

УДК 541.138.2

DOI: 10.17072/2223-1838-2016-3-31-39

А.Р. Уланов, В.В. Пантелеева, А.Б. Шейн

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ МОНОСИЛИЦИДА ЖЕЛЕЗА В РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Изучено анодное поведение FeSi-электрода в растворах 0,5 М H₂SO₄ и 0,05 М H₂SO₄ + 0,45 М Na₂SO₄ в области потенциалов от -0,1 до 2,0 В (ст.в.э.). Сделан вывод, что в процессе анодного окисления на поверхности силицида железа формируется оксидная пленка, близкая по составу к SiO₂. На основе импедансных данных рассчитана толщина оксидной пленки в зависимости от электродного потенциала и состава электролита.

Ключевые слова: силицид железа FeSi; анодное окисление; сернокислый электролит.

A.R. Ulanov, V.V. Panteleeva, A.B. Shein

ANODIC BEHAVIOR OF IRON MONOSILICIDE IN SULFURIC ACID SOLUTIONS

The anodic behavior of FeSi electrode in 0,5 M H₂SO₄ and 0,05 M H₂SO₄ + 0,45 M Na₂SO₄ in the range of potentials from -0,1 up to 2,0 V (in the scale of standard hydrogen electrode) has been investigated. It has been concluded that during the anodic oxidation process on the surface of the iron silicide the oxide film is formed that is similar in composition to SiO₂. On the basis of impedance data the thickness of the oxide layer depending on the electrode potential and electrolyte composition has been calculated.

Keywords: iron silicide (FeSi); anodic oxidation; sulfuric acid solution.

Введение

Электрохимия сплавов является теоретической основой многих технологических процессов. В рамках данного направления достаточно широко изучено поведение сплавов металлов [1; 2]; системы металл–неметалл исследованы в гораздо меньшей степени. Электрохимическое поведение этих систем неоднозначно: роль металлического и неметаллического компонентов данных материалов в кинетике электродных процессов изменяется в зависимости от природы и концентрации металла и неметалла в соединении, рН и состава среды и других факторов [3]. В полной мере это относится к системам металл–кремний – обширному классу материалов, которые благодаря технически важным свойствам (жаро-, износо- и коррозионной стойкости, повышенной тепло- и электропроводности, тугоплавкости, твердости) и многим функциональным характеристикам, не присущим сплавам металлов и другим системам металл–неметалл, находят широкое применение в ряде отраслей промышленности [4; 5]. При этом область применения этих материалов, например в качестве защитных покрытий, легирующих добавок и др., может быть значительно расширена, но это требует проведения систематических исследований их коррозионно-электрохимического поведения в условиях воздействия различных факторов.

Целью настоящей работы является установление кинетических закономерностей анодного поведения моносилцида железа (FeSi) в растворах серной кислоты, выяснение механизмов растворения и пассивации FeSi, определение роли металла и неметалла в кинетике анодных процессов.

Материалы и методика эксперимента

Материалом для исследования служил силицид железа FeSi, который был получен из карбонильного железа В-2 (99,98 мас.% Fe) и кремния КПЗ-1 (99,99 мас.% Si) 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 H₂SO₄ и 0,05 М H₂SO₄ + 0,45 М Na₂SO₄. 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 H₂SO₄, Na₂SO₄ 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 мА/см² в течение 10 мин., затем выдерживали при потенциале разомкнутой цепи до установления ста-

ционарного значения, далее снимали циклические вольтамперные кривые и спектры импеданса. Циклические вольтамперные кривые снимали от E коррозии в анодную область со скоростью развертки потенциала $\nu = 10$ мВ/с; потенциалы реверса варьировали в зависимости от характерных участков на поляризационных кривых. 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 χ^2 (вычисляется в

ZView2); эквивалентная схема считалась удовлетворительной при $\chi^2 < 10^{-3}$ (при использовании весовых коэффициентов, рассчитанных по экспериментальным значениям модуля импеданса).

Потенциалы электрода, для которых описываются результаты, охватывают область от стационарного потенциала коррозии до потенциала перепассивации включительно.

Результаты и их обсуждение

Анодные потенциостатические кривые FeSi электрода в растворах 0,5 М H₂SO₄ и 0,05 М H₂SO₄ + 0,45 М Na₂SO₄ (рис. 1) имеют однотипный вид и характеризуются слабо выраженными участками активного растворения и активно-пассивного перехода, за которыми следуют область пассивного состояния и перепассивации (при $E > 1,6$ В). Во всем исследованном диапазоне потенциалов (за исключением области перепассивации) плотность тока растворения FeSi в растворе 0,5 М H₂SO₄ выше, чем в растворе 0,05 М H₂SO₄ + 0,45 М Na₂SO₄.

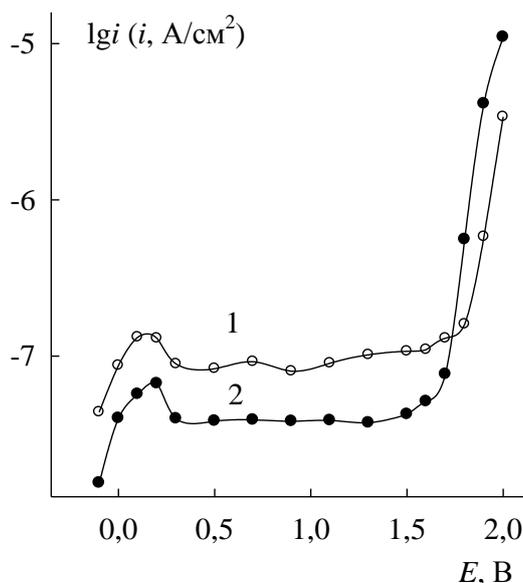


Рис. 1. Анодные потенциостатические кривые FeSi в растворах: 1 – 0,5 М H₂SO₄, 2 – 0,05 М H₂SO₄ + 0,45 М Na₂SO₄

Согласно [6, 7] силициды переходных металлов имеют высокое химическое сопротивление в

кислых средах, которое обусловлено не только большой прочностью межатомных связей Me –

Si, но и образованием на их поверхности химически стойкой пленки SiO₂. Присутствие на поверхности FeSi-электрода в исследованных электролитах пленки диоксида кремния, определяющей его поведение, позволяет объяснить более высокие значения токов растворения силицида в растворе 0,5 М H₂SO₄ по сравнению с раствором 0,05 М H₂SO₄ + 0,45 М Na₂SO₄ (рис. 1). Последнее, по-видимому, обусловлено меньшей скоростью химического растворения SiO₂ 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 [8]. Кроме того, если в оксидной пленке кроме SiO₂ присутствуют оксиды железа, то понижение pH также должно приводить к увеличению скорости химического растворения оксида.

На циклических вольтамперных (ЦВА) кривых FeSi-электрода в растворе 0,5 М H₂SO₄ в первом цикле поляризации (независимо от значения потенциала реверса) регистрируется вы-

раженный пик активного растворения, постепенно затухающий при увеличении номера цикла (рис. 2). Данный анодный пик, по-видимому, обусловлен селективной ионизацией железа из подрешетки в силициде; вырождение пика во втором и последующих циклах связано с затуханием процесса селективной ионизации атомов металла вследствие формирования на поверхности электрода пассивирующей пленки. На обратном ходе кривой при потенциале ~ 0,5 В (потенциал реверса $E = 2,2$ В) присутствует размытый катодный пик; увеличение номера цикла слабо влияет на амплитуду и положение пика (рис. 2, а). Катодный пик, по-видимому, обусловлен процессами восстановления продуктов анодного окисления железа. Последнее также подтверждается данными, полученными для силицида при снижении потенциала реверса до значений $E \sim 1,1$ В (рис. 2, б), и отсутствием катодных пиков на ЦВА-кривой кремния [6]. В растворе с меньшей кислотностью потенциалы анодных и катодных пиков на ЦВА-кривых FeSi смещены в катодную область ($\Delta E \approx 0,1$ В).

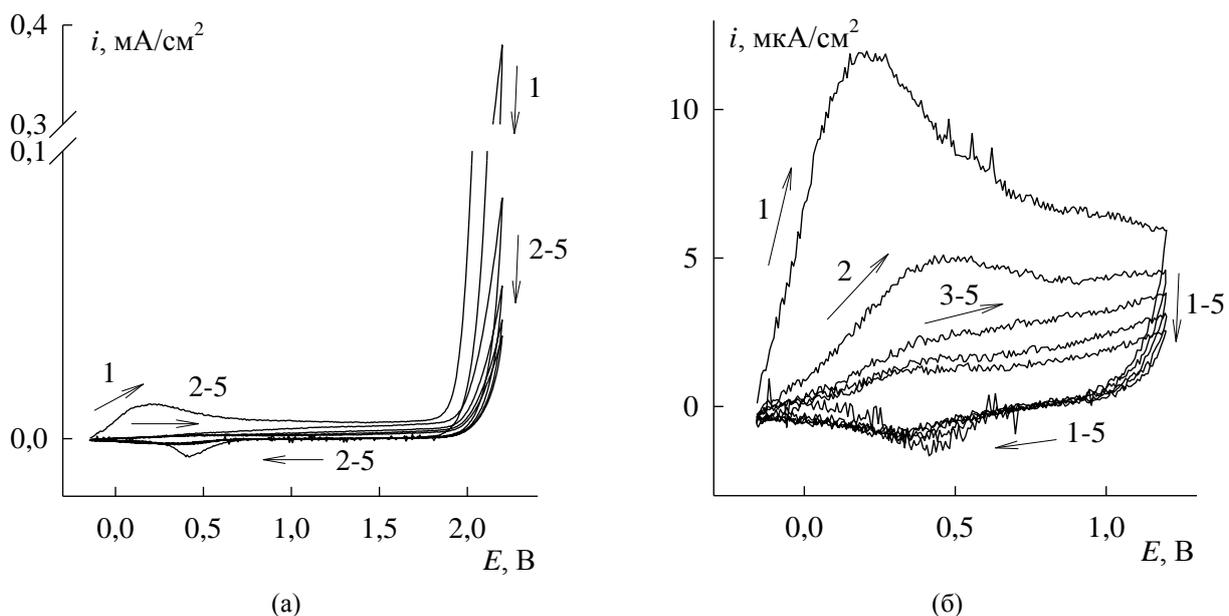
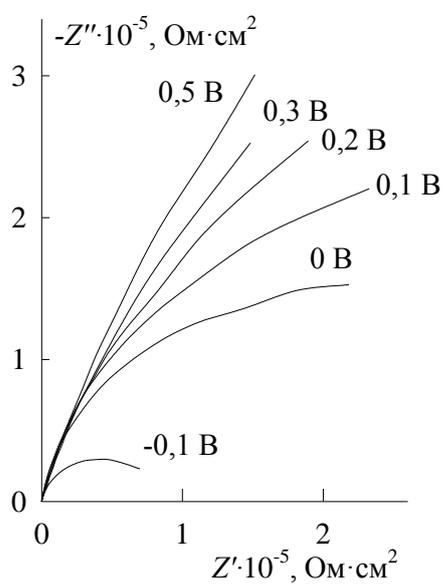


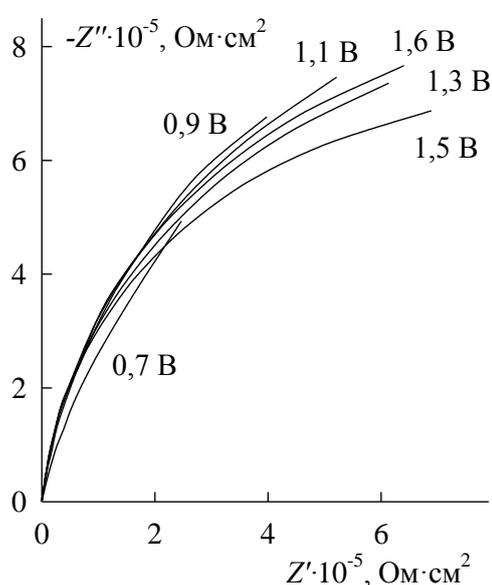
Рис. 2. Циклические вольтамперные кривые FeSi в растворе 0,5 М H₂SO₄.
Цифры у кривых – номера циклов поляризации

Спектры импеданса FeSi-электрода в растворе 0,5 М H₂SO₄ (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 (φ -lgf) соответствуют два нерезких максимума. Вид спектров импеданса FeSi и характер их изменения с потенциалом в растворе 0,05 М H₂SO₄ + 0,45 М Na₂SO₄ качественно не

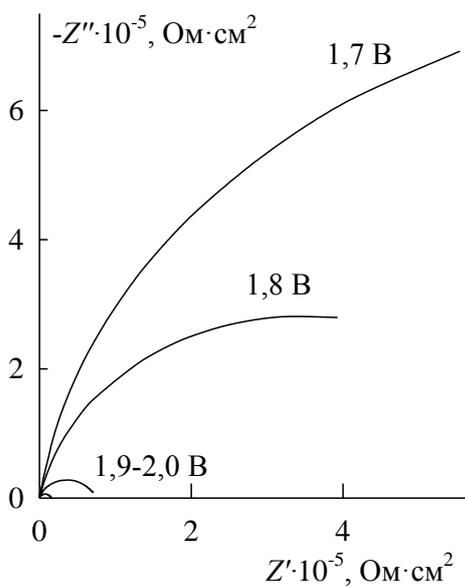
отличаются от поведения силицида в растворе 0,5 М H₂SO₄. Однако имеются некоторые количественные различия: в растворе с меньшей кислотностью соответствующие изменения на графиках импеданса, возникающие с повышением поляризации электрода (рис. 3), регистрируются при более низких значениях E ; кроме того, в 0,05 М H₂SO₄ + 0,45 М Na₂SO₄ импеданс системы до области перепассивации меньше, а в области транспассивного состояния – больше.



а



б



в

Рис. 3. Спектры импеданса FeSi в растворе 0,5 М H₂SO₄ при E от -0,1 до 2,0 В

Для моделирования спектров импеданса FeSi-электрода в сернокислом электролите при потенциалах от E коррозии 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 [9]. В схеме на рис. 4, а использованы следующие обозначения: 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. 4, б), учитывающими неоднородность электродной поверхности и оксидной пленки (вследствие гидратации, включения в состав пленки оксидов металла, структурной неоднородности), приводит к более точному описанию экспериментальных данных.

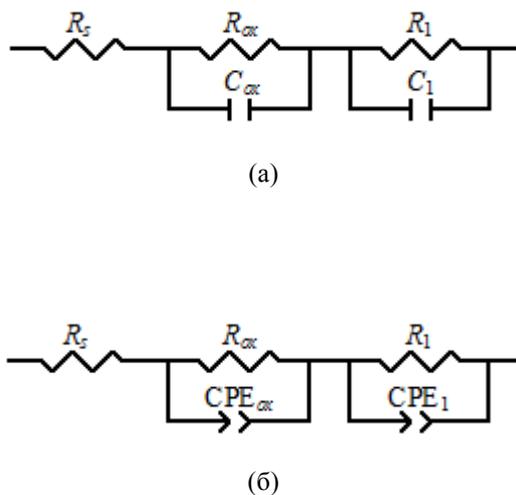


Рис. 4. Эквивалентные электрические схемы для FeSi в растворах серной кислоты в области пассивации

На основе импедансных данных рассчитана толщина оксидной пленки на поверхности FeSi-электрода в зависимости от величины анодной поляризации и состава электролита (рис. 5). На каждой из кривых можно выделить два линейных участка и соответственно определить по две константы анодирования для каждого из растворов. Константы анодирования ($K = dd/dE$) для FeSi в растворе 0,5 М H_2SO_4 составляют 0,52 и 0,37 нм/В на первом и втором участках соответственно; в 0,05 М H_2SO_4 + 0,45 М Na_2SO_4 – 0,57 и 0,36 нм/В. Наличие двух прямолинейных участков на d, E -кривых силицида можно объяснить влиянием подложки на формирование оксидной пленки. На исходной, свободной от оксидов поверхности происходит массовое образование зародышей оксидной фазы, увеличивающееся с ростом E , которое впоследствии сменяется их перекрытием и образованием тонкой (в несколько монослоев) оксидной пленки. На втором линейном участке d, E -зависимости реализуется процесс послойного роста оксидного слоя.

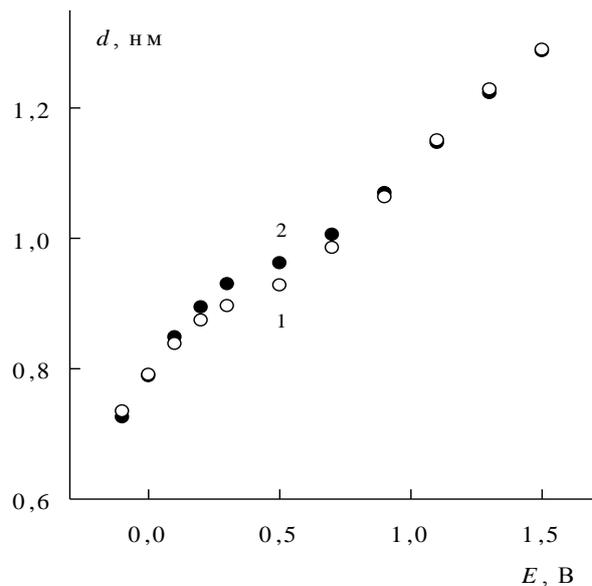


Рис. 5. Зависимость толщины оксидной пленки на FeSi от потенциала: 1 – 0,5 М H_2SO_4 , 2 – 0,05 М H_2SO_4 + 0,45 М Na_2SO_4

Вместе с тем, в области перепассивации происходят существенные изменения пассивирующей пленки (частичное разрушение, уменьшение толщины пленки; возрастание дефектности оксида, следствием чего может быть возрастание проводимости оксида и др. [10]). На основании рис. 3 можно предположить, что разрушение оксидной пленки происходит не при определенном потенциале электрода, а в некотором интервале потенциалов.

Выводы

1. Анодное поведение силицида железа FeSi в сернокислом электролите в области потенциалов от E коррозии до E перепассивации включительно определяется поверхностной химически стойкой в кислых средах оксидной пленкой. Основу пленки составляет диоксид кремния с небольшим содержанием оксидов железа (образование легированного SiO₂).

2. Зависимость толщины оксидной пленки на FeSi от потенциала имеет два линейных участка: при небольших анодных поляризациях ($\Delta E \approx 0,3$) константа анодирования составляет (0,52–0,57) нм/В; в области пассивации – (0,36–0,37) нм/В для растворов серной кислоты с разным значением pH. Толщина оксидной пленки на силициде в этих условиях варьирует в диапазоне (0,7–1,3) нм.

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

Библиографический список

1. Маршаков И.К., Введенский А.В., Кондрашин В.Ю. и др. Анодное растворение и селектив-

ная коррозия сплавов. Воронеж, изд-во Воронеж. ун-та, 1988, 208 с.

2. Бережная А.Г. Регулирование скорости растворения бинарных гомогенных сплавов поверхностно-активными веществами. Автореф. дис. ... д-ра. хим. наук. Воронеж, 2007, 39 с.
3. Княжева В.М., Бабич С.Г., Колотыркин В.И. и др. Металлоподобные соединения переходных металлов – новый класс коррозионно-стойких материалов и защитных покрытий // Защита металлов. 1991. Т. 27, № 4. С. 603–616.
4. Herranen M., Delblanc Bauer A., Carlsson J.-O., Bunshah R.F. Corrosion properties of thin molybdenum silicide films // Surface and Coatings Technology. 1997. Vol.96, № 2–3. P. 245–254.
5. Chen H., Ma Q., Shao X., Ma J. et al. Corrosion and microstructure of the metal silicide (Mo_(1-x)Nb_x)₅Si₃ // Corrosion Science. 2013. Vol. 70. P. 152–160.
6. Шейн А.Б. Электрохимия силицидов и германидов переходных металлов. Пермь, Перм. гос. ун-т, 2009. 269 с.
7. Пантелеева В.В. Анодные процессы на моносилицидах металлов триады железа в кислых средах: дис. ... канд. хим. наук. Пермь, 2014. 174 с.
8. Duval Y., Mielczarski J.A., Pokrovsky O.S. et al. Evidence of the Existence of Three Types of Species at the Quartz – Aqueous Solution Interface at pH 0-10: XPS Surface Group Quantification and Surface Complexation Modeling // Journal of Physical Chemistry. B. 2002. Vol.106, № 11. P. 2937–2945.
9. Azumi K., Ohtsuka T., Sato N. Impedance of iron electrode passivated in borate and phosphate solutions // Trans. Japan Institute Metals. 1986. Vol.27, № 5. P. 382–392.

10. Попов Ю.А. Теория взаимодействия металлов и сплавов с коррозионно-активной средой. М.: Наука, 1995. 200 с.
- References**
1. Marshakov, I.K., Vvedenskii, A.V., Kondrashin, V.Yu. and Bokov, G.A. (1988), *Anodnoe rastvorenie i selektivnaya korroziya splavov* [Anodic dissolution and selective corrosion of alloys], Voronezh. gos. un-t, Voronezh, Russia.
 2. Berezhnaya, A.G. (2007), "Regulation of dissolution rate of homogeneous binary alloys by surface active substances", Abstract of Ph.D. dissertation, Chemistry, VSU, Voronezh, Russia.
 3. Knyazheva, V.M., Babich, S.G., Kolotyркиn, V.I. and Kozhevnikov, V.B. (1991), "Metallides of transition metals as a new class of corrosion resistive materials and coatings", *Zashchita metallov*, vol. 27, no. 4, pp. 603 – 616.
 4. Herranen, M., Delblanc Bauer, A., Carlsson, J.-O. and Bunshah, R.F. (1997), "Corrosion properties of thin molybdenum silicide films", *Surf. Coat. Technol.*, vol. 96, no. 2 – 3, pp. 245 – 254.
 5. Chen, H., Ma, Q., Shao, X., Ma, J. and Huang, B.X. (2013), "Corrosion and microstructure of the metal silicide $(\text{Mo}_{(1-x)}\text{Nb}_x)_5\text{Si}_3$ ", *Corrosion Science*, vol. 70, pp. 152 – 160.
 6. Shein, A.B. (2009), *Elektrokimiya silitsidov i germanidov perekhodnykh metallov* [Electrochemistry of transition metal silicides and germanides], Perm. gos. un-t, Perm', Russia.
 7. Panteleeva, V.V. (2014), "Anodic processes on iron group metal monosilicides in acidic solutions", Thesis of candidate dissertation, Chemistry, PSU, Perm', Russia.
 8. Duval, Y., Mielczarski, J.A., Pokrovsky, O.S., Mielczarski, E. and Ehrhardt, J.J. (2002), "Evidence of the Existence of Three Types of Species at the Quartz – Aqueous Solution Interface at pH 0-10: XPS Surface Group Quantification and Surface Complexation Modeling", *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 11, pp. 2937 – 2945.
 9. Azumi, K., Ohtsuka, T. and Sato, N. (1986), "Impedance of iron electrode passivated in borate and phosphate solutions", *Trans. Japan Institute Metals*, vol. 27, no. 5, pp. 382 – 392.
 10. Popov, Yu.A. (1995), *Teoriya vzaimodeistviya metallov i splavov s korrozionno-aktivnoi sredoi* [Theory of relationship between metals and alloys and corrosion active media], Nauka, Moscow, Russia.

Поступила в редакцию 19.09.2016

Об авторах

Уланов Артем Романович
студент
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

Пантелеева Виктория Вячеславовна,
кандидат химических наук
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
vikpant@mail.ru

About the authors

Ulanov Artyom Romanovich
student
Perm State University
614990, 15, Bukireva st., Perm, Russia.

Panteleeva Viktoriya Vyacheslavovna,
candidate of chemistry,
Perm State University
614990, 15, Bukireva st., Perm, Russia.
vikpant@mail.ru

Шейн Анатолий Борисович,
доктор химических наук, профессор
заведующий кафедрой физической химии
ФГБОУ ВО «Пермский государственный нацио-
нальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
ashein@psu.ru

Shein Anatoliy Borisovich,
doctor of chemistry, professor,
Head of the Department of physical chemistry
Perm State University
614990, 15, Bukireva st., Perm, Russia.
ashein@psu.ru

Информация для цитирования

Уланов А.Р., Пантелеева В.В., Шейн А.Б. Анодное поведение моносилцида железа в растворах серной кислоты // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2016. Вып. 3(23). С. 31–39. DOI: 10.17072/2223-1838-2016-3-31-39.

Ulanov A.R., Panteleeva V.V., Shein A.B. *Anodnoe povedenie monosilitsida zheleza v rastvorakh sernoi kisloty* [Anodic behavior of iron monosilicide in sulfuric acid solutions] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» – Bulletin of Perm University. CHEMISTRY. 2016. № 3(23). P. 31–39 (In Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2016-3-31-39.