

«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

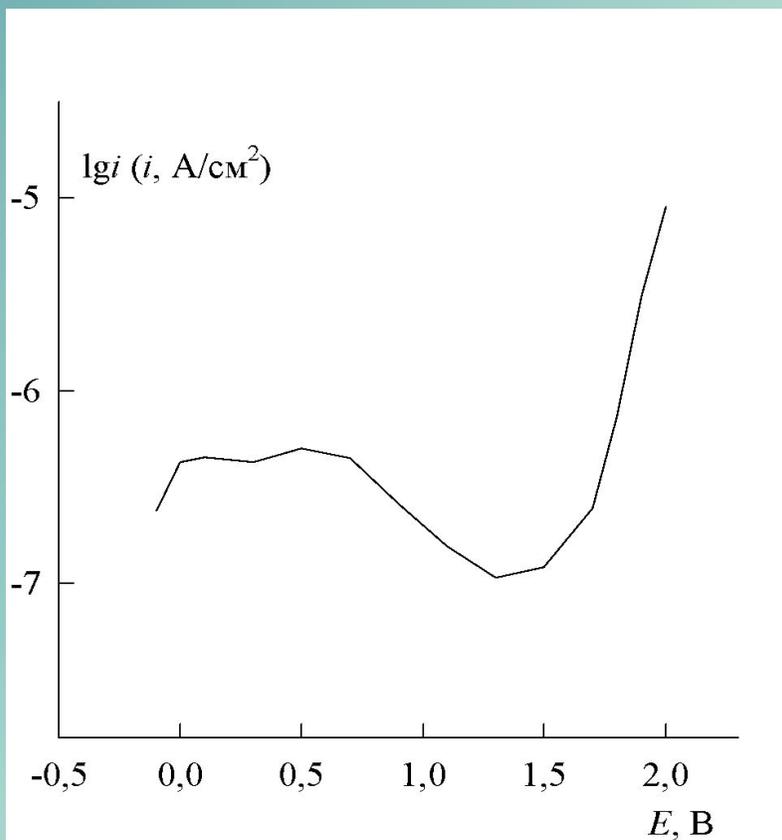
Цель работы: установление кинетических закономерностей анодного поведения Mn_5Si_3 -электрода в сернокислом бесфторидном и фторидсодержащем электролитах, выяснение механизмов растворения и пассивации силицида, определение роли металла и кремния в кинетике анодных процессов

Задачи работы:

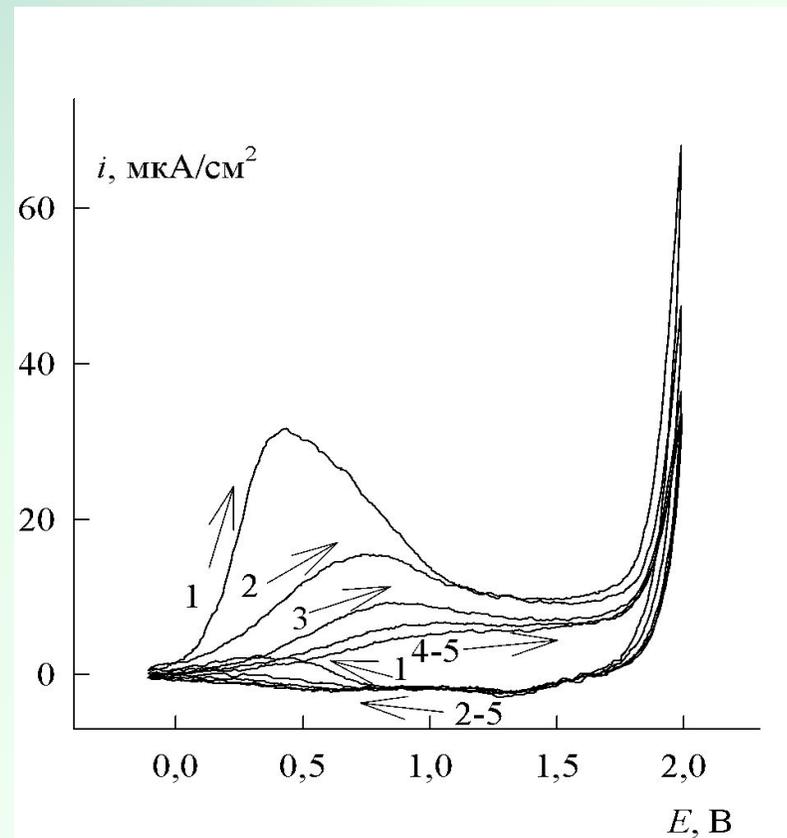
- Исследовать анодное поведение силицида марганца в растворе серной кислоты методами поляризационных и импедансных измерений. Установить кинетику и механизмы процессов, протекающих на Mn_5Si_3 при потенциалах характерных участков его анодной поляризационной кривой
- Определить влияние фторида натрия на электрохимическое поведение силицида марганца в сернокислой среде. Выяснить механизмы воздействия фтороводородной кислоты на анодное поведение Mn_5Si_3 в зависимости от величины электродной поляризации и концентрации фторида.
- Изучить морфологию поверхности Mn_5Si_3 после анодного травления в растворе серной кислоты и растворе, содержащем NaF

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

3



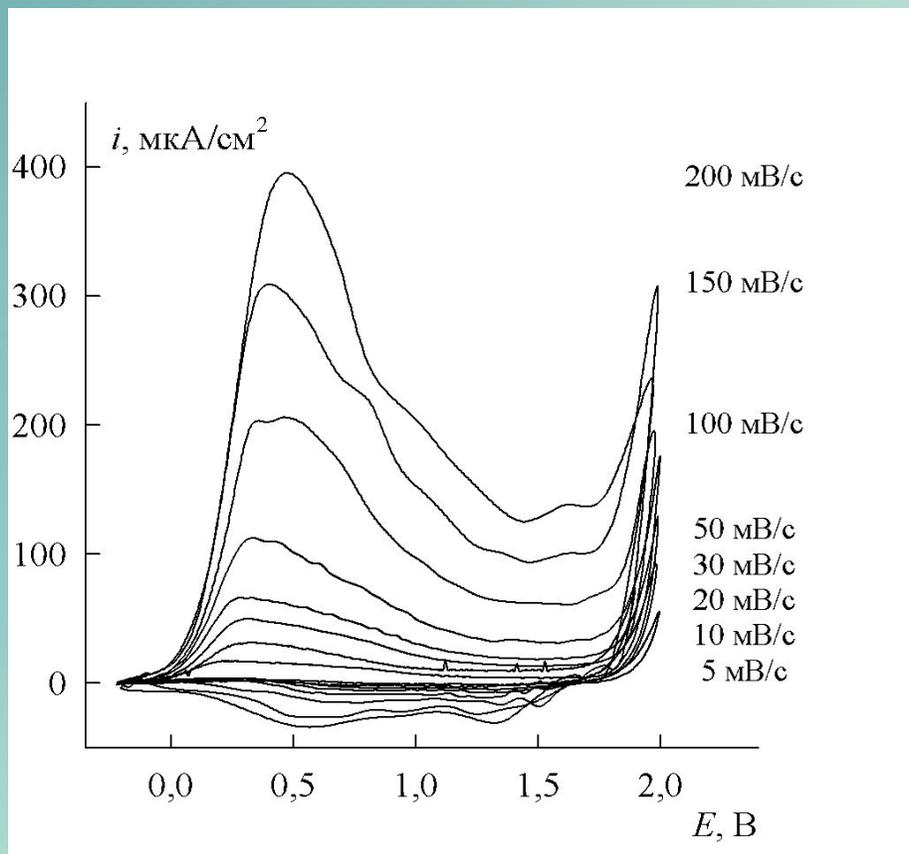
Анодная потенциостатическая кривая



Циклическая вольтамперограмма
Цифры у кривых – номера циклов поляризации

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

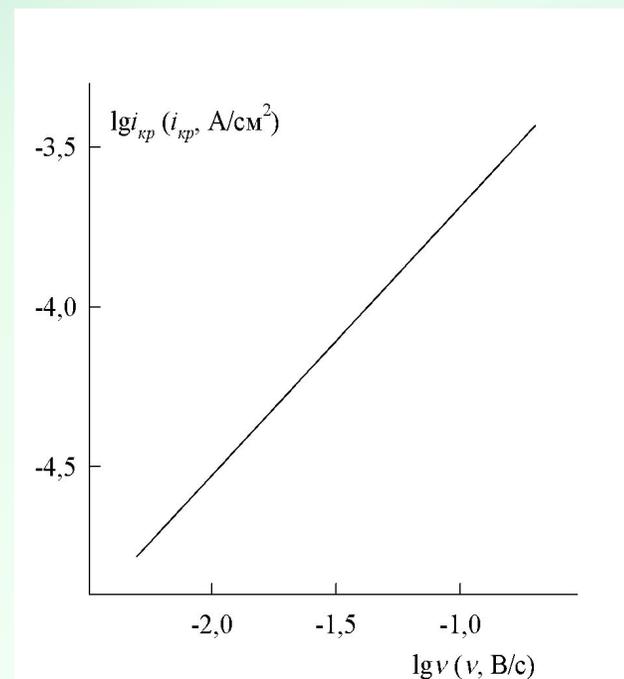
4



$$i_{кр} = k_1 v + k_2 v^{1/2}$$

$k_1 v$ — поверхностные процессы

$k_2 v^{1/2}$ — диффузионные процессы

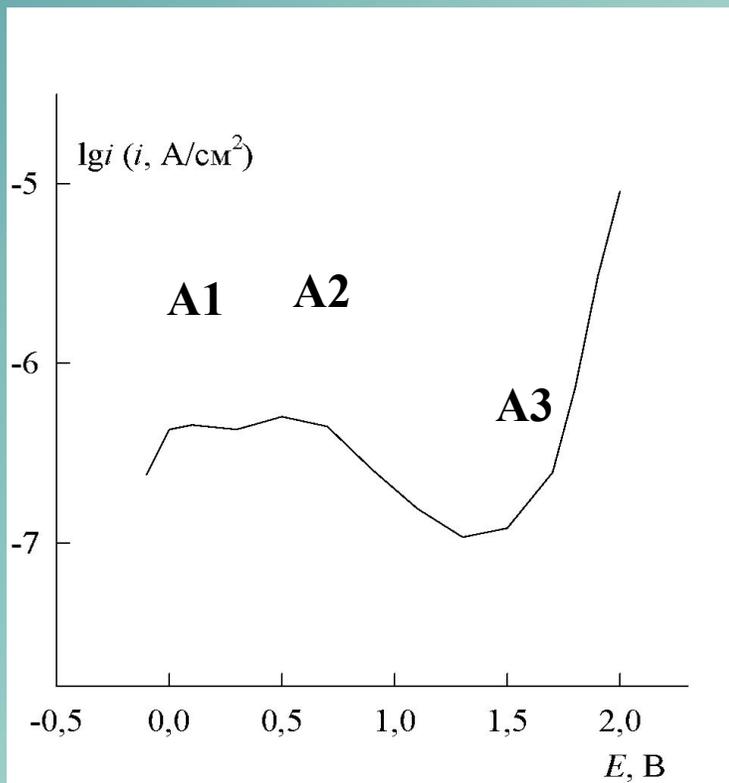


$$i_{кр} = kv^x$$

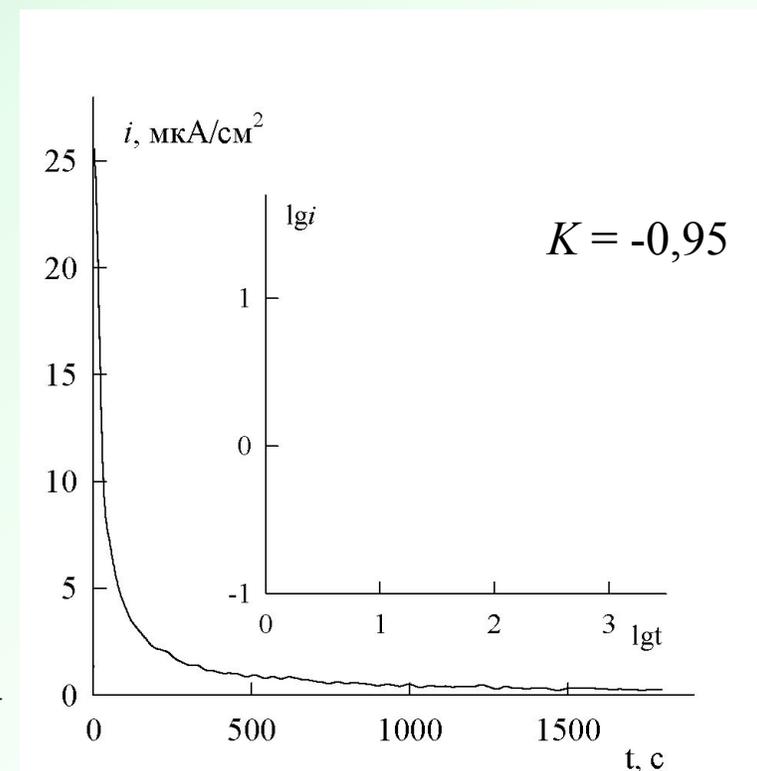
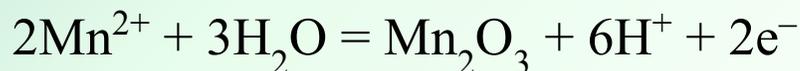
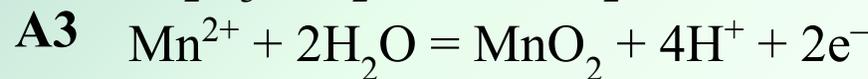
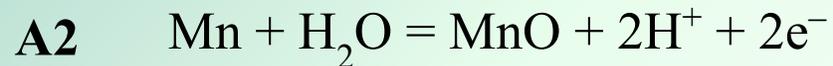
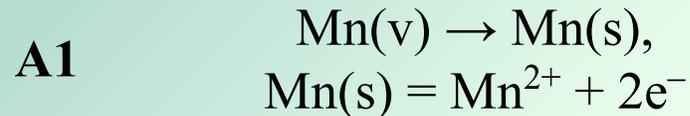
$$x = 0,84$$

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

5



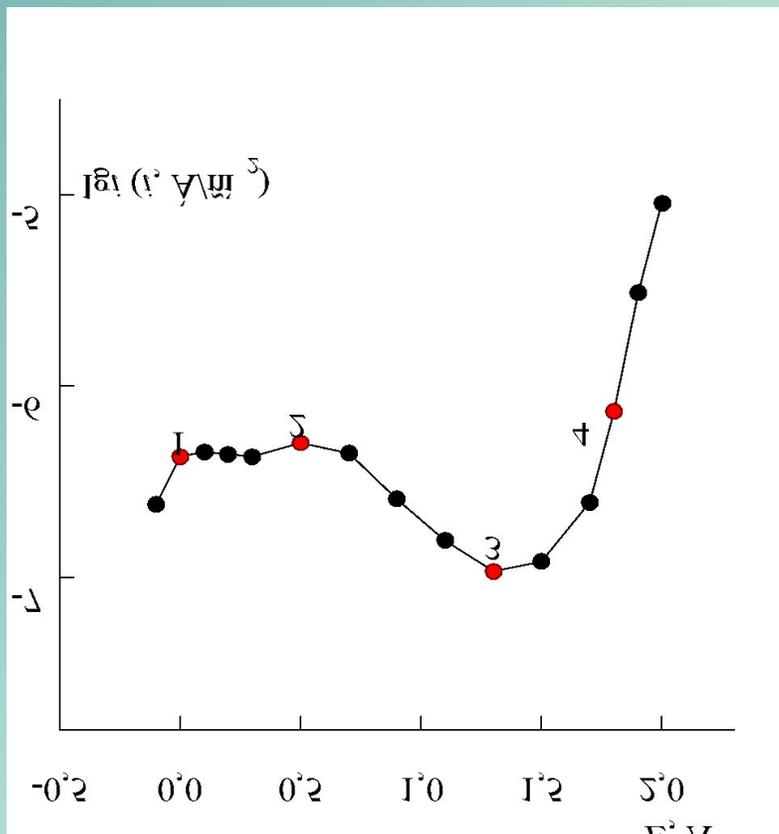
Электродные процессы:



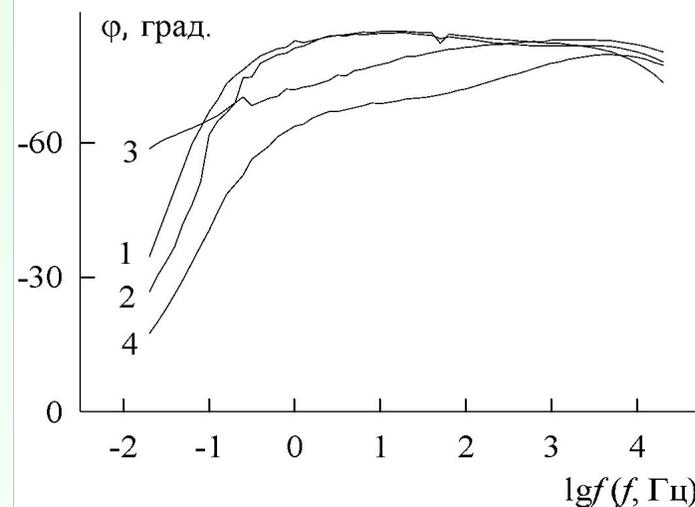
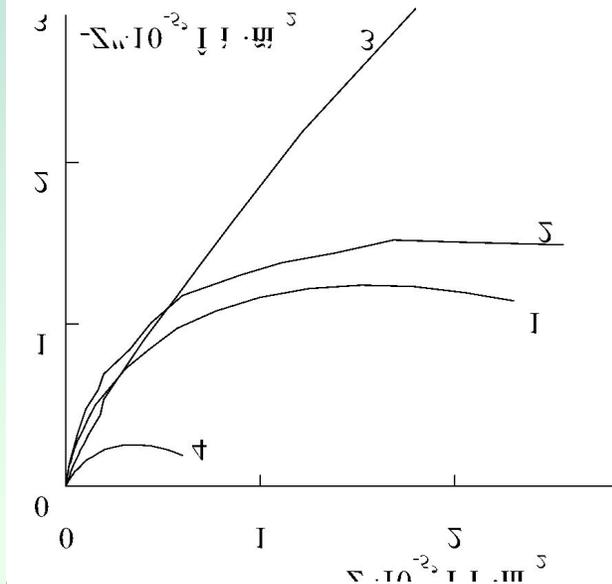
Анодная потенциостатическая кривая

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

Спектры импеданса Mn_5Si_3 -электрода в $0,5 M H_2SO_4$



Анодная потенциостатическая кривая



Зависимость толщины оксидной пленки на Mn_5Si_3 -электроде от потенциала

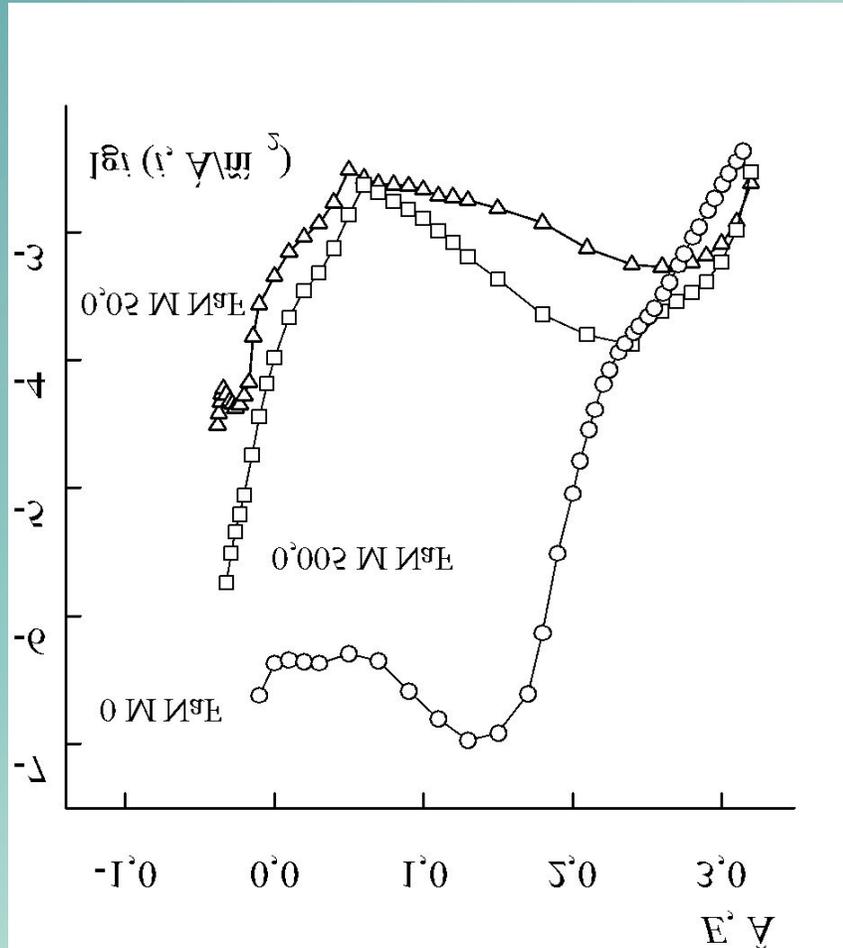
$$K_i = dd/dE, \text{ нм/В}$$

$$K_{Si} = (0,4 - 0,7) \text{ нм/В}$$

$$K_2 = 0,37 \text{ нм/В}$$

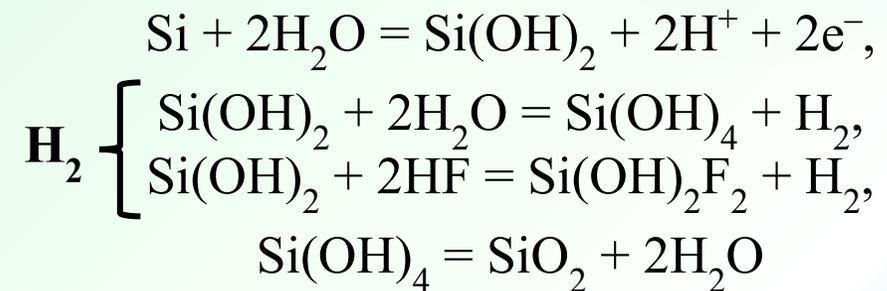
$$K_1 = 0,68 \text{ нм/В}$$

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



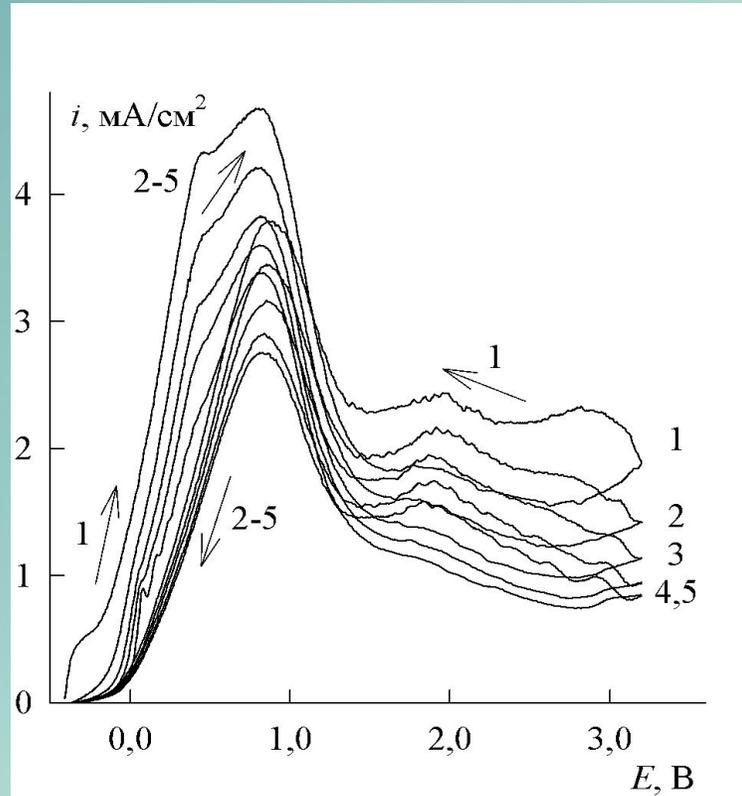
Потенциал коррозии Mn_5Si_3 -электрода в $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$

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

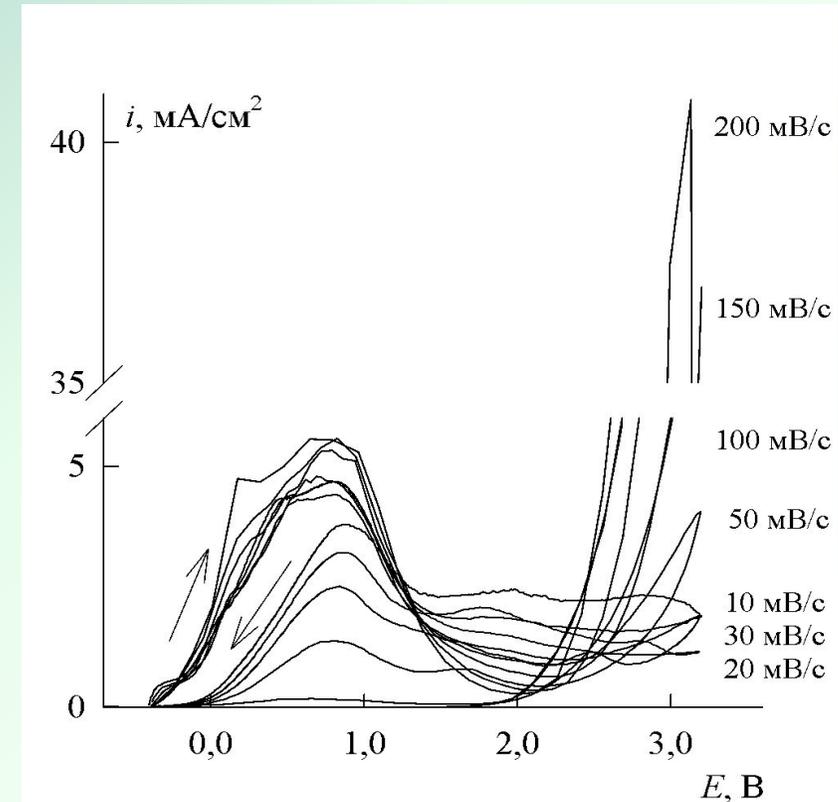


Анодные потенциостатические кривые Mn_5Si_3 -электрода в $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$

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



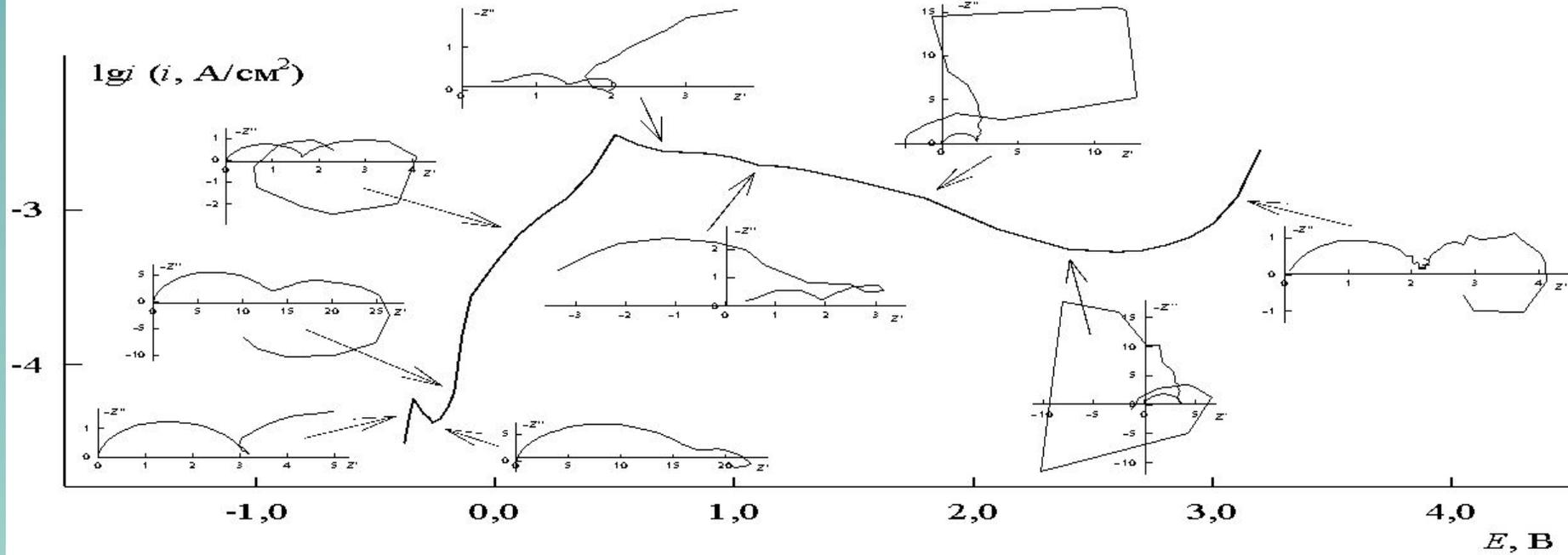
Циклическая вольтамперограмма
Цифры у кривых – номера циклов поляризации



Циклические вольтамперограммы при различных
скоростях развертки потенциала

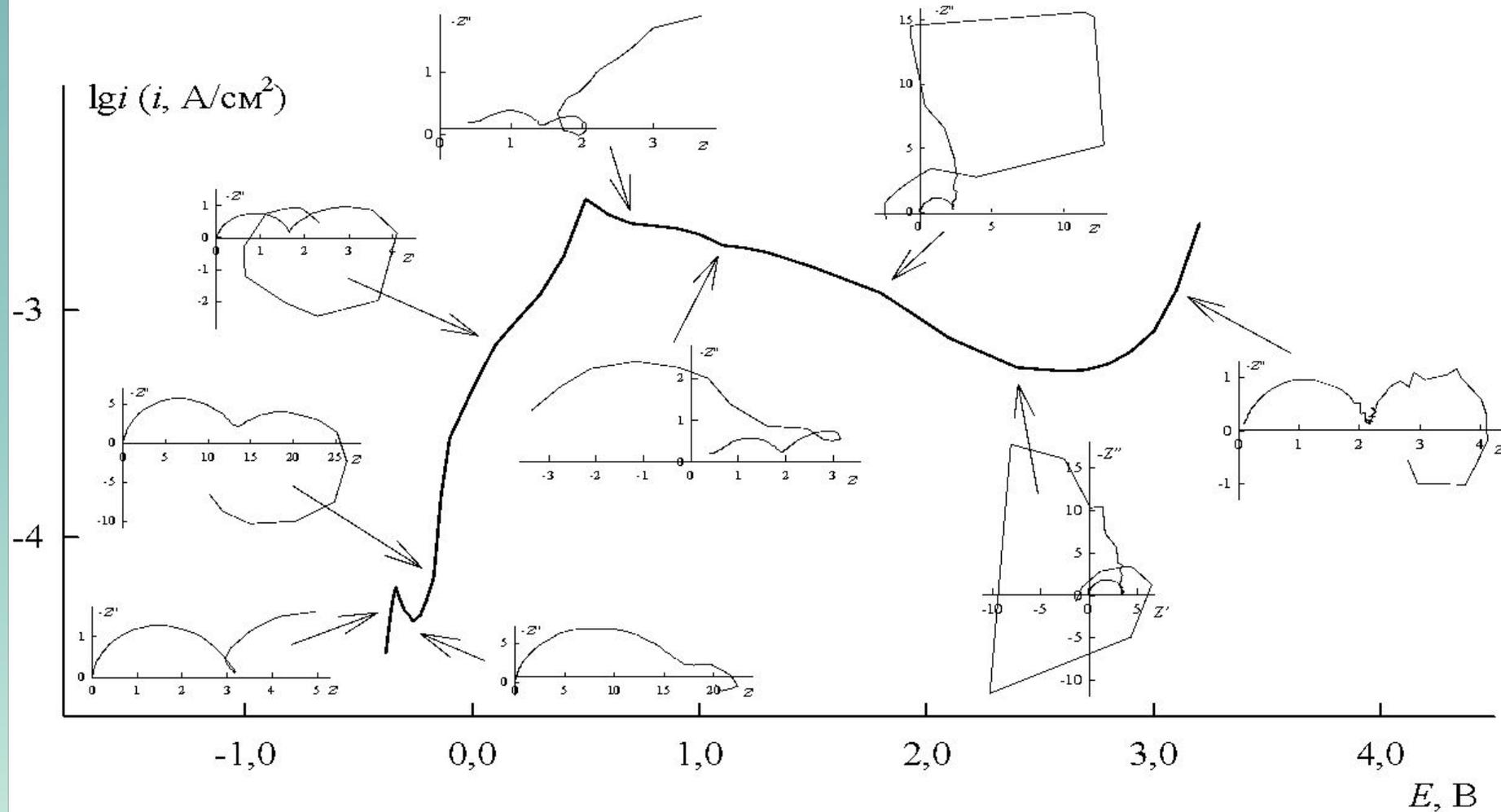
Спектры импеданса Mn_5Si_3 -электрода в $0,5 M H_2SO_4 + 0,05 M NaF$

10



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

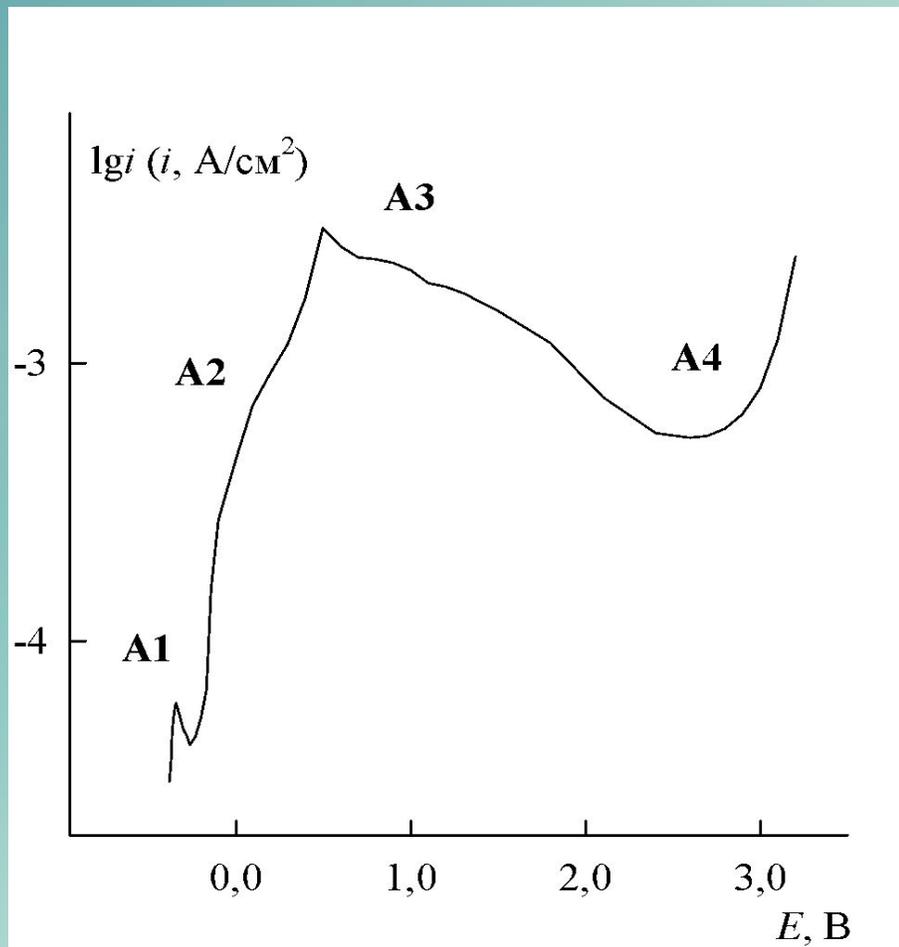
11



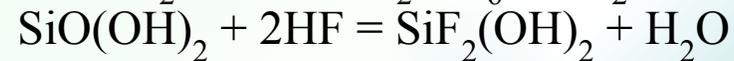
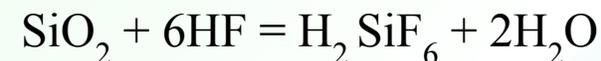
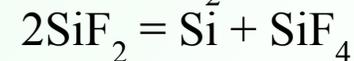
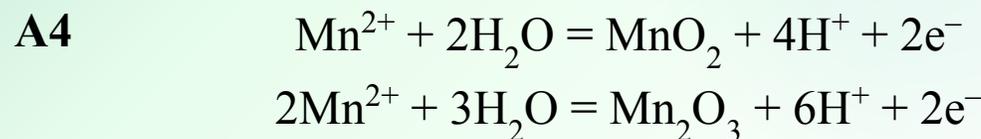
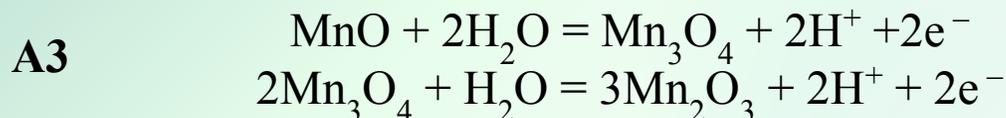
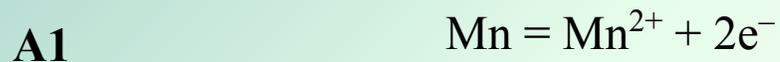
Анодное поведение Mn_5Si_3 -электрода в $0,5 M H_2SO_4 + xNaF$

12

Электродные процессы:



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

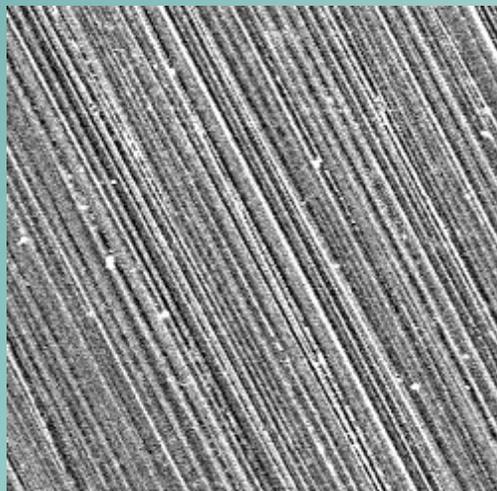


A1-A4

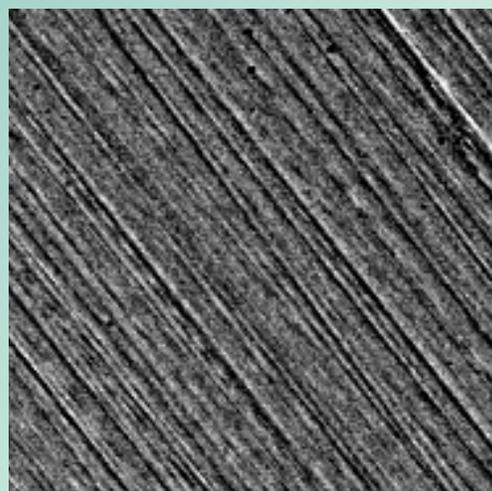
Микрофотографии поверхности Mn_5Si_3 -электрода в области пассивации ($\times 700$)

13

Исходный образец

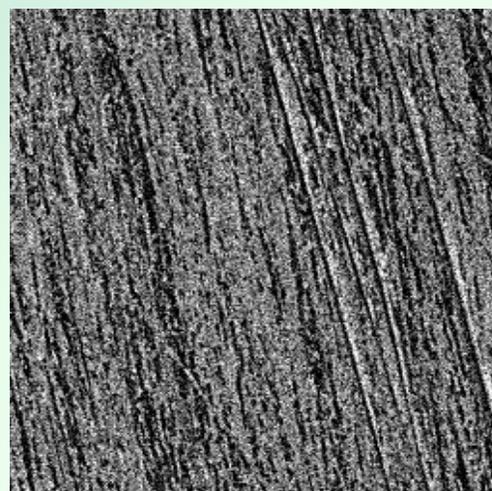


0,5 М H_2SO_4

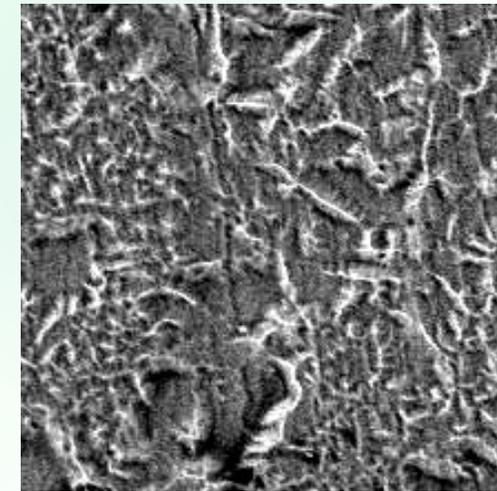


Анодное травление

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!