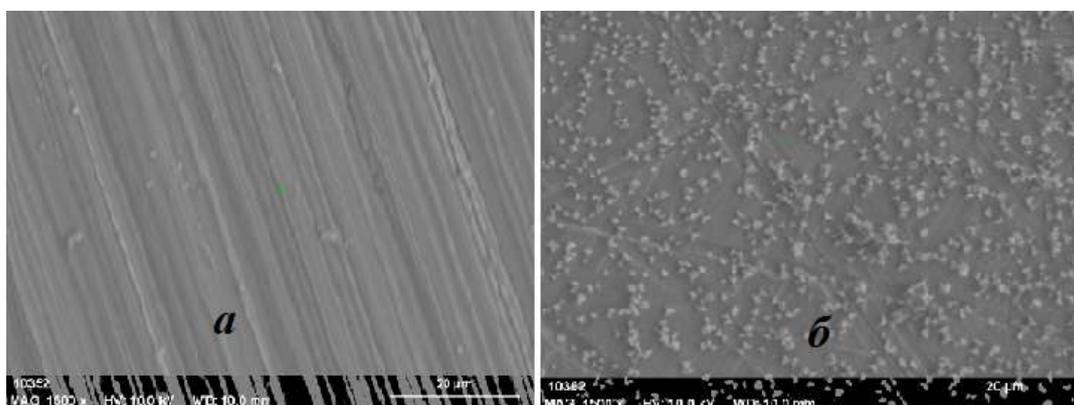


Рис. 3. Микроструктура поверхности $\text{Mn}_5\text{Si}_{3-2,85}\text{Ge}_{2,85}$ до поляризации (а) и после анодной поляризации до $E = -0,4\text{ В}$ (б)

**Атомное процентное содержание
компонентов $Mn_5Si_{3-2,85}Ge_{2,85}$ до поляризации
и после анодной поляризации
в 1М NaOH до $E = -0.4$ В.**

Элемент	at. - %, до поляризации	at. - %, после поляризации
Mn	61,34	56,23
Ge	30,51	21,97
Si	3,27	1,18
O	4,88	20,63

Циклические вольтамперные кривые, представленные на рис. 4, сняты в более широком диапазоне потенциалов, захватывающем переход $Mn(OH)_2 \rightarrow MnO_2 \rightarrow MnO_4^{2-}$, при потенциалах, соответственно, $E = -0,24$ В и $E = +0,18$ В. При циклировании токи пиков кривых прямого хода последовательно уменьшаются, соответственно, снижается и скорость процессов окисления. Однако это снижение оказывается не столь резким, как в случае предыдущих пиков, так как к этому времени поверхность уже достаточно хорошо покрыта слоем разнообразных продуктов коррозии, и скорость процесса окисления зависит, помимо прочего, еще и от скорости диффузии компонентов сквозь оксидный слой. Токи обратной развертки потенциала при циклировании увеличиваются, так как все большие порции оксидов становятся доступными для восстановления.

Мы видим, что на кривых обратного хода явно фиксируются два пика восстановления при $E = -0,19$ В (предположительно, процесс $MnO_4^{2-} \rightarrow MnO_2$) и $E = -0,43$ В (предположительно, процесс $MnO_2 \rightarrow Mn(OH)_2$). Согласно общепринятым критериям [8], процессы, отображаемые парами симметричных пи-

ков, являются квазиобратимыми, и их конечная скорость зависит не только от переноса заряда, но и от скорости массопереноса как в поверхностном оксидном слое, так в приповерхностном слое электролита.

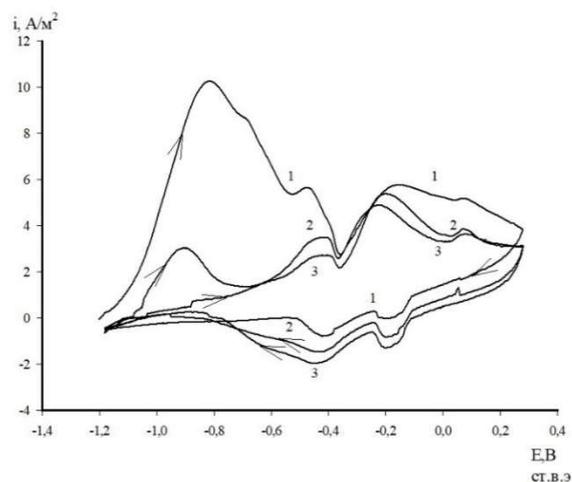


Рис. 4. Циклические вольтамперные кривые $Mn_5Si_{3-2,85}Ge_{2,85}$ в 1МNaOH при поляризации до $E = +0,3$ В, скорость развертки $v = 1$ мВ/сек

Заключение

Таким образом, можно утверждать, что с увеличением доли германия в образцах $Mn_5Si_{3-2,4}Ge_{2,4}$, $Mn_5Si_{3-2,55}Ge_{2,55}$ и $Mn_5Si_{3-2,85}Ge_{2,85}$ характер процессов, протекающих на поверхности, практически не меняется, в то время как их скорость увеличивается, а, следовательно, уменьшается анодная стойкость материала. Процесс анодного окисления силицидогерманидов марганца является многостадийным включающим селективное окисление компонентов из подрешетки материала. При этом, кремний переходит в раствор в виде силикат-ионов, германий окисляется сперва до малорастворимого GeO , а затем до GeO_2 , в щелочной среде также переходящего в раствор в виде германат-ионов, а марганец претерпевает последовательные превращения: $Mn \rightarrow Mn(OH)_2 \rightarrow MnO_2 \rightarrow MnO_4^{2-}$. Смесь мало-

растворимых продуктов, образующихся на поверхности, способна несколько снизить интенсивность анодного растворения силицидогерманидов марганца в диапазоне потенциалов от $-0,80$ В до $+0,32$ В. Тем не менее, скорость растворения силицидогерманидов марганца остается сопоставимой со скоростью растворения чистого марганца. Таким образом, присутствие кремния и германия в материале не дает серьезного выигрыша в коррозионной стойкости силицидогерманидов марганца по сравнению с чистым марганцем.

Библиографический список

1. Гельд П.В., Сидоренко Ф.А. Силициды переходных металлов четвертого периода. М.: Металлургия, 1981. 392 с.
2. Батенков В.А. Электрохимия полупроводников. Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2002. 162 с.: илл.
3. Takeno N. Atlas of Eh pH diagrams. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2005. 287с.
4. Шеин А.Б., Зубова Е.Н. Электрохимическое поведение Mn_5Si_3 и Mn_5Ge_3 в сернокислом электролите // Электрохимия, 2004. Т. 40, № 2. С. 205–210.
5. Шеин А.Б. Электрохимия силицидов и германидов переходных металлов. Пермь: Перм. гос. ун-т, 2009. 269с.
6. Шеин А.Б. Коррозионно-электрохимическое поведение Mn_5Si_3 , Mn_5Ge_3 и $Mn_5(Ge_{1-x}Si_x)_3$ в сернокислом электролите // Ползуновский вестник, 2009. № 3. С. 247-252.
7. Ефимов Е.А., Ерусалимчик И.Г. Электрохимия германия и кремния. М.: Госхимиздат, 1963. 180 с.
8. Wang J. Analytical Electrochemistry. New York: Willey-VCH, 2001. 223 с.

References

1. Gel'd, P.V., Sidorenko, F.A., (1981), Silicidy perehodnyh metallov chetvyortogo perioda [Silicides of Transient Metals of the Fourth Period]. Metallurgiya, Moscow, Russia.
2. Batenkov, V.A., (2002), Electrokhimiya poluprovodnikov [Electrochemistry of Semiconductors], Altay University Publishing House, Barnaul, Russia.
3. Takeno, N., (2005), Atlas of Eh-pH diagrams. Geological Survey of Japan Open File Report No.419, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan.
4. Shein, A.B., Zubova, E.N. (2004), "Electrochemical Behaviour of Mn_5Si_3 и Mn_5Ge_3 in Sulfuric Acid Electrolyte" *Electrochemistry*, Vol. 40, N 2, pp. 205–210.
5. Shein, A.B., (2009), Elektrokhimiya silicidov b germanidov perehodnyh metallov [Electrochemistry of transient metals silicides and germanides], Perm State University, Perm, Russia.
6. Shein, A.B., (2009), "Corrosion-electrochemical behavior of Mn_5Si_3 , Mn_5Ge_3 and $Mn_5(Ge_{1-x}Si_x)_3$ in sulfuric acid electrolyte", *Polzunivskiy Vestnik*, N 3, pp. 247-252.
7. Efimov, E.A., Erusalimchik, I.G., (1963), Elektrokhimiya germaniya i kremniya [Electrochemistry of Germanium and Silicon], Goskhimizdat, Moscow, Russia.
8. Wang, J., (2001), Analytical Electrochemistry, Willey-VCH, New York, USA.

Об авторах

Ракитянская Ирина Леонидовна,
кандидат химических наук, доцент
кафедра физической химии
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
irisa@yandex.ru

Мозжегорова Кристина Юрьевна,
студент
ФГБОУ ВПО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

Ерженков Максим Владиславович,
студент
ФГБОУ ВПО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

About the authors

Rakitiaskaia Irina Leonidovna
Candidate of Chemistry, Associate Professor
Department of Physical Chemistry
Perm State University. 15, Bukireva st.,
Perm, Russia, 614990.

Mozzhegorova Kristina Yuryevna
Student
Perm State University. 15, Bukireva st.,
Perm, Russia, 614990.

Erzhenkov Maksim Vladislavovich
Student
Perm State University. 15, Bukireva st.,
Perm, Russia, 614990.

Информация для цитирования

Ракитянская И.Л., Мозжегорова К.Ю., Ерженков М.В. Анодное поведение силицидогерманидов марганца разного состава в среде 1М NaOH // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2018. Т. 8, вып. 3. С. 342–348. DOI: 10.17072/2223-1838-2018-3-342-348.

Rakitiaskaia I.L. Mozhhegorova K.Iu. Erzhenkov M.V. Anodnoe povedenie silitsido-germanidov margantsa raznogo sostava v srede 1M NaOH [Anodic behaviour of different manganese silicido-germanides in 1M NaOH] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» – Bulletin of Perm University. Chemistry. 2018. Vol. 8. Issue 3. P. 325–341 (in Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2018-3-325-341