

«Пермский государственный национальный исследовательский университет»

**Полковников Игорь Сергеевич**

**АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ  $Mn_5Si_3$ -ЭЛЕКТРОДА  
В СЕРНОКИСЛОМ ФТОРИДСОДЕРЖАЮЩЕМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ**

**Научный руководитель:**  
д.х.н., профессор  
Шеин Анатолий Борисович

Пермь - 2017

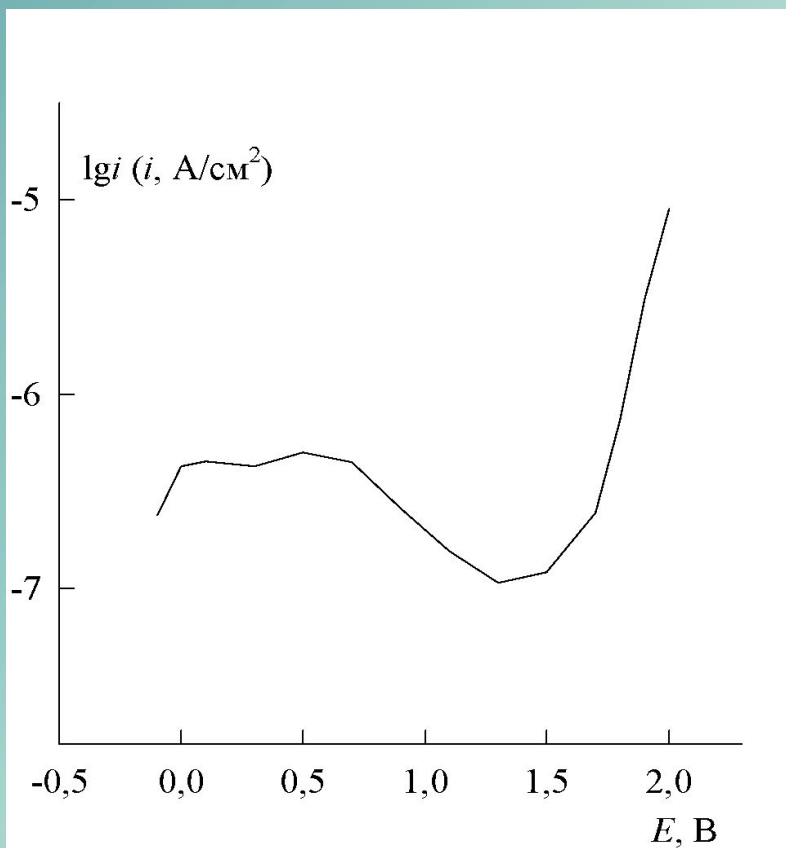
**Цель работы:** установление кинетических закономерностей анодного поведения  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ -электрода в сернокислом бесфторидном и фторидсодержащем электролитах, выяснение механизмов растворения и пассивации силицида, определение роли металла и кремния в кинетике анодных процессов

**Задачи работы:**

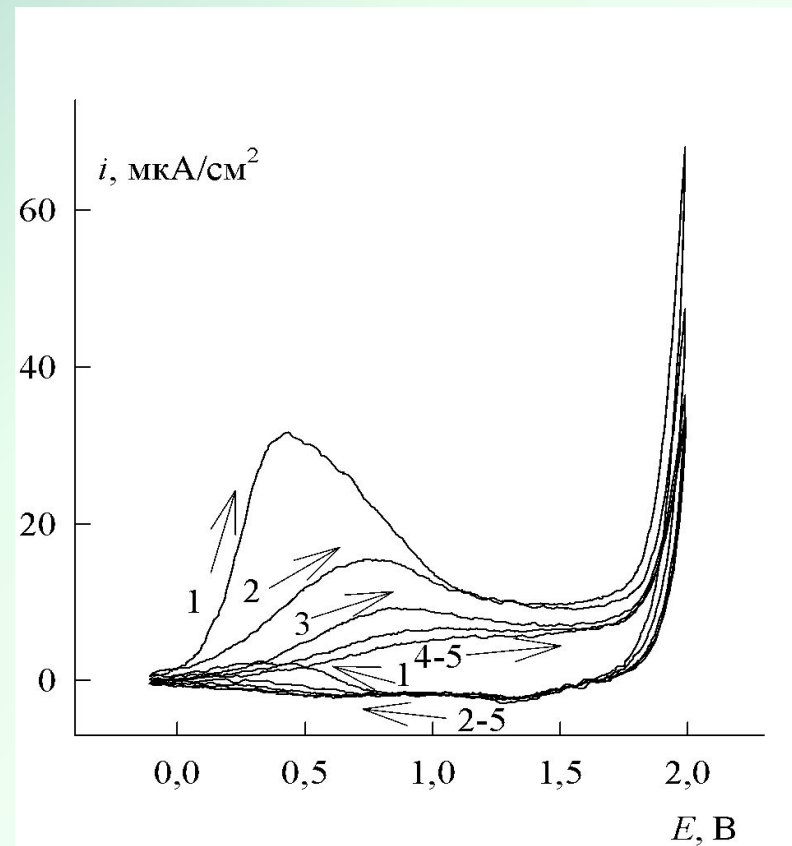
- Исследовать анодное поведение силицида марганца в растворе серной кислоты методами поляризационных и импедансных измерений. Установить кинетику и механизмы процессов, протекающих на  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  при потенциалах характерных участков его анодной поляризационной кривой
- Определить влияние фторида натрия на электрохимическое поведение силицида марганца в сернокислой среде. Выяснить механизмы воздействия фтороводородной кислоты на анодное поведение  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  в зависимости от величины электродной поляризации и концентрации фторида.
- Изучить морфологию поверхности  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  после анодного травления в растворе серной кислоты и растворе, содержащем NaF

# Анодное поведение $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ -электрода в $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$

3



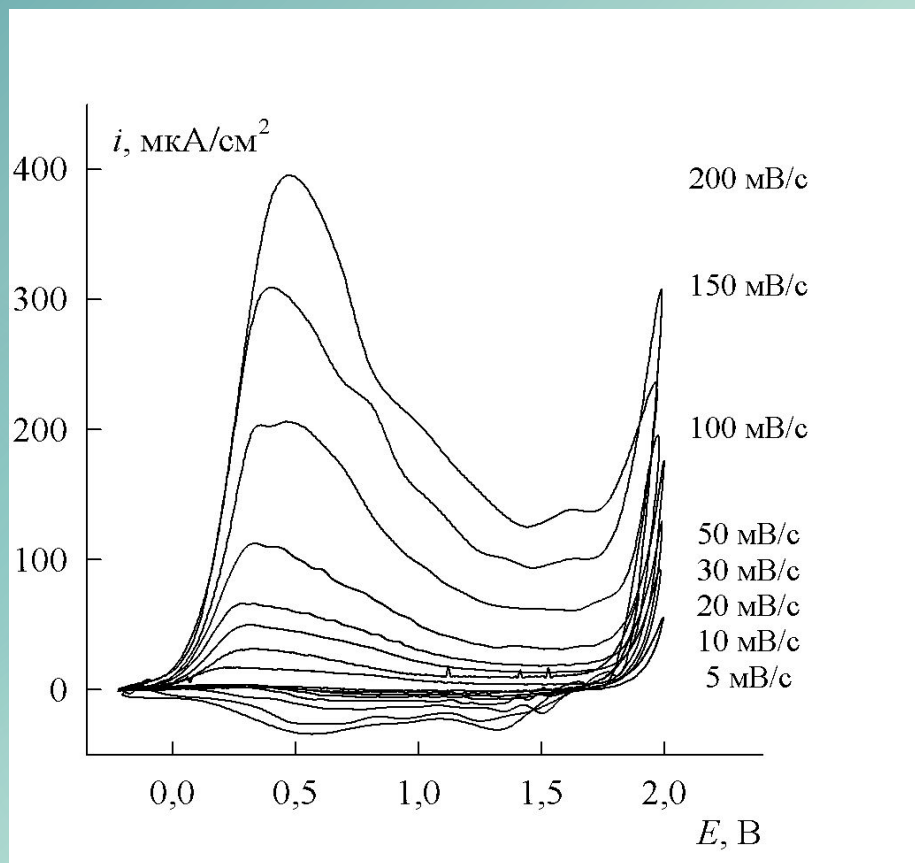
Анодная потенциостатическая кривая



Циклическая вольтамперограмма  
Цифры у кривых – номера циклов поляризации

# Потенциодинамические кривые $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ -электрода в $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$

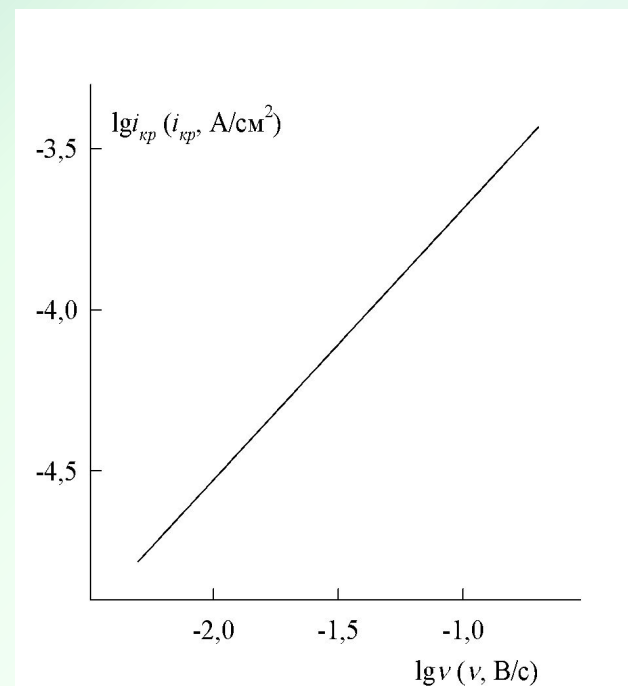
4



$$i_{кр} = k_1 v + k_2 v^{1/2}$$

$k_1 v$  — поверхностные процессы

$k_2 v^{1/2}$  — диффузионные процессы

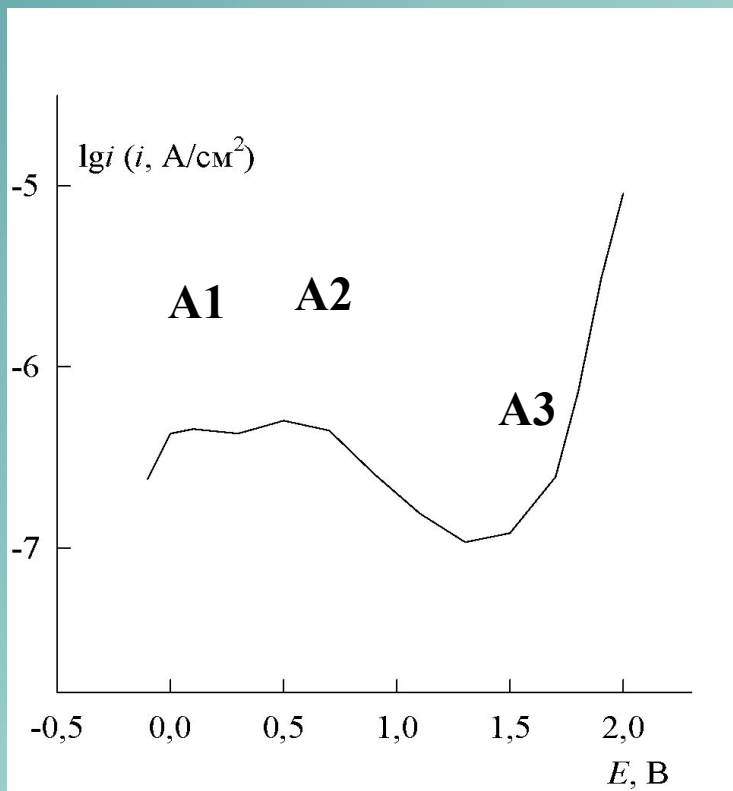


$$i_{кр} = kv^x$$

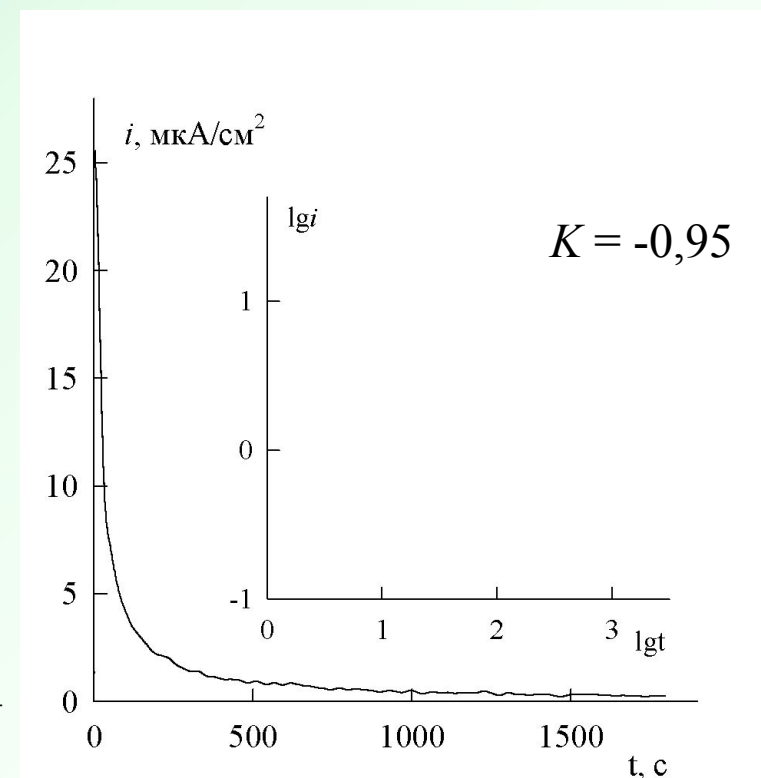
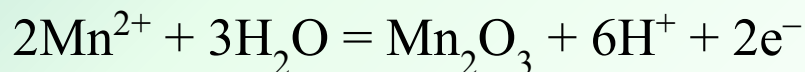
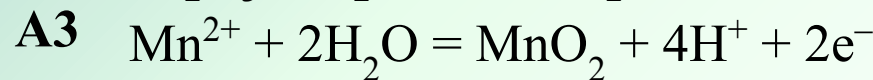
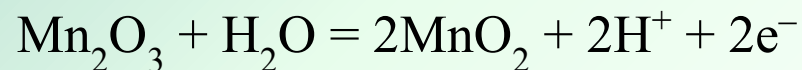
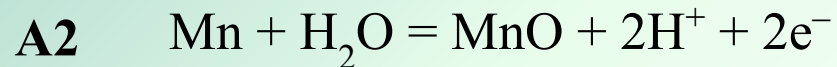
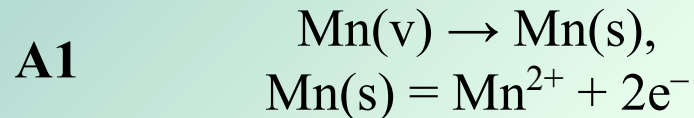
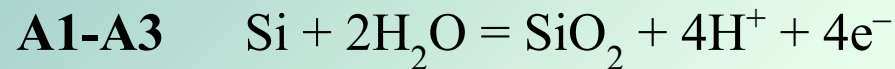
$$x = 0,84$$

# Анодное поведение $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ -электрода в $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$

5



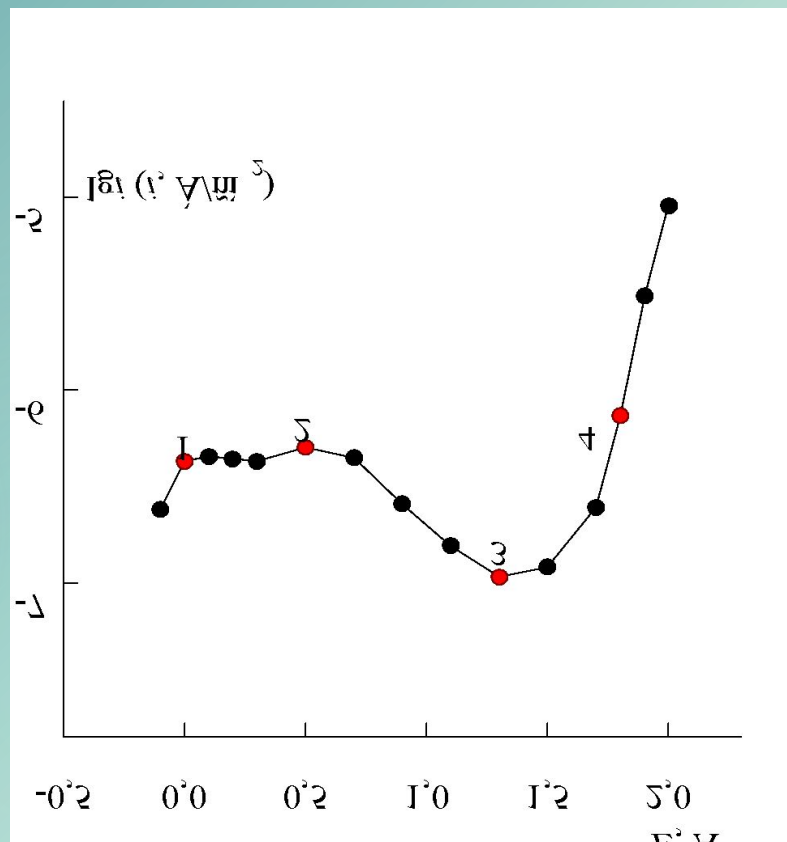
## Электродные процессы:



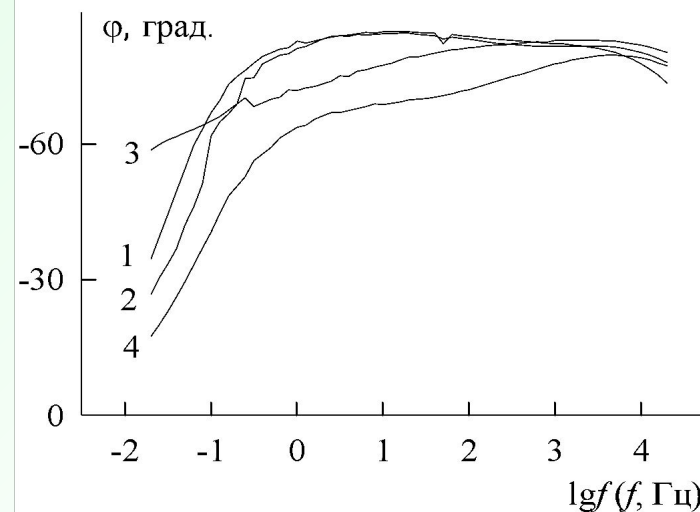
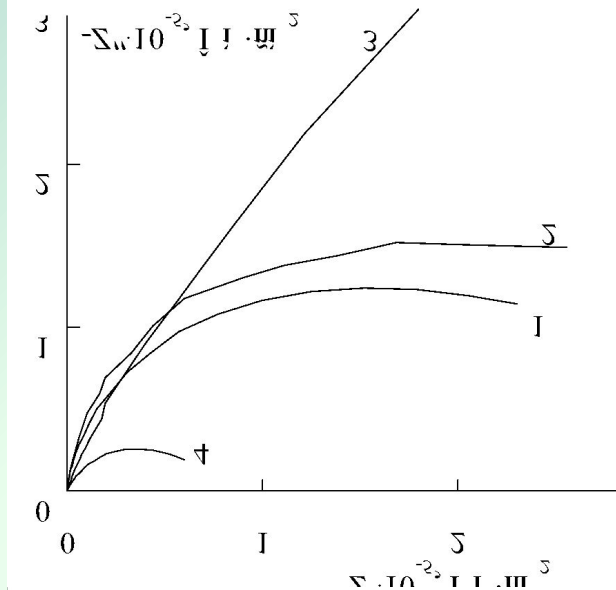
Анодная потенциостатическая кривая

Хроноамперограмма при  $E = -0,1 \text{ В}$

# Спектры импеданса $Mn_5Si_3$ -электрода в 0,5 М $H_2SO_4$



Анодная потенциостатическая кривая



# Зависимость толщины оксидной пленки на $Mn_5Si_3$ -электроде от потенциала

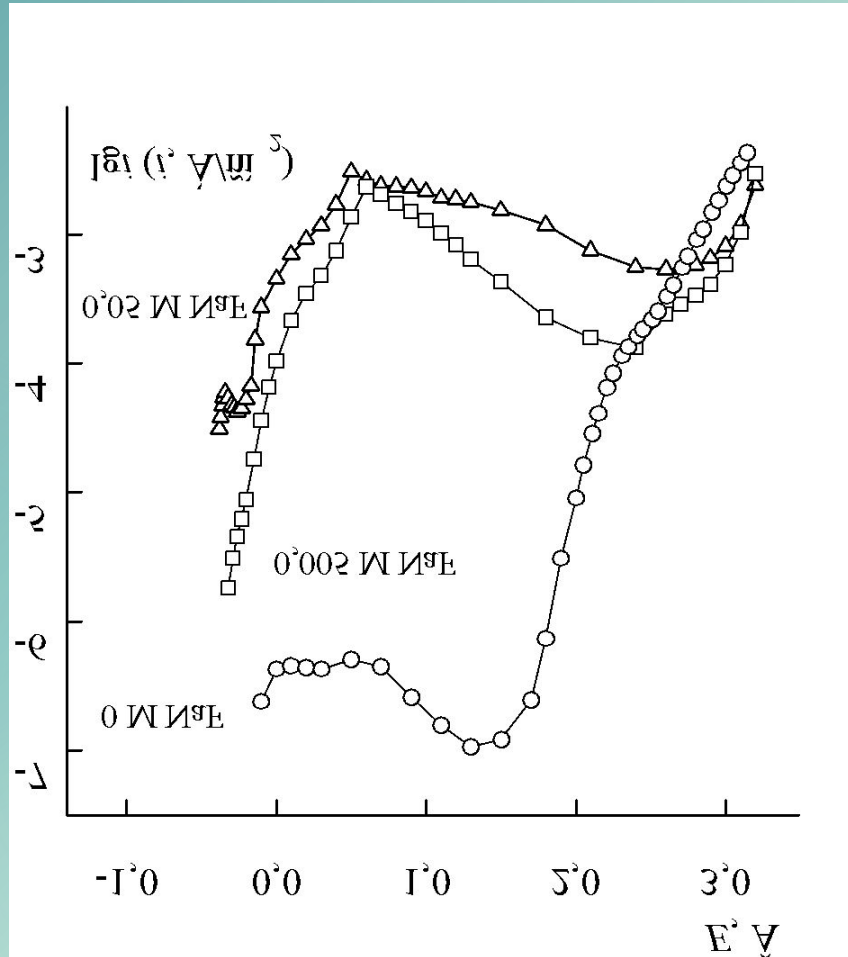
$$K_i = dd/dE, \text{ нм/В}$$

$$K_{Si} = (0,4 - 0,7) \text{ нм/В}$$

$$K_2 = 0,37 \text{ нм/В}$$

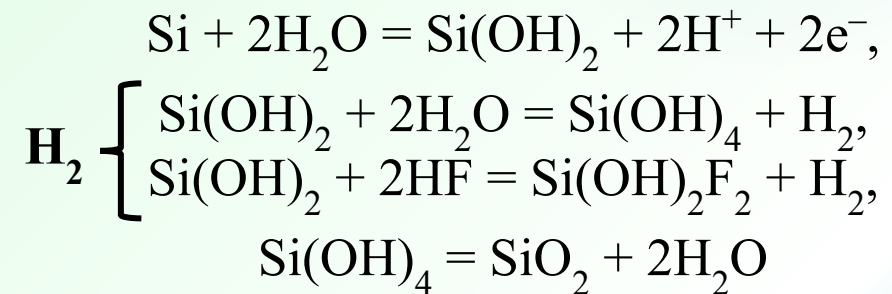
$$K_1 = 0,68 \text{ нм/В}$$

# Анодное поведение $Mn_5Si_3$ -электрода в $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + x\text{NaF}$



Потенциал коррозии  $Mn_5Si_3$ -электрода в  $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$

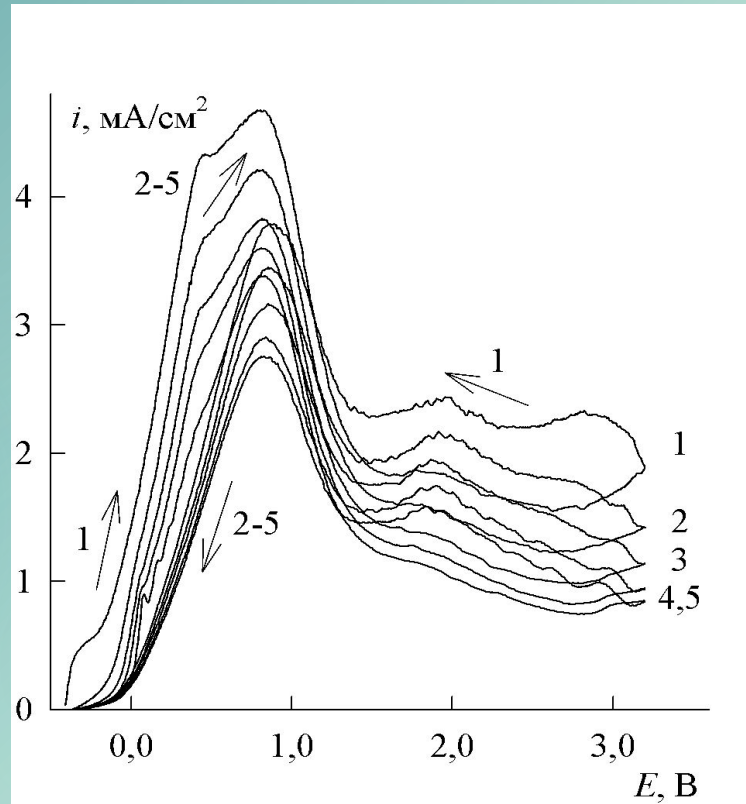
$C_{\text{NaF}}, \text{ M}$	0	0,005	0,05
$E_{\text{кор}}, \text{ B}$	$-0,201 \pm 0,014$	$-0,343 \pm 0,001$	$-0,403 \pm 0,002$



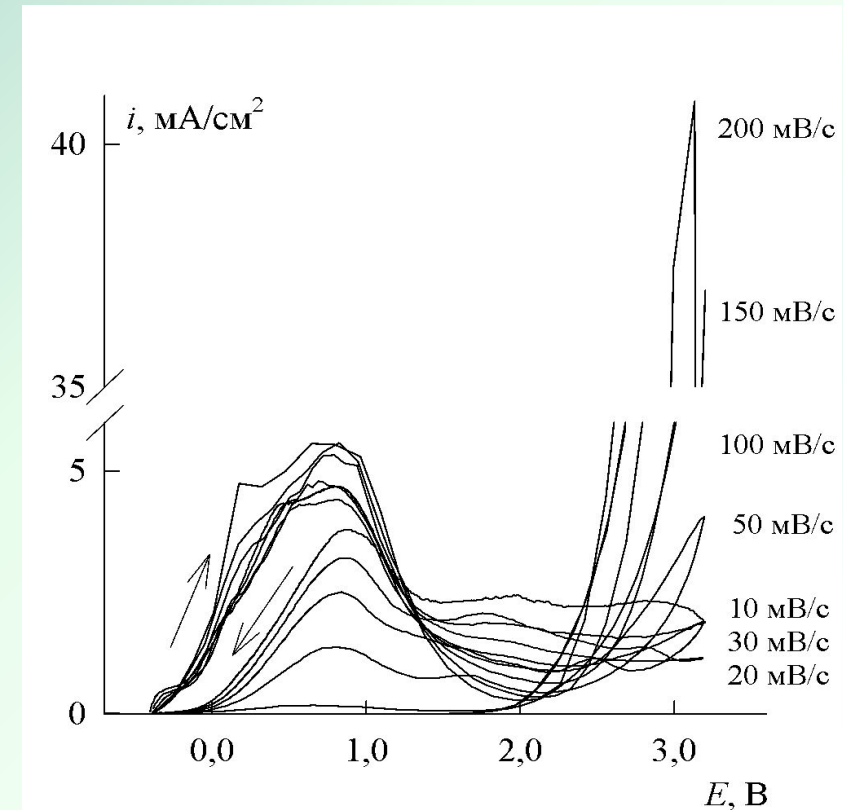
Анодные потенциостатические кривые  $Mn_5Si_3$ -электрода в  $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$



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



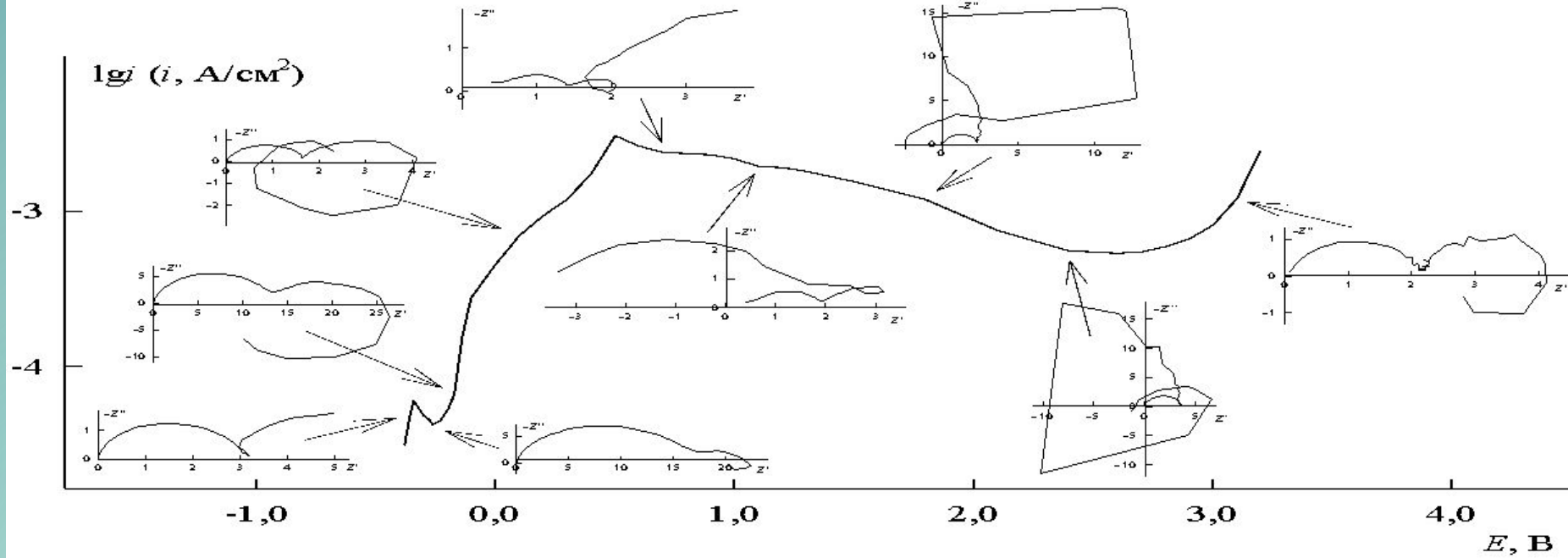
Циклическая вольтамперограмма  
Цифры у кривых – номера циклов поляризации



Циклические вольтамперограммы при различных  
скоростях развертки потенциала

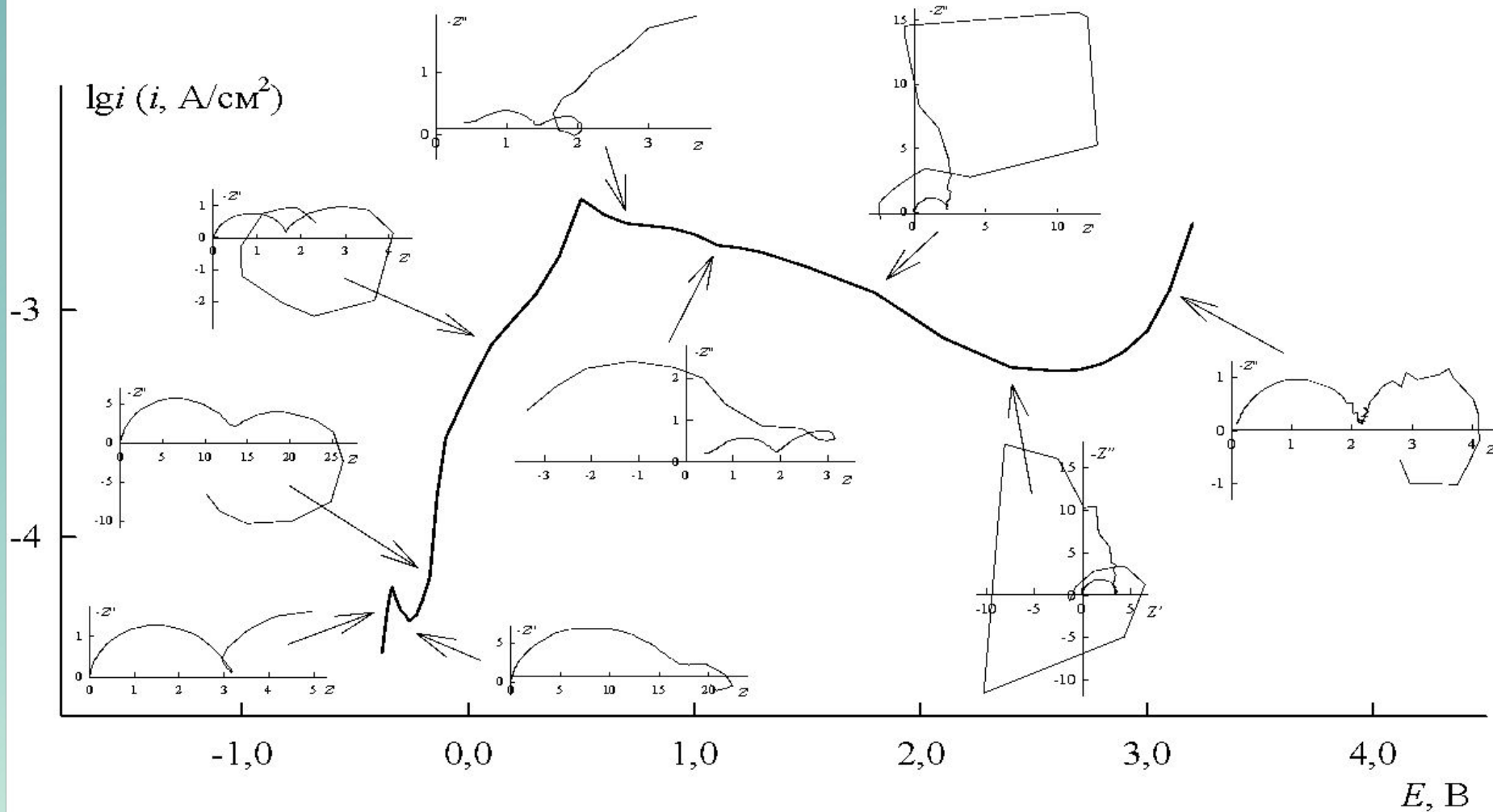
# Спектры импеданса $Mn_5Si_3$ -электрода в $0,5 M H_2SO_4 + 0,05 M NaF$

10



# Спектры импеданса $Mn_5Si_3$ -электрода в $0,5\text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,05\text{ M NaF}$

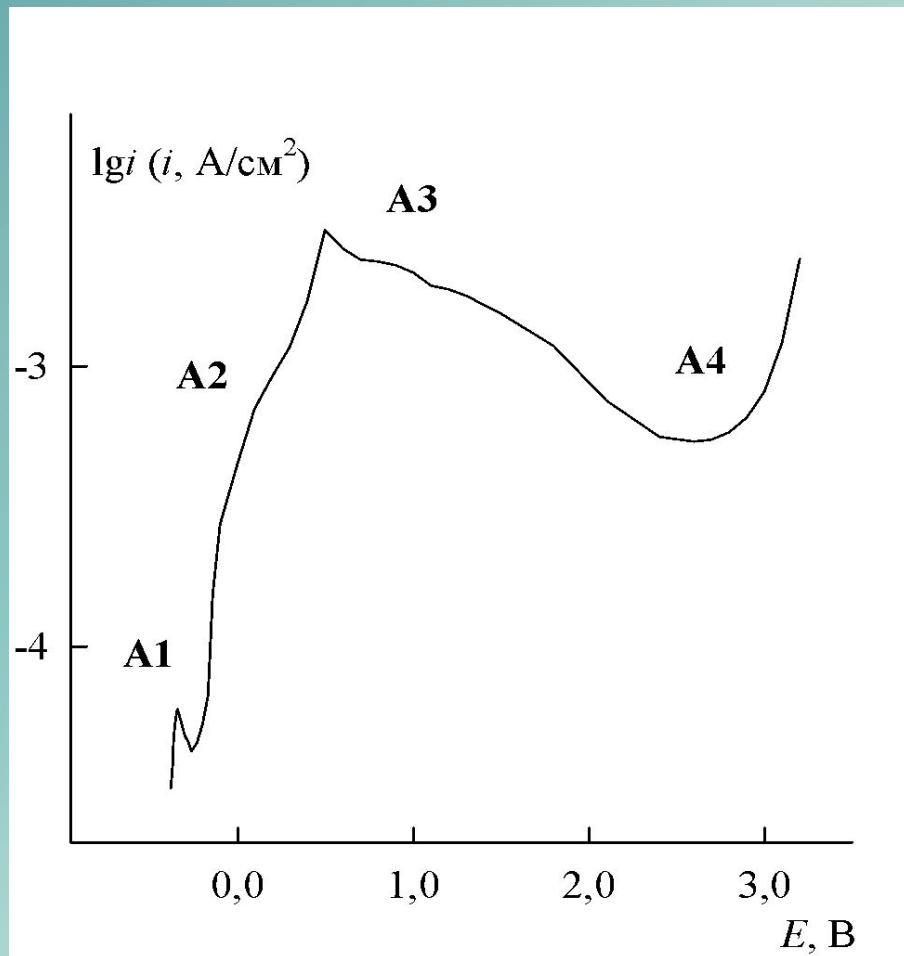
11



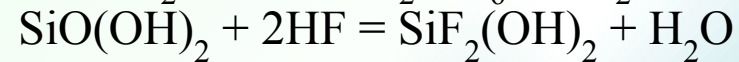
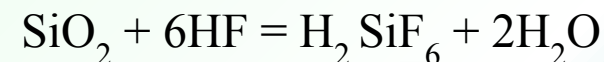
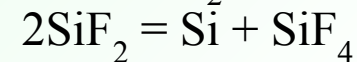
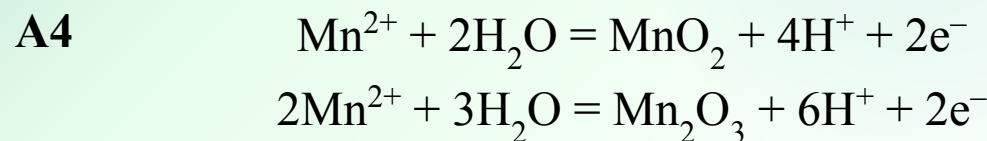
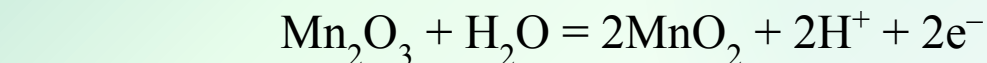
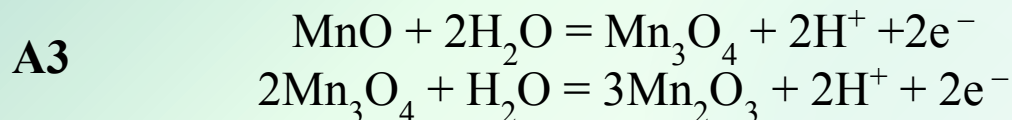
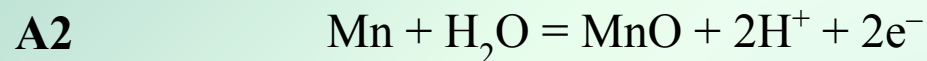
# Анодное поведение $Mn_5Si_3$ -электрода в $0,5 M H_2SO_4 + xNaF$

12

## Электродные процессы:



Анодная потенциостатическая кривая  $Mn_5Si_3$ -электрода в  $0,5 M H_2SO_4 + 0,05 M NaF$

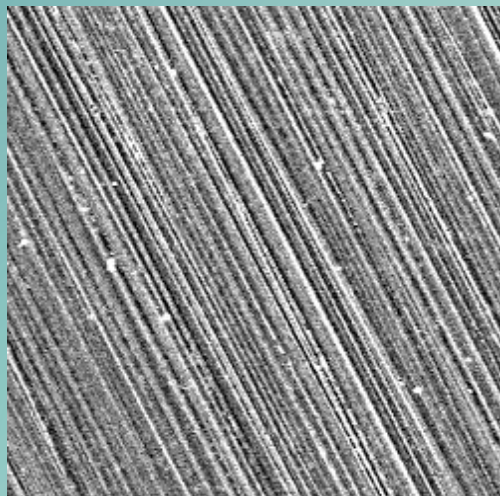


**A1-A4**

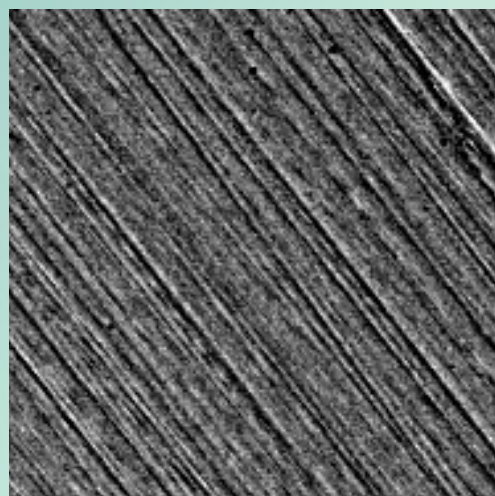
# Микрофотографии поверхности $Mn_5Si_3$ -электрода в области пассивации ( $\times 700$ )

13

Исходный образец

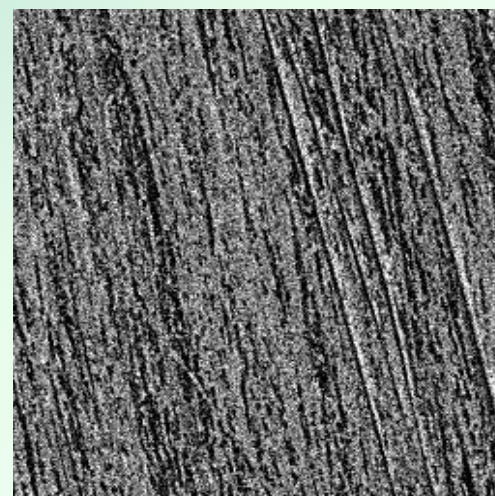


0,5 М  $H_2SO_4$

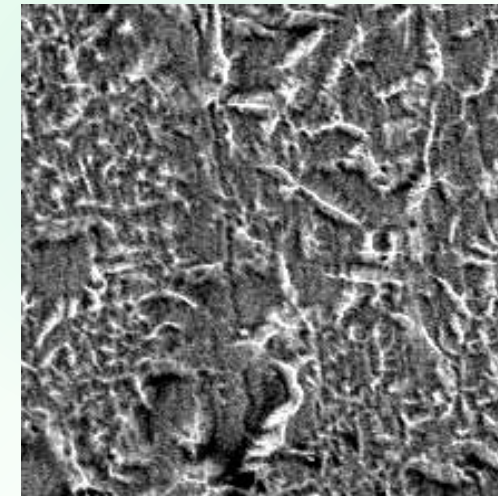


Анодное травление

0,5 М  $H_2SO_4$  + 0,005 М NaF



0,5 М  $H_2SO_4$  + 0,05 М NaF



1. Анодное поведение силицида марганца ( $Mn_5Si_3$ ) в растворе серной кислоты в области потенциалов от  $E$  коррозии до  $E$  перепассивации включительно определяется поверхностной химически стойкой в кислых средах оксидной пленкой. Основу пленки составляет  $SiO_2$  с небольшим содержанием оксидов марганца ( $MnO$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $MnO_2$ ).
2. Формирование пассивной пленки на  $Mn_5Si_3$  в растворе серной кислоты осуществляется по линейному закону: константы анодирования составляют 0,68 и 0,37 нм/В для интервалов потенциалов (-0,1 – 0,3) В и (0,5 – 0,9) В соответственно. Толщина оксидной пленки на силициде при этих значениях  $E$  варьирует в диапазоне (0,5 – 1,2) нм.
3. Перепассивация  $Mn_5Si_3$  в растворе серной кислоты обусловлена окислением металлического компонента сплава, сопровождаемого частичным разрушением оксидной пленки, возрастанием дефектности, ослаблением ее изоляционных свойств.
4. 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.
5. 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 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.

**Спасибо за внимание!**