

На правах рукописи



Пантелеева Виктория Вячеславовна

**АНОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ
НА МОНОСИЛИЦИДАХ МЕТАЛЛОВ ТРИАДЫ ЖЕЛЕЗА
В КИСЛЫХ СРЕДАХ**

Специальность 02.00.05 – электрохимия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Воронеж – 2014

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Пермский государственный
национальный исследовательский университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Шеин Анатолий Борисович

Официальные оппоненты:

Решетников Сергей Максимович, доктор химических наук, профессор,
ФГБОУ ВПО «Удмуртский государственный университет», профессор кафедры
физической и органической химии

Маршаков Андрей Игоревич, доктор химических наук, профессор, ФГБУН
«Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской
академии наук», заведующий лабораторией коррозии металлов в природных
условиях

Ведущая организация: ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Защита состоится 26 февраля 2015 г. в 14⁰⁰ час. на заседании
диссертационного совета Д 212.038.08 на базе Воронежского государственного
университета по адресу: 394006, Россия, г. Воронеж, Университетская площадь,
1, ауд. 439.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Воронежского
государственного университета и на сайте <http://www.science.vsu.ru>.

Автореферат диссертации разослан декабря 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.038.08



Семенова Галина Владимировна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Установление кинетических закономерностей анодного растворения сплавов является одним из центральных вопросов в электрохимии. В рамках данного направления достаточно широко изучено поведение металлических систем; металлоподобные соединения исследованы в меньшей степени. Электрохимическое поведение металлоподобных соединений неоднозначно. Роль металлического и неметаллического компонентов данных материалов в кинетике электродных процессов изменяется в зависимости от природы и концентрации металла и неметалла в соединении, pH и состава среды и других факторов. В полной мере это относится к силицидам переходных металлов – важному и обширному классу соединений, которые благодаря технически важным свойствам (жаро-, износо- и коррозионной стойкости, повышенной тепло- и электропроводности, тугоплавкости, твердости, устойчивости к резким многократным теплосменам) находят широкое применение в металлургии, химии, машиностроении, энергетике, полупроводниковой технике. Представляет значительный интерес исследование электрохимических характеристик ряда силицидов переходных металлов с одинаковой концентрацией кремния, например, моносилицидов металлов триады железа (FeSi – CoSi – NiSi) в электролитах различного состава (в зависимости от воздействия его компонентов на составляющие сплавов). Заметное различие электрохимических свойств входящих в состав указанных силицидов металлов и кремния, их равное мольное соотношение, обуславливающее высокое содержание связей металл-кремний, делает эти соединения удобными объектами для исследования кинетики и механизма анодных процессов на силицидах. Для решения обозначенной научной задачи целесообразно привлечение используемого во всех современных и актуальных направлениях электрохимии метода спектроскопии электрохимического импеданса: применение данного метода позволяет выявить многие детали механизма сложных процессов, протекающих в системах электрод-электролит.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-03-31016 мол_а).

Цель работы: установление кинетических закономерностей анодного поведения моносилицидов железа, кобальта и никеля в сернокислых бесфторидном и фторидсодержащем электролитах, выяснение механизмов растворения и пассивации силицидов, определение роли металла и кремния в кинетике анодных процессов.

Задачи работы:

1) Исследовать анодное поведение моносилицидов металлов триады железа в растворе серной кислоты методами поляризационных и импедансных измерений. Установить кинетику и механизмы процессов, протекающих на FeSi, CoSi и NiSi при потенциалах характерных участков их анодных кривых.

2) Определить влияние фторида натрия на электрохимическое поведение силицидов железа, кобальта и никеля в сернокислой среде. Выяснить механизмы воздействия фтороводородной кислоты на анодное поведение FeSi, CoSi и NiSi в зависимости от величины электродной поляризации и концентрации фторида.

3) Изучить морфологию и состав поверхности FeSi, CoSi и NiSi после их анодного травления в растворе серной кислоты и растворе, содержащем NaF.

Научная новизна работы.

1) Впервые изучен электрохимический импеданс моносилицидов металлов триады железа в сернокислых бесфторидном и фторидсодержащем электролитах в широкой области анодных потенциалов.

2) Установлены механизмы парциальных процессов окисления металла и кремния в составе силицидов в зависимости от величины электродной поляризации и содержания в растворе NaF. Выяснена роль металлической и неметаллической составляющих сплавов в кинетике анодных процессов.

3) Показано и объяснено активирующее влияние фторида натрия на анодное растворение FeSi, CoSi и NiSi в сернокислом электролите. Выяснены причины выделения водорода на силицидах при невысоких анодных поляризациях при содержании в растворе фторида.

4) Определены толщина, удельное сопротивление, постоянные роста и, в некоторых случаях, состав и строение оксидных пленок на FeSi, CoSi и NiSi в сернокислых бесфторидном и фторидсодержащем электролитах.

Практическая значимость работы. Результаты работы являются вкладом в развитие электрохимии сплавов, расширение сферы применения метода спектроскопии электрохимического импеданса для исследования анодного поведения сплавов, могут служить основой для прогнозирования коррозионной и анодной стойкости силицидов переходных металлов в кислых средах в зависимости от воздействия различных внешних и внутренних факторов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Активное анодное растворение NiSi в растворе серной кислоты связано с реакциями ионизации никеля до Ni^{2+} и окисления кремния до SiO_2 . Активно-пассивный переход силицида обусловлен процессами окисления кремния при потенциалах до $E \approx 0,2$ В и окисления кремния и никеля при $E > 0,2$ В.

2. Влияние фторида натрия, вызывающего активацию анодного растворения FeSi, CoSi и NiSi в растворе серной кислоты, связано с ослаблением пассивирующего действия кислородсодержащих соединений кремния и оксидов металлов. Активное анодное растворение FeSi и CoSi во фторидсодержащем электролите обусловлено процессами ионизации металла и окисления кремния; реакция окисления кремния включает электрохимические и химическую стадии, сопровождается выделением водорода.

3. Пассивные пленки на FeSi, CoSi и NiSi в растворе серной кислоты состоят преимущественно из SiO_2 (с небольшими включениями оксидов металлов); толщина, удельное сопротивление, импеданс и однородность пленок имеют максимальные значения примерно в середине пассивной области. Во фторидсодержащем растворе пассивные пленки на FeSi, CoSi и NiSi имеют двухслойное строение (внутренний барьерный и внешний пористый слои) и состоят преимущественно из оксидов металлов (с небольшим содержанием SiO_2).

Апробация. Материалы диссертации представлены на IX Международном Фрумкинском симпозиуме (Москва, 2010); V Международном симпозиуме «Химия и химическое образование» (Владивосток, 2011); Международной

конференции памяти Г.В. Акимова «Фундаментальные аспекты коррозионного материаловедения и защиты от коррозии» (Москва, 2011); Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2012» (Екатеринбург, 2012); VI Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» (Воронеж, 2012); XII Международной конференции по химии интерметаллических соединений (Львов, 2013); Международном Российско-Казахстанском семинаре «Проблемы современной электрохимии и коррозии металлов» (Тамбов, 2013); VI Международной конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (Плес, 2014).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 9 статей, 8 из которых в журналах, входящих в рекомендованный ВАК РФ перечень научных изданий, и тезисы 7 докладов в сборниках материалов конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка цитированной литературы (224 источника). Работа изложена на 174 страницах, содержит 32 таблицы и 88 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, дана характеристика научной новизны и практической значимости, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В главе 1 рассмотрены сведения об основных закономерностях анодного поведения железа, кобальта, никеля и кремния в кислых средах. Обобщены данные об электрохимическом поведении сплавов металлов с кремнием, силицидов переходных металлов. Представлен краткий обзор возможностей метода спектроскопии электрохимического импеданса при исследовании кинетики и механизма анодных процессов на металлоподобных соединениях.

В главе 2 описаны объекты и методы исследования. Моносилициды железа, кобальта и никеля получены из кремния КПЗ-1 (99,99 мас.% Si), карбонильного железа В-2 (99,98 мас.% Fe), электролитического кобальта К-0 (99,98 мас.% Co) и электролитического никеля Н-0 (99,99 мас.% Ni) методом Чохральского.

Исследования проводили при температуре $\sim (20 - 22)^\circ\text{C}$ в условиях естественной аэрации в $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + (0 - 0,05) \text{ M NaF}$. Растворы готовили на деионизованной воде (удельное сопротивление – $18,2 \text{ MOm}\cdot\text{cm}$) из реактивов H_2SO_4 марки «х.ч.» и NaF марки «ч.д.а.». Измерения в бесфторидном растворе проводили в ячейке ЯСЭ-2, во фторидсодержащем растворе – во фторопластовой ячейке с помощью потенциостата-гальваностата с встроенным частотным анализатором Solartron 1280С. Диапазон частот в импедансных измерениях f – от 20 кГц до $(0,02 - 0,002) \text{ Гц}$, амплитуда переменного сигнала $(2 - 20) \text{ мВ}$. В качестве критерия оценки схем на их пригодность для моделирования спектров импеданса использовали параметр χ^2 ; схема считалась удовлетворительной при $\chi^2 < 10^{-3}$ (при использовании весовых коэффициентов, рассчитанных по экспериментальным значениям модуля импеданса). Циклические вольтамперные кривые снимали со скоростью развертки потенциала $\nu = 10 \text{ мВ/с}$. Все потенциалы в работе приведены относительно нормального водородного электрода.

Морфологию и состав поверхности образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа S-3400N (Hitachi) с приставкой для энергодисперсионного анализа Quantax 200 (Bruker).

В главе 3 рассмотрены результаты исследования анодных процессов на моносилицидах железа, кобальта и никеля в растворе серной кислоты.

Поляризационная кривая NiSi в отличие от $\lg i, E$ -кривых FeSi и CoSi (раздел 3.1) имеет выраженные области активного растворения и активно-пассивного перехода и характеризуется тафелевским участком с наклоном 90 мВ при E от -0,14 до -0,06 В.

Для описания активного анодного растворения NiSi (спектр импеданса приведен на рис.2) предложено два механизма (А и Б) (раздел 3.2).

Механизм А. Никель селективно растворяется из силицида никеля и стадиям ионизации атомов никеля предшествует твердофазная диффузия селективно растворяющегося никеля в силициде; ток ионизации никеля значительно превышает ток окисления кремния. Для моделирования анодных процессов на NiSi в рамках механизма А использована эквивалентная электрическая схема (ЭЭС) на рис.3а. В этой схеме: R_s – сопротивление раствора, R_1 – сопротивление переноса заряда, Z_d – импеданс, описывающий диффузию атомов никеля в поверхностном слое NiSi к границе раздела электрод/раствор, сопротивление R_2 и элемент постоянной фазы CPE_2 (индуктивного типа) описывают адсорбцию интермедиата процесса ионизации Ni на поверхности электрода, элемент CPE_1 моделирует двойнослойную емкость на неоднородной поверхности электрода.

Определены коэффициент диффузии D никеля в твердой фазе и толщина δ диффузионной зоны (табл.). С ростом потенциала величина D повышается, а величина δ изменяется слабо. Увеличение коэффициента диффузии с ростом E объясняется усилением процесса генерации неравновесных вакансий на поверхности электрода при повышении потенциала и плотности тока.

Таблица. Значения D и δ для NiSi в 0,5 М H₂SO₄

$E, \text{ В}$	$D \cdot 10^{13}, \text{ см}^2/\text{с}$	$\delta, \text{ нм}$
-0,14	1,21	16,0
-0,12	1,18	10,9
-0,10	1,96	10,9
-0,08	2,23	9,2
-0,06	2,95	9,7
-0,04	3,77	11,0

При длительной (2 ч) анодной поляризации NiSi в области активного растворения на поверхности электрода образуется рыхлая пленка аморфного SiO₂ (рис.4, состав поверхностного слоя NiSi: 2,9 ат.% Ni, 30,2 ат.% Si и 66,9

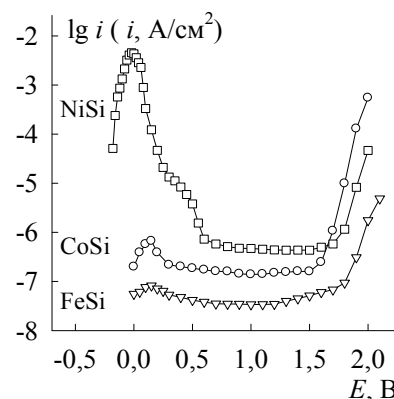


Рис.1. Анодные потенциостатические кривые в 0,5 М H₂SO₄

ат.% O). После извлечения электрода из раствора, промывки и высушивания пленка легко отделяется от силицида. В связи с этим рассмотрен механизм Б.

Механизм Б. На поверхности NiSi параллельно протекают два процесса – ионизация атомов никеля с образованием растворимой соли Ni^{2+} и окисление атомов кремния до SiO_2 . Для описания растворения NiSi в рамках механизма Б использована ЭЭС на рис.3б. В этой схеме: R_s – сопротивление раствора, R_1 , R_2 и CPE₂ (индуктивного типа) – элементы, описывающие реакцию растворения никеля, R_3 , C_3 – элементы, отвечающие реакции образования SiO_2 (упрощенная модель окисления кремния до SiO_2 ; более точная модель может включать до четырех параллельно соединенных RC-цепочек), элемент CPE₁ моделирует двойнослойную емкость.

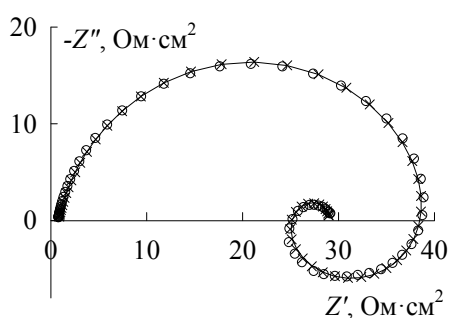


Рис.2. Экспериментальный (○) и рассчитанные по ЭЭС на рис.3а (×) и на рис.3б (–) спектры импеданса NiSi в 0,5 М H_2SO_4 при $E = -0,10$ В

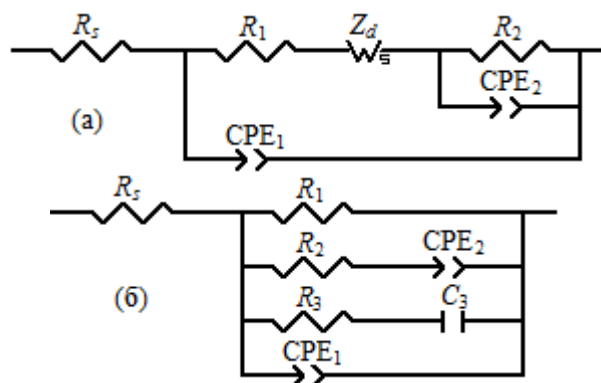


Рис.3. ЭЭС для NiSi в 0,5 М H_2SO_4 при E от -0,14 до -0,04 В для механизмов А (а) и Б (б)

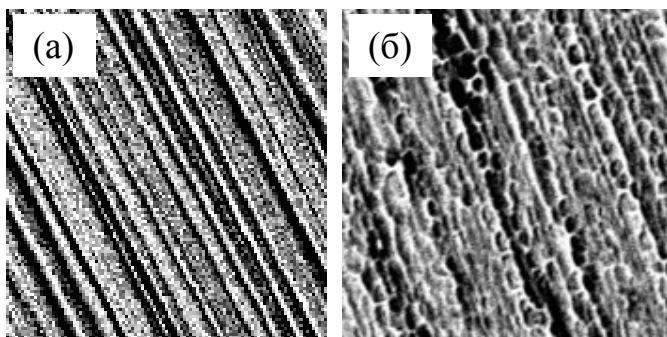


Рис.4. Микрофотографии поверхности NiSi ($\times 1500$) до (а) и после анодного травления в 0,5 М H_2SO_4 (б)

ЭЭС на рис.3 с одинаковой точностью описывают спектры импеданса NiSi в области активного растворения. Однако экспериментальные факты лучше согласуются с механизмом Б. Механизм А, возможно, также реализуется в некотором временном интервале. Этому способствует отсутствие компактной, обладающей хорошей адгезией к подложке пленки SiO_2 на поверхности NiSi.

Активно-пассивный переход NiSi (раздел 3.3), соответствующий интервалу E от 0 до 0,4 В, связан с процессами окисления Ni и Si: при потенциалах до $\approx 0,2$ В преобладает окисление кремния, при $E > 0,2$ В окисляются оба компонента сплава.

При потенциалах начала переходной области (от 0 до 0,04 В) пассивация NiSi достигается за счет окисления кремния до диоксида кремния (образующего на поверхности электрода пленку с более высокими барьерными свойствами, чем в области активного растворения), а механизмы растворения Ni и окисления Si, протекающие на свободной от пассивирующих частиц доле поверхности, по-видимому, не изменяются. Для описания спектров импеданса NiSi (рис.5) использована ЭЭС на рис.3б. При потенциалах активно-пассивного

перехода, где $di/dE < 0$, сопротивление R_1 в этой схеме имеет отрицательные значения. Исчезновение индуктивной НЧ-дуги на графиках импеданса NiSi при E от 0,06 до 0,08 В объясняется уменьшением количества адсорбированного интермедиата реакции ионизации Ni с потенциалом вследствие пассивации электрода. В этой области выполняется модель на рис.3б без R_2CPE_2 -цепочки.

В интервале потенциалов от 0,1 до 0,4 В на спектрах импеданса NiSi не отмечаются отрицательные значения Z' , хотя эти E также соответствуют нисходящей ветви $\lg i, E$ -кривой. Последнее, вероятно, обусловлено формированием на поверхности электрода в переходной области пассивирующей пленки SiO_2 (до $E \approx 0,2$ В) или пленки смешанного оксида $NiO + SiO_2$ (при $E > 0,2$ В), при этом в интервале $E \sim (0,1 - 0,4)$ В в области низких частот эта пленка дает наибольший вклад в импеданс. Для описания спектров импеданса использована ЭЭС на рис.6, которая отражает присутствие на поверхности электрода оксидной пленки ($R_{ox}C_{ox}$ -цепочка, в схеме Z_F – импеданс процессов окисления Ni и Si, элемент CPE_1 моделирует двойнослойную емкость на границе оксид/раствор).

В разделе 3.4 рассмотрен импеданс FeSi и CoSi при потенциалах от E коррозии до E перепассивации включительно и импеданс NiSi в области пассивного и транспассивного состояний. Так как на $\lg i, E$ -кривой NiSi имеются выраженные участки активного растворения и активно-пассивного перехода, изучение пассивного состояния этого силицида осуществляли в двух вариантах: 1) начиная с потенциала, соответствующего области пассивации (NiSi(I)) и 2) после проведения измерений при потенциалах активного растворения и активно-пассивного перехода (NiSi(II)).

Спектры импеданса FeSi, CoSi и NiSi при отмеченных E состоят из двух перекрывающихся емкостных дуг (рис.7), наличие которых хорошо заметно на графике Боде фазовый угол – $\lg f$. Спектры импеданса, полученные для NiSi по двум вариантам измерений, имеют одинаковые закономерности с изменением E , однако во втором варианте величина импеданса в $\sim 1,5$ раза меньше.

Для описания поведения пассивных FeSi, CoSi и NiSi использована ЭЭС на рис.8. В этой схеме: R_s – сопротивление раствора, R_1 – сопротивление переноса заряда на границе оксидная пленка/раствор, R_{ox} – сопротивление ионного транспорта через оксидную пленку,

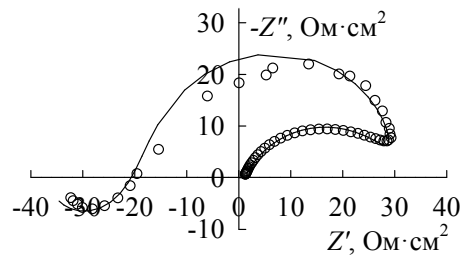


Рис.5. Экспериментальный (o) и рассчитанный по ЭЭС на рис.3б (-) спектры импеданса NiSi в 0,5 М H_2SO_4 при $E = 0,04$ В

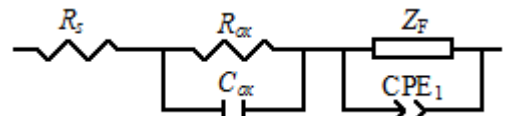


Рис.6. ЭЭС для NiSi в 0,5 М H_2SO_4 при E от 0,1 до 0,4 В

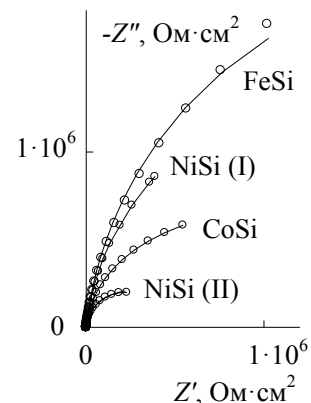


Рис.7. Экспериментальные (o) и рассчитанные по ЭЭС на рис.8 (-) спектры импеданса при $E = 1,1$ В в 0,5 М H_2SO_4

элемент CPE_1 моделирует двойнослойную емкость на границе оксидная пленка/раствор, элемент CPE_{ox} описывает емкость неоднородной (вследствие гидратации, включения в состав пленки оксидов металлов, структурной неоднородности) пленки. Два сопротивления в ЭЭС на рис.8 в пассивной области различаются на несколько порядков величины. Приведен ряд аргументов, указывающих на то, что R_{ox} – это большее сопротивление. На основе результатов анализа зависимости параметров ЭЭС на рис.8 от E сделан вывод, что поведение силицидов в области пассивации определяется поверхностной оксидной пленкой, основу которой предположительно составляет диоксид кремния. Небольшие включения оксидов металлов в пленке SiO_2 на силицидах, по-видимому, обуславливают различие свойств пленок и характеристик границы оксид/раствор.

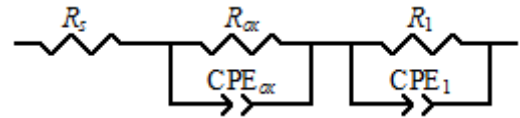


Рис.8. ЭЭС для FeSi, CoSi и NiSi в 0,5 М H_2SO_4 в области пассивации

Зависимость толщины d оксидных пленок на FeSi и CoSi от E имеет два прямолинейных участка (рис.9а). Наличие двух линейных участков на d, E -кривых FeSi и CoSi объяснено влиянием природы подложки на формирование пленки.

В пассивной области постоянные роста пленок для FeSi, CoSi, NiSi (I) и NiSi (II) равны соответственно 0,33, 0,28, 0,23 и 0,24 нм/В. Толщина (рис.9а), удельное сопротивление (рис.9б), импеданс и однородность пленок (оценивали по параметру ρ_{ox} элемента постоянной фазы CPE_{ox}) имеют максимальные значения примерно в середине пассивной области.

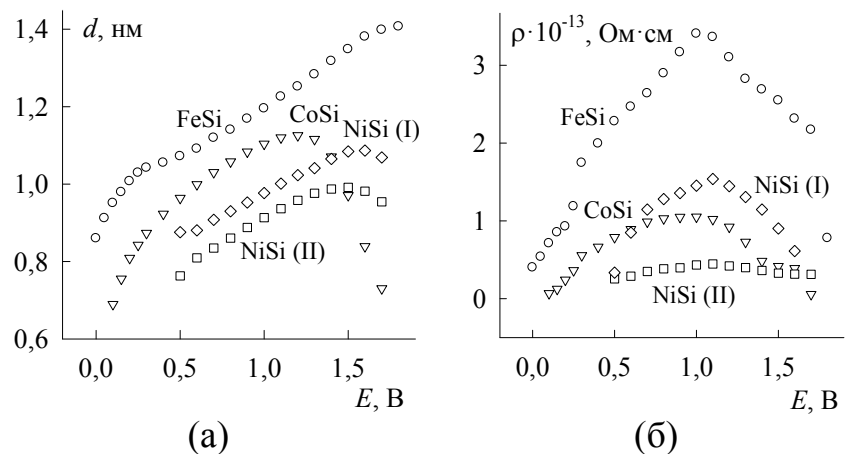


Рис.9. Зависимость толщины (а) и удельного сопротивления (б) оксидных пленок от потенциала

Характерной особенностью циклических вольтамперограмм (ЦВА) FeSi, CoSi и NiSi в растворе серной кислоты (независимо от значения потенциала реверса) является наличие выраженной области активного растворения лишь в первом цикле поляризации и отсутствие катодных пиков на обратном ходе кривых (раздел 3.5). Достижение области перепассивации сопровождается частичным разрушением пленки, ослаблением ее барьерных свойств, но не приводит к удалению пленки с поверхности силицидов.

С целью выяснения влияния пленки диоксида кремния на кинетику анодных процессов на силицидах изучено поведение FeSi, CoSi и NiSi в сернокислом электролите, содержащем переменное количество NaF. Известно, что в присутствии фтороводородной кислоты или ее солей кислородсодержащие соединения кремния растворяются и их пассивационное влияние ослабляется.

В главе 4 представлены результаты исследования влияния фторида натрия на анодное поведение FeSi, CoSi и NiSi в растворе серной кислоты.

Результаты поляризационных измерений рассмотрены в разделе 4.1. При содержании в растворе NaF плотность тока растворения FeSi, CoSi и NiSi во всем исследованном диапазоне E , кроме области перепассивации, значительно выше, чем в бесфторидном растворе (рис.10). ЦВА-кривые свидетельствуют о частичном удалении с поверхности силицидов пассивирующих соединений, об ослаблении их барьерных свойств в присутствии фторида.

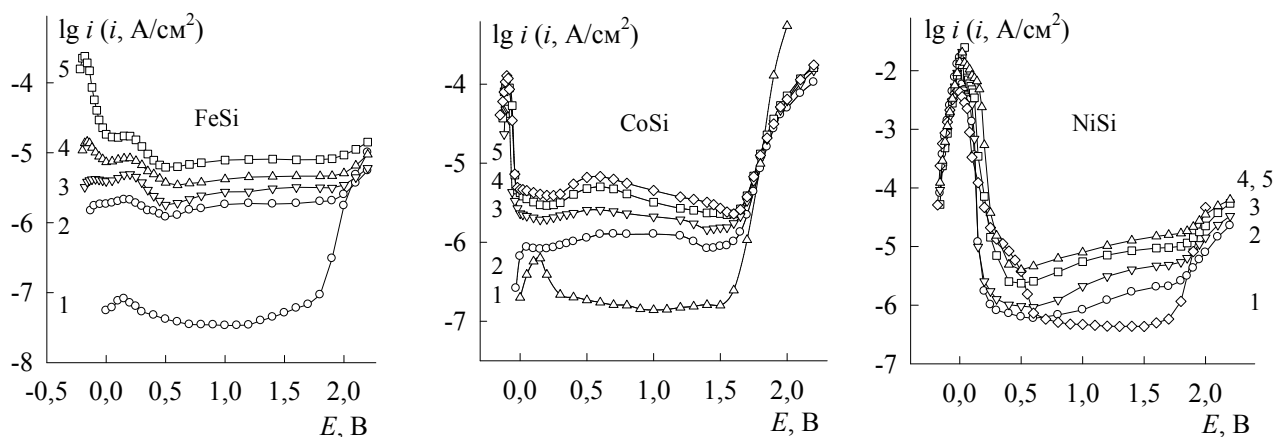


Рис.10. Анодные потенциостатические кривые в 0,5 М H_2SO_4 + NaF, М
1 – 0; 2 – 0,005; 3 – 0,01; 4 – 0,02; 5 – 0,05

В разделе 4.2 представлены результаты исследования импеданса NiSi.

Спектры импеданса NiSi при потенциалах активного растворения во фторидсодержащем электролите (раздел 4.2.1) имеют вид, как в бесфторидном электролите, и те же закономерности с изменением E . Введение NaF в раствор вызывает увеличение скорости растворения никеля и снижение скорости окисления кремния. Ингибирующее действие фторида на процесс окисления кремния, по-видимому, обусловлено образованием групп $\equiv Si-F$, которые вследствие конкурентной с гидроксогруппами адсорбции препятствуют протеканию первой стадии окисления кремния (реакция $Si \rightarrow SiOH_{ads}$). Взаимодействие групп $\equiv Si-F$ с частицами HF , HF_2^- или $(HF)_2$ (состав атакующих частиц зависит от концентрации фторида и pH приэлектродного слоя раствора) приводит к удалению этих групп с поверхности электрода, что объясняет повышение скорости окисления кремния с ростом концентрации NaF. Ускорение реакции ионизации Ni связано с ослаблением пассивирующего действия диоксида кремния вследствие его частичного растворения. О растворении SiO_2 также свидетельствуют данные микроскопических исследований и микрорентгеноспектрального анализа, в соответствии с которыми на поверхности силицида не обнаруживается рыхлой пленки диоксида кремния. Активное растворение NiSi сопровождается выделением водорода. Выделение водорода предположительно происходит в результате химических реакций кислородсодержащих соединений кремния (II), образующихся при стадийном окислении кремния до диоксида кремния, с H_2O и HF (главным образом, за счет реакции с HF : $Si(OH)_2 + 2HF = Si(OH)_2F_2 + H_2$).

При потенциалах переходной области (раздел 4.2.2) в интервале $E \sim (0,20 - 0,25)$ В в присутствии фторида отмечается глубокая пассивация NiSi. Вероятно, содержание в растворе HF , растворяющей, прежде всего, SiO_2 , создает условия

для формирования пленки NiO или пленки смешанного оксида NiO + SiO₂ с более высокими барьерными свойствами, чем в бесфторидном растворе.

В области пассивации (**раздел 4.2.3**) для описания поведения NiSi (спектр импеданса приведен на рис.12) использована ЭЭС, которая отражает присутствие на поверхности электрода двухслойной пассивирующей пленки, состоящей из внутреннего барьерного и внешнего пористого слоев (рис.13). В схеме на рис.13: R_s – сопротивление раствора, R_1 – сопротивление раствора в порах внешнего слоя, R_2 – сопротивление переноса заряда на границе барьерный слой/раствор, элементы CPE₁ и CPE₂ моделируют емкость внешнего слоя и двойнослойную емкость на границе барьерный слой/раствор соответственно, Z_d – импеданс Варбурга, описывающий перенос дефектов внутри барьерного слоя.

Основу пассивной пленки на NiSi предположительно составляет оксид NiO (с небольшим содержанием SiO₂). Рост пленки, по-видимому, происходит в результате движения кислородсодержащих (O²⁻, OH⁻) частиц. Коэффициент диффузии кислородных вакансий внутри барьерного слоя пленки равен $\sim 10^{-16}$ см²/с, слабо изменяется с E и увеличивается с ростом концентрации NaF. Толщина пористого слоя линейно увеличивается с E (постоянная роста равна 2,2 нм/В) и составляет (3,2 – 5,0) нм для растворов с разным содержанием NaF; пористость слоя невелика и слабо зависит от потенциала и состава раствора.

Во фторидсодержащем растворе в области перепассивации (**раздел 4.2.4**) на поверхности NiSi наблюдается слабое выделение кислорода; в бесфторидной среде выделение кислорода при этих E не отмечалось. Основным препятствием для выделения кислорода в растворе серной кислоты, по-видимому, является наличие на поверхности NiSi пленки диоксида кремния. Растворение SiO₂ в присутствии HF и образование преимущественно оксидов никеля делает возможным выделение кислорода.

В разделе 4.3 представлены результаты исследования импеданса FeSi.

При потенциалах первого анодного пика (**раздел 4.3.1**) в растворах с высоким содержанием фторида ($\sim 0,02 - 0,05$ М NaF) для описания поведения FeSi (спектры импеданса приведены на рис.14а,б) использована ЭЭС на рис.15а. В этой схеме: R_s – сопротивление раствора, сопротивление R_1 соответствует реакции окисления железа, сопротивления R_2 , R_3 , R_4 и емкости

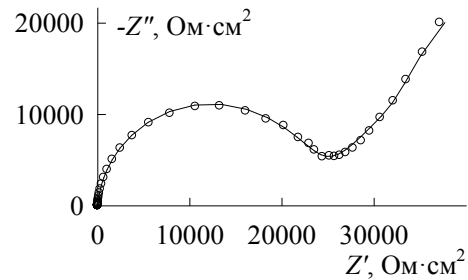


Рис.12. Экспериментальный (○) и рассчитанный по ЭЭС на рис.13 (—) спектры импеданса NiSi в 0,5 М H₂SO₄ + 0,02 М NaF при $E = 1,2$ В

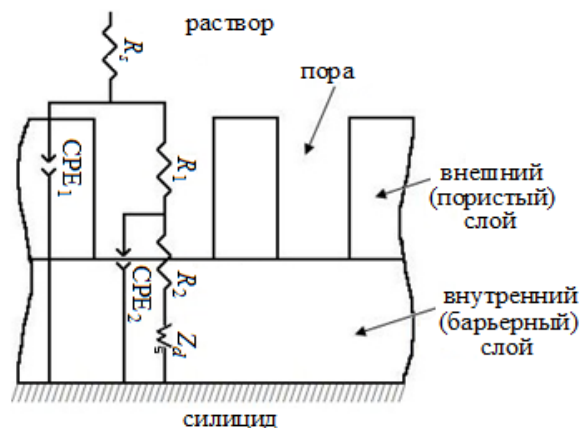


Рис.13. ЭЭС и схема сечения системы раствор/пленка/NiSi в 0,5 М H₂SO₄ + (0,005 – 0,05) М NaF в области пассивного состояния

C_2 , C_3 , C_4 отвечают процессу окисления кремния, включающего предположительно две электрохимические (реакции $\text{Si} \rightarrow \text{SiOH}_{\text{ads}}$ и $\text{SiOH}_{\text{ads}} \rightarrow \text{Si}(\text{OH})_2$) и одну химическую (реакция $\text{Si}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{SiO}_2$) стадии, элемент CPE_1 моделирует двойнослойную емкость. В растворах с невысоким содержанием фторида пассивирующее действие кислородсодержащих соединений кремния велико, и ионизация железа затруднена. Поведение FeSi в этих растворах, по-видимому, определяется образованием оксидов SiO и SiO₂. Для моделирования спектров импеданса (рис.14в) использована ЭЭС на рис.15б. В этой схеме: R_s – сопротивление раствора, элемент CPE_1 моделирует двойнослойную емкость, цепочки $R_1\text{CPE}_2$ и $R_2\text{CPE}_3$ описывают образование оксидов SiO и SiO₂.

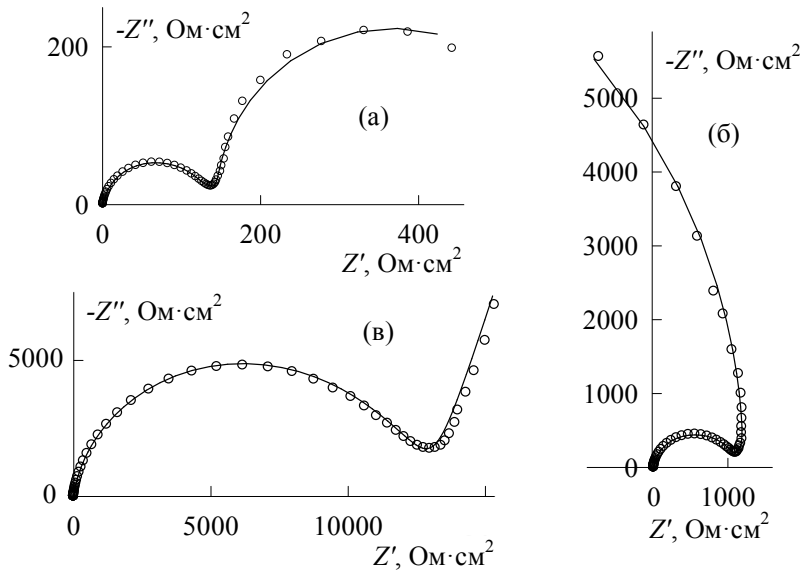


Рис.14. Экспериментальные (○) и рассчитанные по ЭЭС на рис.15 (—) спектры импеданса FeSi в 0,5 М H₂SO₄ + 0,05 М NaF (а, б) и в 0,5 М H₂SO₄ + 0,01 М NaF (в) при E , В: (а) – -0,20; (б) – -0,10; (в) – -0,06

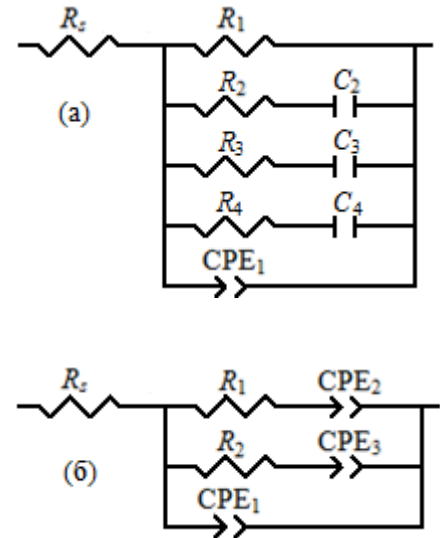


Рис.15. ЭЭС для FeSi в 0,5 М H₂SO₄ + (0,005 – 0,05) М NaF в области потенциалов первого анодного пика

Кинетика окисления FeSi во всех исследованных фторидсодержащих растворах определяется реакцией окисления кремния. Наблюдающееся при E активного растворения выделение водорода на FeSi предположительно происходит в результате химических реакций кислородсодержащих соединений кремния (II) с H₂O и HF (главным образом, за счет реакции с HF).

При потенциалах второго анодного процесса (**раздел 4.3.1**) повышение i с ростом E и последующая пассивация FeSi обусловлены окислением металла (при наличии на поверхности кислородсодержащих соединений кремния).

В области пассивации (**раздел 4.3.2**) для описания поведения FeSi (спектр импеданса приведен на рис.16) использована ЭЭС, которая отражает присутствие на поверхности электрода двухслойной пассивирующей пленки, состоящей из внутреннего барьерного и внешнего пористого слоев (рис.17). В схеме на рис.17 элементы R_s , R_1 , R_2 , CPE_1 и CPE_2 имеют тот же физический смысл, что и в схеме на рис.13, элемент CPE_3 моделирует емкость формирующегося слоя оксидной пленки (образование оксидов Fe₂O₃ и SiO₂).

Основу пассивной пленки на FeSi, по-видимому, составляет оксид Fe₂O₃ (с небольшим содержанием SiO₂). Рост пленки протекает с контролем диффузией

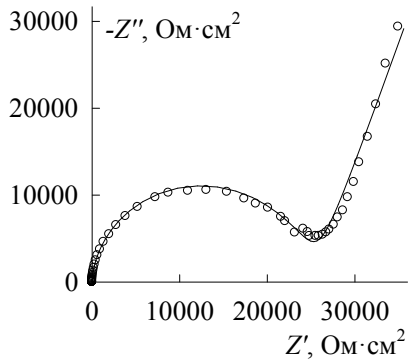


Рис.16. Экспериментальный (○) и рассчитанный по ЭЭС на рис.17 (—) спектры импеданса FeSi в 0,5 М H₂SO₄ + 0,05 М NaF при E = 1,2 В

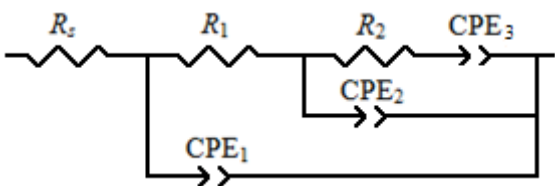


Рис.17. ЭЭС для FeSi в 0,5 М H₂SO₄ + (0,005 – 0,05) М NaF в области пассивного состояния

и встраиванием ионов в кристаллическую решетку оксида у границы силицид/оксид. Толщина пористого слоя пленки линейно увеличивается с E (постоянная роста равна 0,62 нм/В) и составляет $\sim(1,9 - 2,6)$ нм для растворов с разным содержанием NaF. Пористость слоя невелика и слабо зависит от потенциала и состава раствора.

В области перепассивации (раздел 4.3.3) на поверхности FeSi наблюдается слабое выделение кислорода.

В разделе 4.4 представлены результаты исследования импеданса моносилицида кобальта. При потенциалах первого анодного пика (раздел 4.4.1.1) закономерности поведения CoSi с потенциалом и концентрацией NaF те же, что и в случае FeSi. Однако активация анодного растворения CoSi требует менее высокой концентрации фторида, а выделение водорода на этом силициде протекает более интенсивно.

При потенциалах от 0 до 0,3 В (раздел 4.4.1.2) для описания спектров импеданса CoSi (рис.18) использована ЭЭС, отражающая присутствие на поверхности электрода оксидной пленки (предположительно SiO₂), через которую осуществляется диффузия атомов кобальта к границе оксид/раствор, где происходит их ионизация (рис.19). В схеме на рис.19: R_s – сопротивление раствора, R_{ox} – сопротивление ионного транспорта через оксидную пленку, R_1 – сопротивление переноса заряда на границе оксид/раствор, CPE_{ox} описывает емкость оксидной пленки, CPE_1 моделирует двойнослойную емкость на границе оксид/раствор, Z_d – импеданс диффузии атомов кобальта через пленку к границе оксид/раствор. Толщина пленки диоксида кремния на CoSi линейно повышается с увеличением E (постоянная роста равна 1,85 нм/В) и при содержании в растворе NaF оказывается больше, чем в бесфторидном растворе. Однако удельное сопротивление материала пленки в присутствии фторида значительно меньше ($\rho \sim 10^{11}$ Ом·см) и снижается с ростом концентрации NaF, что связано с повышением гидратации и дефектности оксидной пленки.

При потенциалах второго анодного пика $\sim(0,4 - 0,6)$ В (раздел 4.4.1.3)

и встраиванием ионов в кристаллическую решетку оксида у границы силицид/оксид. Толщина пористого слоя пленки линейно увеличивается с E (постоянная роста равна 0,62 нм/В) и составляет $\sim(1,9 - 2,6)$ нм для растворов с разным содержанием NaF. Пористость слоя невелика и слабо зависит от потенциала и состава раствора.

В области перепассивации (раздел 4.3.3) на поверхности FeSi наблюдается слабое выделение кислорода.

В разделе 4.4 представлены результаты исследования импеданса моносилицида кобальта. При потенциалах первого анодного пика (раздел 4.4.1.1) закономерности поведения CoSi с потенциалом и концентрацией NaF те же, что и в случае FeSi. Однако активация анодного растворения CoSi требует менее высокой концентрации фторида, а выделение водорода на этом силициде протекает более интенсивно.

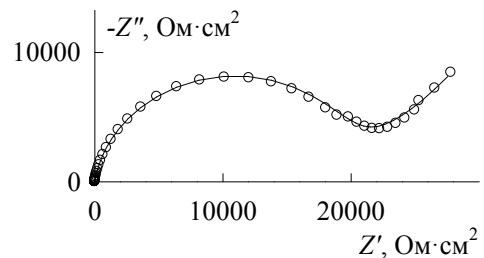


Рис.18. Экспериментальный (○) и рассчитанный по ЭЭС на рис.19 (—) спектры импеданса CoSi в 0,5 М H₂SO₄ + 0,05 М NaF при E = 0,2 В

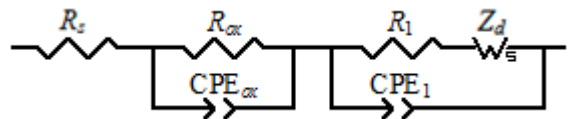


Рис.19. ЭЭС для CoSi в 0,5 М H₂SO₄ + (0,005 – 0,05) М NaF при E от 0 до 0,3 В

повышение i с ростом E и последующая пассивация CoSi обусловлены окислением металла (наряду с окислением кремния). В области пассивации (при E от 0,6 до 1,2 В) закономерности поведения CoSi с E и концентрацией NaF те же, что и в случае FeSi. Основу пленки на CoSi предположительно составляет оксид CoO (с небольшим содержанием SiO₂).

В области перепассивации (**раздел 4.4.2**) на поверхности CoSi наблюдается выделение кислорода.

Микроскопическое исследование поверхности FeSi, CoSi и NiSi до и после электрохимических испытаний (**раздел 4.5**) показывает, что анодное травление силицидов в растворе серной кислоты в области пассивации оказывает слабое влияние на морфологию их поверхности. В то же время травление силицидов во фторидсодержащем растворе приводит к значительному развитию электродной поверхности. Последнее подтверждает высокую агрессивность фторидов по отношению к силицидам.

ВЫВОДЫ

1. Активное анодное растворение NiSi в растворе серной кислоты связано с реакциями ионизации никеля до Ni²⁺ и окисления кремния до SiO₂. При содержании в растворе NaF процесс окисления кремния протекает с участием HF; присутствие на поверхности электрода кремниево-фторидных комплексов замедляет данный процесс. Кинетика суммарной анодной реакции окисления NiSi в бесфторидном и фторидсодержащем растворах определяется реакцией окисления никеля.

2. Активно-пассивный переход NiSi связан с процессами окисления кремния до SiO₂ (никель подвергается растворению) при потенциалах до $E \approx 0,2$ В и окисления кремния и никеля (образуется смешанный оксид NiO + SiO₂) при $E > 0,2$ В. Введение в раствор NaF приводит к активации растворения NiSi при потенциалах до $E \approx 0,2$ В и к более глубокой пассивации при $E > 0,2$ В (на поверхности электрода формируется пленка NiO или пленка смешанного оксида NiO + SiO₂ с более высокими барьерными свойствами, чем в растворе серной кислоты).

3. Анодное поведение FeSi, CoSi и NiSi в области пассивного и транспассивного состояний в растворе серной кислоты определяется поверхностной химически стойкой в кислых средах оксидной пленкой. Основу пленки составляет SiO₂ с небольшим содержанием оксидов металлов. Толщина, удельное сопротивление, импеданс и однородность пленок имеют максимальные значения примерно в середине пассивной области. Перепассивация FeSi, CoSi и NiSi сопровождается частичным разрушением пленки, возрастанием дефектности, ослаблением ее изоляционных свойств.

4. Влияние фторида натрия, вызывающего активацию анодного растворения FeSi, CoSi и NiSi в растворе серной кислоты, связано с ослаблением пассивирующего действия кислородсодержащих соединений кремния и оксидов металлов. Активное анодное растворение FeSi и CoSi во фторидсодержащем электролите обусловлено процессами ионизации металла и окисления кремния; реакция окисления кремния включает электрохимические и химическую

стадии, сопровождается выделением водорода. Кинетика окисления FeSi и CoSi определяется реакцией окисления кремния.

5. Пассивные пленки на FeSi, CoSi и NiSi во фторидсодержащем растворе имеют двухслойное строение (внутренний барьерный и внешний пористый слои). Основу пассивных пленок составляют оксиды металлов с небольшим содержанием диоксида кремния. Рост пленки на NiSi протекает с диффузионным контролем; на FeSi и CoSi – с контролем диффузией и встраиванием ионов в кристаллическую решетку оксида у границы силицид/оксид. Пористость внешнего слоя на силицидах невелика и слабо зависит от потенциала и состава раствора.

6. Основным препятствием для выделения кислорода на силицидах в растворе серной кислоты является наличие на их поверхности пленки диоксида кремния. Растворение диоксида кремния при содержании в растворе NaF и образование на поверхности электродов преимущественно оксидов металлов делает возможным выделение кислорода.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНО В ПУБЛИКАЦИЯХ:

1. *Пантелеева В.В.* Импеданс NiSi-электрода в растворе серной кислоты в области пассивного и транспассивного состояния / *В.В. Пантелеева, А.Б. Шеин, В.И. Кичигин* // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2014. – Т.50. – № 6. – С. 665-672.

2. *Пантелеева В.В.* Рост анодных оксидных пленок на моносилицидах металлов триады железа в сернокислом электролите / *В.В. Пантелеева, А.Б. Шеин* // Электрохимия. – 2014. – Т.50. – № 11. – С. 1152-1159.

3. *Пантелеева В.В.* Импеданс NiSi-электрода в растворе серной кислоты в области активно-пассивного перехода / *В.В. Пантелеева, А.Б. Шеин, В.И. Кичигин* // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2014. – Т.50. – № 4. – С. 374-380.

4. *Пантелеева В.В.* Активное анодное растворение моносилицида никеля в сернокислом электролите, содержащем фторид натрия / *В.В. Пантелеева, А.Б. Шеин, О.Ю. Каменщиков* // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2014. – Т.16. – № 2. – С. 189-195.

5. *Пантелеева В.В.* Импеданс анодных процессов на FeSi-электроде в растворе серной кислоты / *В.В. Пантелеева, А.Б. Шеин* // Известия ВУЗов. – Химия и химическая технология. – 2013. – Т.56. – № 10. – С. 48-52.

6. *Пантелеева В.В.* Импеданс NiSi-электрода в серной кислоте в области активного анодного растворения / *В.В. Пантелеева, А.Б. Шеин, В.И. Кичигин* // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2013. – Т.49. – № 5. – С. 533-539.

7. *Пантелеева В.В.* Анодное растворение моносилицида железа в сернокислом электролите, содержащем фторид натрия / *В.В. Пантелеева, А.Б. Шеин* // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. – 2013. – Т.18. – № 5. – С. 2237-2240.

8. *Пантелеева В.В.* Импеданс CoSi-электрода в растворе серной кислоты / *В.В. Пантелеева, А.Б. Шеин* // Известия ВУЗов. Химия и химическая

технология. – 2012. – Т.55. – № 7. – С. 35-39.

9. *Пантелеева В.В.* Импеданс анодных процессов на CoSi-электроде в растворе серной кислоты / *В.В. Пантелеева, А.Б. Шеин* // Вестник Пермского университета. Химия. – 2011. – Вып.3(3). – С. 15-25.

10. *Пантелеева В.В.* Анодное растворение моносилицида кобальта в сернокислом электролите, содержащем фторид натрия / *В.В. Пантелеева, А.Б. Шеин* // Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии: тез. докл. VI Междунар. науч. конф. – Плес, 2014. – С. 151.

11. Shein A.B. Impedance of NiSi-electrode in sulphuric acid solution / A.B. Shein, V.I. Kichigin, *V.V. Panteleeva* // XII International conference on crystal chemistry of intermetallic compounds. Collected abstracts. – Lviv, 2013. – P. 140.

12. *Пантелеева В.В.* Электрохимическая импедансная спектроскопия катодных и анодных процессов на NiSi-электроде в водном растворе 0,5 М H₂SO₄ / *В.В. Пантелеева, А.Б. Шеин, В.И. Кичигин* // Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах: материалы VI Всерос. конф. – Воронеж, 2012. – С. 97-98.

13. Шеин А.Б. Электрохимический импеданс силицидов металлов триады железа / *А.Б. Шеин, В.И. Кичигин, В.В. Пантелеева* // Химия твердого тела и функциональные материалы – 2012: тез. докл. Всерос. конф. – Екатеринбург, 2012. – С. 211.

14. Шеин А.Б. Исследование процессов пассивации силицидов кобальта и никеля в кислых растворах / *А.Б. Шеин, В.И. Кичигин, В.В. Пантелеева* // Фундаментальные аспекты коррозионного материаловедения и защиты металлов от коррозии: тез. докл. Междунар. конф. памяти Г.В. Акимова. – Москва, 2011. – С. 79.

15. Шеин А.Б. Исследование процессов анодного растворения и пассивации силицидов кобальта и никеля в кислых растворах / *А.Б. Шеин, В.И. Кичигин, В.В. Пантелеева* // Химия и химическое образование: сб. науч. трудов V Междунар. симп. – Владивосток, 2011. – С. 132-133.

16. Shein A.B. Impedance of anodic processes on some iron group metal silicides in sulphuric acid solutions / A.B. Shein, V.I. Kichigin, *V.V. Panteleeva* // 9th International Frumkin Symposium: Electrochemical Technologies and Materials for 21th century abstracts. – Москва, 2010. – С. 186.