

УДК 541.138.2

DOI: 10.17072/2223-1838-2017-3-250-259

И.С. Полковников, В.В. Пантелеева, А.Б. Шеин

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

**ИМПЕДАНС АНОДНЫХ ПРОЦЕССОВ НА Mn_5Si_3 -ЭЛЕКТРОДЕ
В СЕРНОКИСЛОМ ФТОРИДСОДЕРЖАЮЩЕМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ**

Методами поляризационных и импедансных измерений исследовано анодное поведение Mn_5Si_3 -электрода в растворе 0,5 М H_2SO_4 , содержащем 0,005 и 0,05 М NaF. Установлено, что влияние фторида натрия, вызывающего активацию анодного растворения силицида в растворе серной кислоты, связано с ослаблением пассивирующего действия кислородсодержащих соединений кремния и оксидов металла. С ростом концентрации NaF роль металлического компонента и продуктов его окисления в кинетике анодных процессов на Mn_5Si_3 повышается.

Ключевые слова: силицид марганца (Mn_5Si_3); анодный процесс; сернокислый электролит; фторид натрия; импеданс

I.S. Polkovnikov, V.V. Panteleeva, A.B. Shein

Perm State University, Perm, Russia

**IMPEDANCE OF ANODIC PROCESSES ON Mn_5Si_3 -ELECTRODE
IN SULFURIC ACID ELECTROLYTE CONTAINING FLUORIDES**

Anodic behavior of Mn_5Si_3 -electrode in 0,5 M H_2SO_4 , containing 0,005 and 0,05 M NaF has been investigated using polarization and impedance measurements. It has been determined that the effect of sodium fluoride that causes the activation of the anodic dissolution of the silicide in a sulfuric acid solution is due to the weakening of the passivating action of oxygen-containing compounds of silicon and oxides of the metal. With increasing of NaF concentration, the role of the metal component and the products of its oxidation in the kinetics of anodic processes on Mn_5Si_3 increases.

Keywords: manganese silicide (Mn_5Si_3); anodic process; sulfuric acid electrolyte; sodium fluoride; impedance

Введение

Сплавы марганца с кремнием находят широкое применение в металлургии, химии, машиностроении, используются в производстве рельсовой и конструкционной стали (преимущественно в виде силикомарганца), являются полупродуктом при производстве рафинированных сортов ферромарганца [1, 2]. Научный интерес к сплавам Mn-Si обуславливается их ценными физико-химическими свойствами [3], особыми электрохимическими характеристиками [4–6], широким использованием в практике противокоррозионной защиты [4].

Авторами [4–6], исследовавшими коррозионно-электрохимические характеристики силицидов марганца (Mn_5Si_3 и MnSi) в серноокислом бесфторидном электролите, установлено, что анодное поведение силицидов определяется поверхностной оксидной пленкой, близкой по составу к SiO_2 ; присутствие пленки диоксида кремния на силицидах определяет их высокую коррозионную и анодную стойкость. В то же время введение в раствор фторида вызывает растворение SiO_2 . Ослабление пассивирующего действия диоксида кремния приводит к увеличению скорости растворения силицидов [2, 4]. Одновременно облегчается протекание обоих процессов – окисления марганца и кремния. Таким образом, во фторидсодержащем растворе следует ожидать активации анодного растворения силицидов и повышения роли марганца в кинетике анодных процессов.

Целью настоящей работы является установление кинетических закономерностей анодного поведения Mn_5Si_3 -электрода в

серноокислом фторидсодержащем электролите, определение роли марганца и кремния в кинетике анодных процессов.

Материалы и методика эксперимента

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

Электрохимические измерения проводились при температуре 25 °С в условиях естественной аэрации в перемешиваемых растворах 0,5 М H_2SO_4 + 0,005 М NaF и 0,5 М H_2SO_4 + 0,05 М NaF. Для приготовления растворов использовали деионизованную воду (удельное сопротивление воды – 18,2 МОм·см, содержание органического углерода – 4 мкг/л), полученную с помощью системы очистки воды Milli-Q фирмы Millipore (Франция), и реактивы H_2SO_4 , NaF марки «хч». Измерения проводились с помощью потенциостат-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, обезжировали

этиловым спиртом, ополаскивали рабочим раствором.

Циклические вольтамперные кривые снимали от E коррозии в анодную область со скоростью развертки потенциала $v = (5 - 200)$ мВ/с. Диапазон используемых в импедансных измерениях частот f ($\omega/2\pi$) – от 20 кГц до 0,008 Гц, амплитуда переменного сигнала (10 – 20) мВ. Перед измерением спектров импеданса при каждом потенциале проводили потенциостатическую поляризацию 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.

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

Результаты и их обсуждение

Анодные потенциостатические кривые Mn_5Si_3 -электрода в растворе 0,5 М H_2SO_4 , содержащем 0,005 и 0,05 М NaF, характеризуются наличием трех пиков (рис.1). Потенциал коррозии $E_{кор}$ (табл.1) и потенциал первого пика, практически совпадающий с потенциалом первого пика на lgi, E -кривой Mn_5Si_3 -электрода в растворе серной кислоты [6], с увеличением концентрации NaF смещаются в катодную область; потенциалы второго и третьего пиков имеют сопоставимые значения с потенциалом второго анодного процесса на силициде в бесфторидном растворе и с варьированием концентрации NaF

изменяются слабо. Плотность критического тока первого пика значительно возрастает с повышением концентрации фторида; плотность тока второго и третьего пиков увеличивается монотонно, при этом отмечается существенное повышение i при переходе от раствора серной кислоты к фторидсодержащему раствору. В транспассивной области (при $E > 2,6$ В) плотность тока медленно возрастает с потенциалом и в присутствии NaF оказывается ниже, чем в растворе серной кислоты.

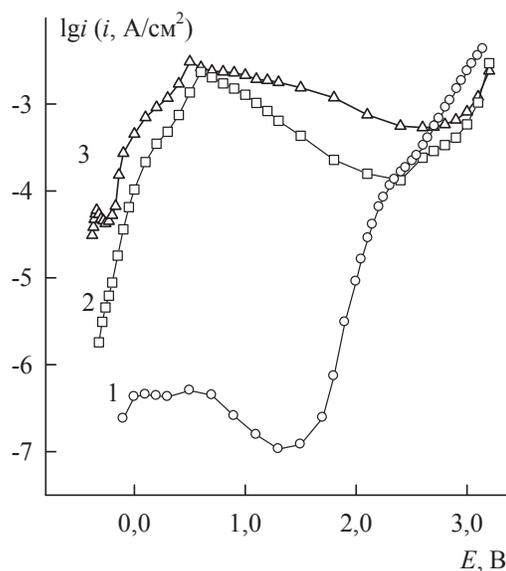


Рис.1. Анодные потенциостатические кривые Mn_5Si_3 -электрода в 0,5 М H_2SO_4 + NaF, М: 1 – 0; 2 – 0,005; 3 – 0,05

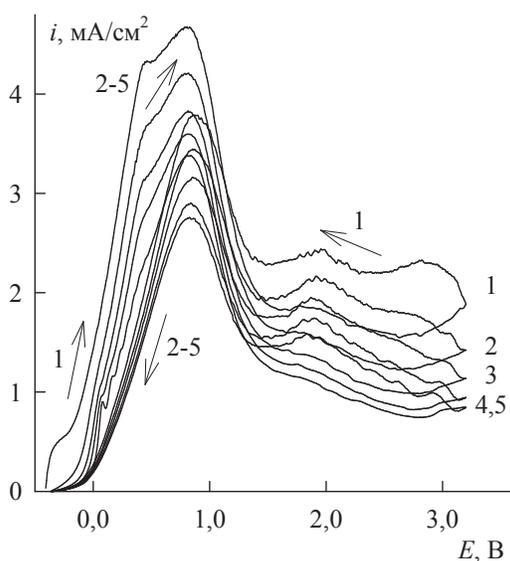
Таблица 1

Потенциал коррозии Mn_5Si_3 -электрода в 0,5 М H_2SO_4

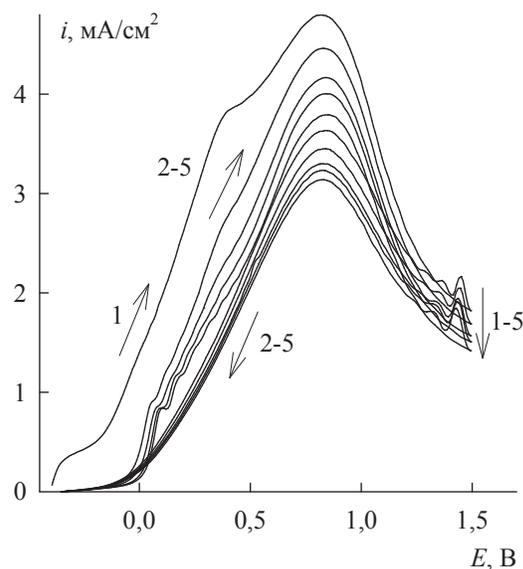
C_{NaF} , М	0	0,005	0,05
$E_{кор}$, В	-0,201 ± 0,014	-0,343 ± 0,001	-0,403 ± 0,002

На циклической вольтамперограмме (ЦВА) Mn_5Si_3 -электрода в растворе $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,05 \text{ M NaF}$ в первом цикле поляризации регистрируются три анодных пика в прямом и обратном направлениях (при сканировании потенциала до $E = 3,2 \text{ В}$), плотность тока и потенциалы пиков на кривых прямого и обратного хода различаются; во втором цикле первый пик не регистрируется (рис. 2,а). При снижении потенциала реверса до $E = 1,5 \text{ В}$, соответствующего примерно началу области пассивации, вид ЦВА-кривой и ее

характеристические значения i и E с номером цикла поляризации не изменяются (рис. 2,б). Плотность тока растворения силицида с повышением номера цикла уменьшается. Подобные закономерности электрохимического поведения Mn_5Si_3 -электрода при циклировании потенциала свидетельствуют о частичном удалении с поверхности силицида в присутствии фторида пассивирующих продуктов его анодного окисления, об ослаблении их барьерных свойств.



(а)



(б)

Рис. 2. Циклические вольтамперограммы Mn_5Si_3 -электрода в $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,05 \text{ M NaF}$.

Цифры у кривых – номера циклов поляризации

Повышение скорости развертки потенциала (v) с 10 до 200 мВ/с оказывает слабое влияние на ход ЦВА-кривой, но вызывает снижение плотности тока растворения силицида при потенциалах первого пика и на реверсивном

цикле поляризации, при этом в области потенциалов второго и третьего пиков и в области перепассивации величина i возрастает (рис. 3). Потенциалы пиков на i, E -кривой с увеличением v смещаются в катодную область.

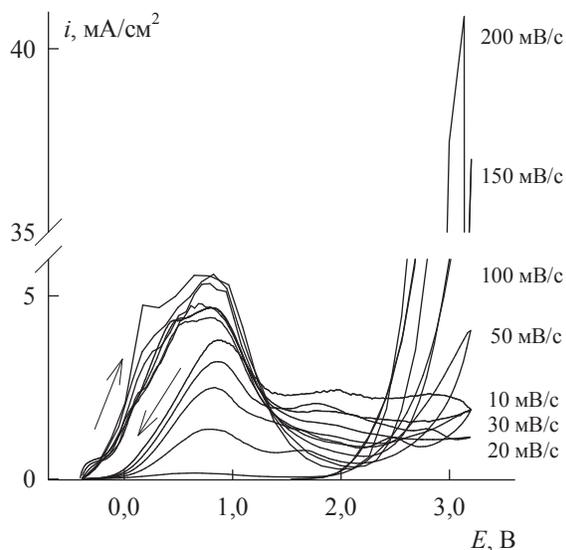
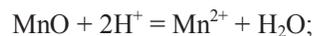
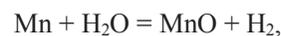


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы Mn_5Si_3 -электрода в 0,5 М H_2SO_4 при различных скоростях развертки потенциала

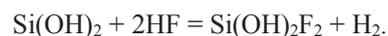
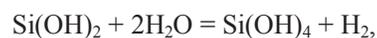
Согласно [6], анодные пики на поляризационной кривой Mn_5Si_3 -электрода в растворе 0,5 М H_2SO_4 обусловлены селективной ионизацией марганца из поверхностного слоя силицида (первый пик), окислением марганца до MnO (второй пик), образованием Mn_2O_3 и MnO_2 (при E перепассивации); во всей области исследованных потенциалов окисление марганца сопровождается окислением кремния до SiO_2 . Для Mn_5Si_3 -электрода в сернокислом фторидсодержащем электролите можно предложить следующую схему превращений: первый анодный пик – окисление марганца до Mn^{2+} , второй и третий пики – ступенчатое образование оксида MnO или последовательное образование оксидов марганца смешанного состава, повышение плотности тока с потенциалом при $E > 2,6$ – образование оксидов Mn_2O_3 , MnO_2 и выделение кислорода; при всех изученных потенциалах – окисление

кремния до SiO_2 и образование кремнефтористоводородной кислоты.

При потенциалах первого анодного пика на поверхности Mn_5Si_3 -электрода наблюдалось слабое газовыделение (вероятно, выделение водорода), которое прекращалось при потенциалах примерно -0,20 В и -0,30 В для растворов с содержанием фторида соответственно 0,005 и 0,05 М. Выделение водорода можно объяснить: 1) химическим растворением марганца, протекающим в две стадии через образование поверхностного оксида [7]:



2) химическим взаимодействием кислородсодержащих соединений кремния (II), образующихся при ступенчатом окислении кремния до диоксида кремния, с H_2O и HF [8]:



Образование водорода на силицидах железа, кобальта и никеля при невысоких анодных поляризациях в кислом фторидсодержащем растворе [9] свидетельствует о том, что выделение водорода на силициде марганца, по-видимому, обусловлено действием фтороводородной кислоты на неметаллический компонент сплава и происходит в результате протекания химических реакций взаимодействия кислородсодержащих соединений кремния (II) с H_2O и HF . Ускорение выделения водорода на Mn_5Si_3 с ростом содержания в растворе фторида 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 могут быть обусловлены накоплением на поверхности электрода диоксида кремния.

Более детальная информация о влиянии фтороводородной кислоты на закономерности поведения Mn_5Si_3 -электрода в растворе серной кислоты была получена методом спектроскопии электрохимического импеданса.

Спектры импеданса Mn_5Si_3 -электрода в растворе 0,5 М H_2SO_4 + 0,05 М NaF при потенциалах от $E_{кор}$ до 3,2 В приведены на рис. 4. При потенциалах активного растворения спектры импеданса Mn_5Si_3 состоят из двух хорошо разделенных емкостных дуг (рис. 4). Несмотря на то, что в данной области ток увеличивается с E , импеданс системы повышается. Последнее указывает на заметную роль пассивационных процессов даже в присутствии 0,05 М NaF. О значительной роли пассивирующих соединений в кинетике анодных процессов на Mn_5Si_3 -электроде также говорит отсутствие выраженного участка активного растворения на его поляризационной кривой (рис. 1). При дальнейшем повышении потенциала и переходе ко второй восходящей ветви поляризационной кривой вид графиков импеданса последовательно изменяется от

двух емкостных дуг и одной индуктивной петли к трем емкостным и одной индуктивной полуокружностям и далее – к трем-четырем емкостным и одной индуктивной дугам. Следует отметить значительное повышение омического сопротивления в высокочастотной области при $E > 0,5$ В. На нисходящей ветви поляризационной кривой (при $E > 0,9$ В) поведение Mn_5Si_3 -электрода описывается годографами импеданса, имеющими емкостную дугу, заходящую в область отрицательных значений Z' . Подобное поведение является характерным для пассивирующихся электродов и говорит о пассивирующем действии интермедиата, образующегося в результате реакции. В области пассивного состояния ($E \sim 2,1-2,6$ В) спектры импеданса располагаются во всех квадрантах комплексной Z -плоскости. При потенциалах визуально наблюдаемого выделения кислорода графики импеданса состоят из двух емкостных и одной индуктивной петли и, таким образом, соответствуют многостадийному процессу реакции выделения кислорода.

Закономерное усложнение графиков импеданса для Mn_5Si_3 -электрода с ростом поляризации свидетельствует о многообразии поверхностных соединений, об усложнении строения межфазной границы при повышении потенциала электрода.

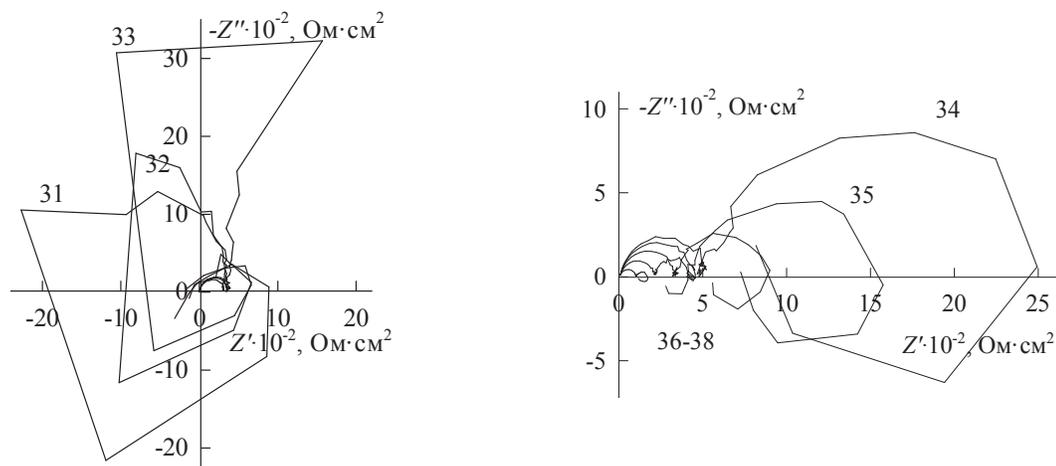


Рис. 4. Спектры импеданса Mn_5Si_3 -электрода в $0,5 M H_2SO_4 + 0,05 M NaF$ при $E, В$:
 1 – -0,38; 2 – -0,37; 3 – -0,36; 4 – -0,35; 5 – -0,34; 6 – -0,32; 7 – -0,30; 8 – -0,28; 9 – -0,26;
 10 – -0,23; 11 – -0,20; 12 – -0,17; 13 – -0,14; 14 – -0,10; 15 – 0; 16 – 0,1; 17 – 0,2; 18 – 0,3;
 19 – 0,4; 20 – 0,5; 21 – 0,6; 22 – 0,7; 23 – 0,8; 24 – 0,9; 25 – 1,0; 26 – 1,1; 27 – 1,2; 28 – 1,3;
 29 – 1,5; 30 – 1,8; 31 – 2,1; 32 – 2,4; 33 – 2,6; 34 – 2,8; 35 – 2,9; 36 – 3,0; 37 – 3,1; 38 – 3,2

При увеличении концентрации фторида (переход от $0,005 M NaF$ к $0,05 M NaF$) вид спектров импеданса усложняется. Последнее указывает на значительную роль марганца в формировании различных поверхностных соединений и слоев на Mn_5Si_3 . Среди поверхностных соединений, вероятно, присутствуют фторидные и оксифторидные соединения марганца, различные фторсодержащие комплексные соединения марганца и кремния.

Заключение

Влияние фторида натрия, вызывающего активацию анодного растворения Mn_5Si_3 в растворе серной кислоты, связано с ослаблением пассивирующего действия кислородсодержащих соединений кремния и оксидов марганца. С ростом концентрации фторида роль металла и продуктов его окисления в кинетике анодных процессов на силициде значительно возрастает; тем не

менее, роль кремния в пассивации Mn_5Si_3 даже в присутствии фторида остается высокой.

Активное анодное растворение Mn_5Si_3 во фторидсодержащем электролите обусловлено процессами ионизации металла и окисления кремния; реакция окисления кремния, по-видимому, включает электрохимические и химическую стадии, сопровождается выделением водорода. Пассивное состояние Mn_5Si_3 во фторидсодержащем электролите определяется поверхностной оксидной пленкой, основу которой составляют оксиды металла с небольшим содержанием диоксида кремния. Процесс выделения кислорода на силициде в присутствии фторида характеризуется значительным перенапряжением.

Библиографический список

1. Салли А.Х. Марганец. М.: Металлургиздат, 1959. 296 с.
2. Рысс М.А. Производство ферросплавов. М: Металлургия, 1985. 344 с.

3. Гельд П.В., Сидоренко Ф.А. Силициды переходных металлов четвертого периода. М.: Metallurgiya, 1981. 632 с.
4. Шеин А.Б. Электрохимия силицидов и германидов переходных металлов. / Перм. гос. ун-т. Пермь, 2009. 269 с.
5. Русских М.А., Пантелеева В.В., Шеин А.Б. Анодное поведение моносилицида марганца в растворе серной кислоты // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2015. Вып. 3(19). С. 50–59.
6. Окунева Т.Г., Пантелеева В.В., Шеин А.Б. Анодные процессы на Mn_5Si_3 -электроде в кислых средах // Конденсированные среды и межфазные границы. 2016. Т.18, № 3. С. 383–393.
7. Колотыркин Я.М., Агладзе Т.Р. О химическом растворении марганца // Защита металлов. 1968. Т.4, № 6. С. 721–724.
8. Memming R., Schwandt G. Anodic dissolution of silicon in hydrofluoric acid solutions // Surface Sci. 1966. Vol. 4. P.109–124.
9. Пантелеева В.В. Анодные процессы на моносилицидах металлов триады железа в кислых средах: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Воронеж, 2014. 16 с.
2. Ryss, M.A. (1985), *Proizvodstvo ferrosplavov* [Production of ferroalloys], Metallurgiya, Moscow, Russia.
3. Gel'd, P.V. and Sidorenko, F.A. (1981), *Silitsidy perekhodnykh metallov chetvertogo perioda* [Silicides of transition metals of the fourth period], Metallurgiya, Moscow, Russia.
4. Shein, A.B. (2009), *Elektrokhimiya silitsidov i germanidov perekhodnykh metallov* [Electrochemistry of transition metal silicides and germanides], Perm. gos. un-t, Perm', Russia.
5. Russkikh, M.A., Panteleeva, V.V. and Shein, A.B. (2015), "Anodic behavior of manganese monosilicides in sulfuric acid solution", *Vestnik Permskogo universiteta. Khimiya*, no. 3(19), pp. 50–59.
6. Okuneva, T.G., Panteleeva, V.V. and Shein, A.B. (2016), "Anodic processes on Mn_5Si_3 -electrode in acidic media", *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, vol. 18, no. 3, pp. 383–393.
7. Kolotyркиn, Ya.M. and Agladze, T.R. (1968), "On the chemical dissolution of manganese", *Zashchita metallov*, vol. 4, no. 6, pp. 721–724.
8. Memming, R. and Schwandt, G. (1966), "Anodic dissolution of silicon in hydrofluoric acid solutions", *Surface Sci*, vol. 4, pp. 109–124.
9. Panteleeva, V.V. (2014), "Anodic processes on iron group metal monosilicides in acidic media", Abstract of candidate dissertation, Chemistry, VSU, Voronezh, Russia.

References

1. Salli, A. Kh. (1959), *Marganets* [Manganese], Metallurgizdat, Moscow, Russia.

Об авторах

Полковников Игорь Сергеевич,
студент, кафедра физической химии,
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

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

About the authors

Polkovnikov Igor Sergeevich,
graduate student, Department of physical chemistry
614990, Perm State University. 15, Bukireva st.,
Perm, Russia.

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

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

Информация для цитирования

Полковников И.С., Пантелеева В.В., Шеин А.Б. Импеданс анодных процессов на Mn_5Si_3 -электроде в сернокислом фторидсодержащем электролите // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2017. Т. 7. Вып. 3. С. 250–259. DOI: 10.17072/2223-1838-2017-3-250-259

Polkovnikov I.S., Panteleeva V.V., Shein A.B. *Impedans anodnykh prosessov na Mn_5Si_3 -elektrode v sernokislom ftoridsoderzhaschem elektrolite* [Impedance of anodic processes on Mn_5Si_3 -electrode in sulfuric acid electrolyte containing fluorides] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» – Bulletin of Perm University. Chemistry. 2017. Vol. 7. Issue 3. P. 250–259. (In Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2017-3-250-259