

УДК 541.138.2

АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ МОНОСИЛИЦИДА ЖЕЛЕЗА В СЕРНОКИСЛОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ, СОДЕРЖАЩЕМ ФТОРИД НАТРИЯ

© В.В. Пантелеева, А.Б. Шенин

Ключевые слова: силицид железа; кислый электролит; фторид натрия; импеданс.

Изучено анодное растворение FeSi-электрода в сернокислом электролите, содержащем переменное количество NaF. На основе поляризационных и импедансных измерений раскрыты механизмы электродных процессов, проведена аппроксимация теоретических представлений с экспериментальными данными. Рассчитан порядок реакции растворения FeSi по NaF, предложена схема взаимодействия пленки диоксида кремния на поверхности FeSi-электрода с HF.

ВВЕДЕНИЕ

Силициды переходных металлов имеют высокое химическое сопротивление в кислых бесфторидных средах вследствие образования на их поверхности барьерной пленки, преимущественно состоящей из SiO₂ [1–3]. В растворах, содержащих плавиковую кислоту или ее соли, влияние пассивационных явлений кремния устраняется [3–4]: диоксид кремния, взаимодействуя с F⁻-ионами или HF, образует растворимые фторосиликаты или сильную кремнефтористоводородную кислоту [5]. Подобное явление оказывается крайне нежелательным в случаях, когда от силицидов помимо их полифункциональности требуется высокая стойкость к действию агрессивной среды.

Предметом настоящего исследования является изучение концентрационного влияния фтороводородной кислоты на кинетику и механизм анодного окисления моносилицида железа в сернокислом электролите методом импедансной спектроскопии. Ранее для исследования силицидов железа в кислых средах, содержащих переменное количество NaF, были использованы методы квазистационарной и циклической вольтамперометрии, электронной микроскопии [3].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электрохимический импеданс FeSi изучен в растворах 0,5 М H₂SO₄ + (0,005 – 0,05) М NaF при комнатной температуре (~25 °С) в условиях естественной аэрации.

Используемый для измерений силицид железа был получен методом Чохральского из кремния КПЗ-1 (99,99 мас. % Si) и карбонильного железа марки В-2 (99,98 мас. % Fe).

Перед проведением измерений рабочую поверхность электрода последовательно шлифовали абразивными бумагами марки Р1000 и Р2000, обезжиривали этиловым спиртом, споласкивали рабочим раствором. Для приготовления рабочего раствора использовали бидистиллят, H₂SO₄ марки «х.ч.» и NaF марки «ч.д.а».

Измерения проводили в электрохимической ячейке ЯСЭ-2 с разделенными пористой стеклянной диафрагмой катодным и анодным отделениями.

После погружения в раствор электрод выдерживали при потенциале разомкнутой цепи до установления стационарного значения потенциала. Затем следовали потенциостатическая поляризация электрода и измерение импеданса. Диапазон используемых в импедансных измерениях частот f – от 20 кГц до (0,01–0,002) Гц. Амплитуда переменного сигнала 5 и 10 мВ.

Потенциалы электрода E , для которых описываются результаты, охватывают область от –0,24 до 2,20 В (здесь и далее потенциалы указаны относительно нормального водородного электрода).

Измерения проводили с помощью прибора Solartron 1280С (Solartron Analytical). При измерениях и обработке данных использовали программы CorrWare2, ZPlot2 и ZView2 (Scribner Associates, Inc.).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анодные потенциостатические кривые FeSi-электрода в растворах 0,5 М H₂SO₄ + (0–0,05) М NaF представлены на рис. 1.

Анодные кривые FeSi-электрода в растворе 0,5 М H₂SO₄, содержащем различные концентрации NaF, характеризуются наличием двух пиков активного растворения, связанных, вероятно, с ионизацией Fe из подрешетки в силициде. Потенциал коррозии (табл. 1) и потенциал, которым характеризуется первый пик активного растворения, с увеличением концентрации NaF смещаются в катодную область, в то время как потенциал второго анодного пика практически совпадает с потенциалом пассивации на анодной кривой FeSi в растворе чистой серной кислоты и с варьированием концентрации NaF изменяется слабо. Плотность тока второго анодного пика монотонно возрастает с увеличением содержания в растворе HF, рост плотности тока первого пика с концентрацией NaF происходит значительно быстрее. Таким образом, можно предположить, что пассивация FeSi-электрода на первом участке активно-пассивного перехода связана с окислением кремния, а при более высоких потенциалах пассивация силицида железа происходит за счет окисления металлической составляющей сплава. С потенциала $E = 0,60$ В на анодных кривых начинается область

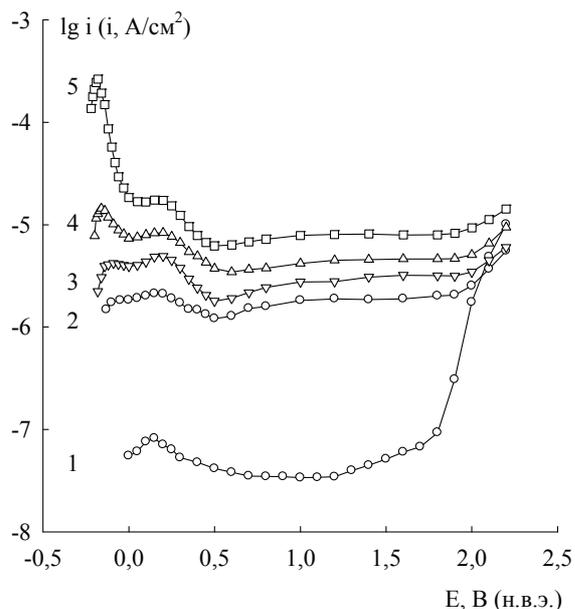


Рис. 1. Анодные потенциостатические кривые FeSi в 0,5 М H₂SO₄ + NaF, М: 1 – 0; 2 – 0,005; 3 – 0,01; 4 – 0,02; 5 – 0,05

Таблица 1

Потенциал коррозии FeSi
в 0,5 М H₂SO₄ + (0 – 0,05) М NaF

C(NaF), М	0	0,005	0,01	0,02	0,05
E _{корр.} , В	0	-0,16	-0,20	-0,22	-0,24

слабой зависимости плотности тока от E электрода. В транспассивной области плотность тока медленно возрастает с E и в присутствии NaF оказывается несколько ниже, чем в растворе чистой серной кислоты.

Спектры импеданса FeSi-электрода в растворах 0,5 М H₂SO₄ + (0,005–0,01) М NaF при E до 0,20 В состоят из растянутой вдоль действительной составляющей импеданса полуокружности емкостного типа в области высоких частот и низкочастотной наклонной прямой. При выходе из рассматриваемой области потенциалов наблюдается заметное отклонение высокочастотной емкостной дуги от полуокружности (на рис. 2А показаны спектры импеданса FeSi в 0,5 М H₂SO₄ + 0,01 М NaF). Согласно [6], подобные спектры импеданса соответствуют пассивному состоянию электрода, т. е. силицид железа при малом содержании HF в электролите находится в пассивном состоянии уже при потенциале коррозии.

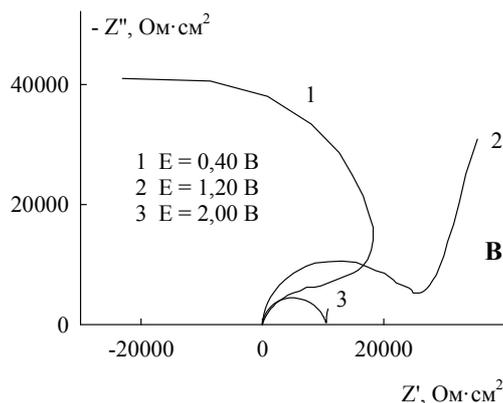
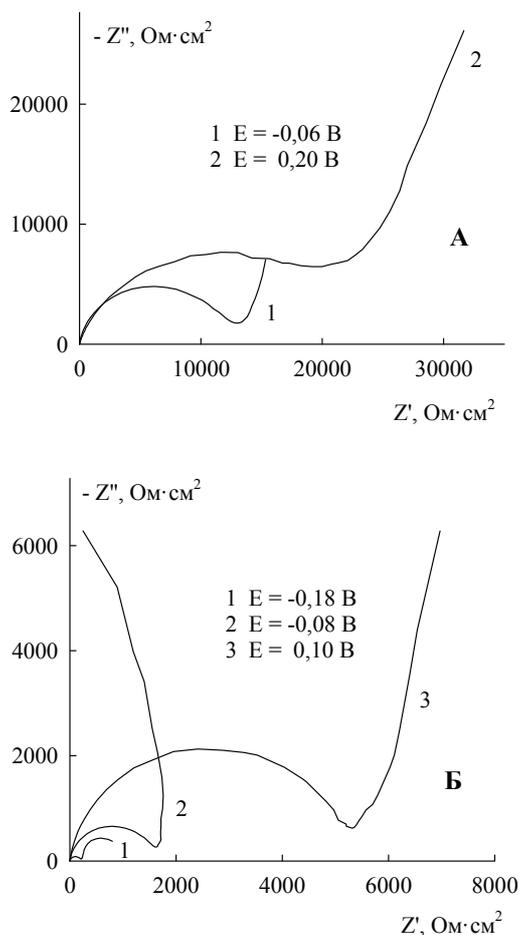


Рис. 2. Спектры импеданса FeSi в 0,5 М H₂SO₄ + NaF, М: А – 0,01; Б, В – 0,05

Во фторидной среде (в присутствии F^- -ионов или HF) пассивация силицидов не может быть обусловлена формированием на их поверхности барьерной пленки SiO_2 (что является характерным для силицидов в кислых бесфторидных средах [3]) вследствие ее химического растворения в HF по реакции: $SiO_2 + 4HF = SiF_4 + 2H_2O$ [5]. Однако полное растворение поверхностной пленки диоксида кремния в присутствии (0,005 – 0,01) М NaF кажется маловероятным. При этом следует учесть, что присутствие в растворе NaF не сводится только к химическому растворению SiO_2 , возможно также образование поверхностных соединений HF с диоксидом кремния. Кроме того, часть общего количества электричества, обуславливающего наблюдаемую плотность тока при данном E , расходуется на окисление кремния до диоксида кремния в соответствии с потенциалом электрода.

Для моделирования поведения FeSi-электрода в рассматриваемой области потенциалов использована эквивалентная электрическая схема, описывающая образование на поверхности электрода пленки нерастворимых продуктов анодного окисления силицида (рис. 3А). В данной схеме: сопротивление R_s характеризует сопротивление раствора, элемент CPE₁ моделирует емкость двойного электрического слоя, цепочки R_2 -CPE₂ и R_3 -CPE₃ описывают образование нерастворимых продуктов на поверхности электрода.

В растворах 0,5 М H_2SO_4 + (0,02–0,05) М NaF при E первой ветви активного растворения спектры импеданса моносилицида железа состоят из двух хорошо разделенных полуокружностей емкостного типа (на рис. 2Б показаны спектры импеданса FeSi в 0,5 М H_2SO_4 + 0,05 М NaF). Появление двух полуокружностей на комплексной Z -плоскости говорит о том, что процесс, протекающий на поверхности электрода FeSi в рассматриваемой среде, состоит не менее чем из двух последовательных стадий, обусловленных адсорбцией образующегося промежуточного соединения на поверхности образца. Для описания поведения FeSi-электрода в растворах 0,5 М H_2SO_4 + (0,02–0,05) М NaF в данной области потенциалов рассмотрена эквивалентная схема, представленная на рис. 3Б. Схема отражает протекание на поверхности электрода с участием металлической компоненты сплава последовательной двухстадийной реакции, приводящей к образованию адсорбированного интермедиата (цепочка R_2 -C₂).

В растворах 0,5 М H_2SO_4 + 0,02 М NaF при E от –0,14 до 0,20 В вид спектров импеданса и характер их изменения с потенциалом качественно не отличаются

от поведения силицида в растворе с меньшим содержанием NaF. В растворе 0,5 М H_2SO_4 + 0,05 М NaF в области потенциалов от –0,16 до –0,05 В годографы импеданса имеют емкостную дугу, заходящую в область отрицательных значений Z' (рис. 2Б).

В области потенциалов от 0,25 до 0,60 В (на втором участке активно-пассивного перехода) поведение FeSi-электрода в растворах 0,5 М H_2SO_4 + (0,005–0,05) М NaF описывается годографами импеданса, имеющими емкостную дугу в области отрицательных значений действительной составляющей импеданса (на рис. 2В показаны спектры импеданса FeSi в 0,5 М H_2SO_4 + 0,05 М NaF). Согласно [7], подобный вид спектров импеданса является характерным для пассивирующихся электродов при потенциалах, находящихся на нисходящей ветви поляризационной кривой, для которых $di/dE < 0$. Процесс описывается схемой, приведенной на рис. 3Б, при этом $R_2 < 0$.

При потенциалах от 0,80 до 1,80 В, соответствующих области пассивного состояния электрода, годографы импеданса представляют собой сочетание полуокружности емкостного типа в области высоких частот и низкочастотной наклонной прямой (рис. 2В). Наклон прямой слабо зависит от потенциала, однако при выходе из области пассивации он существенно возрастает. Для интерпретации экспериментальных данных в рассматриваемой области потенциалов использована схема рис. 3А, согласно которой электродный импеданс в данном случае складывается из сопротивления адсорбционных слоев нерастворимых продуктов анодного окисления FeSi, которыми, вероятно, являются оксиды Fe (II) и Fe (III).

Результаты поляризационных измерений показали, что порядок реакции растворения FeSi по NaF в области пассивного состояния составляет ~1 (табл. 2).

Значительный рост плотности анодного тока в области пассивного состояния FeSi-электрода в присутствии HF по сравнению с раствором чистой серной кислоты может быть обусловлен растворением пассивирующей пленки диоксида кремния. При этом увеличение концентрации NaF в растворе сопровождается одновременным уменьшением вклада сопротивления пленки диоксида кремния в полный импеданс системы и повышением вклада пассивирующего действия оксидов железа.

Известно, что образующиеся при анодном окислении оксидные пленки являются аморфными, нестехиометрическими и существенно гидратированными. Еще более несовершенной оказывается граница раздела оксид/электролит, содержащая на поверхности т. н. «оборванные», ненасыщенные связи [8], взаимодействие которых с ионами H^+ и OH^- , образующимися при диссоциативной адсорбции воды, приводит к гидроксигированию поверхности оксидной пленки. В случае диоксида кремния такими поверхностными группами будут группы Si-OH, взаимодействие HF с которыми и обуславливает первый порядок реакции по F^- -ионам.

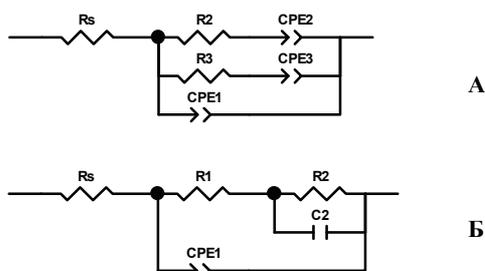


Рис. 3. Эквивалентные электрические схемы для FeSi в 0,5 М H_2SO_4 + (0,005–0,05) М NaF в области анодных потенциалов

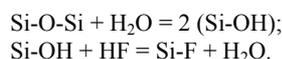
Таблица 2

Порядок реакции растворения FeSi по NaF

E , В	0,30	1,20
$d\lg i/d\lg C_{NaF}$	0,84	0,67

Несмотря на то, что в действительности возможно замыкание разорванных связей с образованием мостиков Si-O-Si [8], энергия разрыва поверхностных силиконовых мостиков Si-O-Si при соприкосновении с водой невелика и составляет всего 20 кДж/моль [9].

Таким образом, для механизма растворения пленки диоксида кремния на поверхности FeSi-электрода в присутствии HF можно предложить следующую схему:



В транспассивной области (от 1,90 до 2,20 В) происходит постепенное вырождение наклонной прямой вплоть до ее исчезновения (рис. 2В), что, по-видимому, связано с переходом оксидов Fe в растворимую форму.

ВЫВОДЫ

1. Выполнено исследование анодного поведения FeSi-электрода в растворах 0,5 М H₂SO₄ + (0,005–0,05) М NaF. Показано, что с увеличением в растворе концентрации NaF пассивирующее влияние кремния, связанное с формированием на поверхности FeSi-электрода барьерной пленки диоксида кремния, постепенно устраняется, чем обусловлены высокие значения плотности тока в анодной области и сдвиг потенциала коррозии в катодную область.

2. Установлено, что порядок реакции растворения FeSi по NaF в области пассивного состояния равен ~1. Для объяснения растворения пленки SiO₂ на поверхности FeSi-электрода в присутствии NaF предложен механизм замещения фтороводородной кислотой поверхностных гидроксильных групп, входящих в состав Si-OH.

3. Вид спектров импеданса FeSi-электрода в растворах 0,5 М H₂SO₄ + (0,005–0,05) М NaF указывает на заметную роль поверхностных пассивационных процессов даже в присутствии NaF. Только в присутствии

(0,02–0,05) М NaF при *E* первой области активного анодного растворения отмечается ионизация металлической составляющей сплава.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Пантелеева В.В., Шейн А.Б.* Импеданс CoSi-электрода в растворе серной кислоты // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. № 7. С. 35–40.
2. *Кичигин В.И., Шейн А.Б.* Электрохимическая импедансная спектроскопия анодных процессов на дисилициде кобальта в растворах серной кислоты // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 2. С. 218–224.
3. *Шейн А.Б.* Электрохимия силицидов и германидов переходных металлов. Пермь: Перм. гос. ун-т, 2009. 269 с.
4. *Батенков В.А.* Электрохимия полупроводников: учеб. пособие. 2-е изд., дополн. Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2002. 162 с.
5. *Ремь Г.* Курс неорганической химии. М.: Мир, 1972. Т. 1. 824 с.
6. *Keddam M., Lizee J.-F., Pallotta C., Takenouti H.* Electrochemical behavior of passive iron in acid medium. I. Impedance approach // J. Electrochem. Soc. 1984. V. 131. № 9. P. 2016–2024.
7. *Новосельский И.М.* К кинетической теории пассивации анодно растворяющихся металлов. X. Импедансметрия. Фарадеевская проводимость и приближенные эквивалентные схемы замещения // Электрохимия. 1973. Т. 9. № 3. С. 334–340.
8. *Одынец Л.Л., Орлов В.М.* Анодные оксидные пленки. Л.: Наука, 1990. 200 с.
9. *Киселев В.Ф.* Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках. М.: Наука, 1970. 399 с.

Поступила в редакцию 15 мая 2013 г.

Panteleyeva V.V., Shein A.B. ANODIC DISSOLUTION OF IRON SILICIDE IN SULFURIC ACID SOLUTION, CONTAINING SODIUM FLUORIDE

Anodic dissolution of FeSi-electrode in sulfuric acid solution, containing different concentrations of NaF, is investigated. With the help of polarization and impedance measurements the mechanisms of electrode processes are estimated and approximation of theoretical views with experimental data is done. Reaction order of FeSi dissolution was calculated and the mechanism of SiO₂ interaction with HF on FeSi surface is suggested.

Key words: iron silicide; acidic electrolyte; sodium fluoride; impedance.

УДК 620.197.5

МЕТОД ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ АНОДНЫХ ЗАЕМЛИТЕЛЕЙ В СИСТЕМЕ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ

© А.В. Попов, В.А. Желобецкий, В.М. Рудой, Н.И. Останин, О.А. Неволина

Ключевые слова: электрохимическая защита; стальные анодные заземлители; анодное растворение; влияние переменного тока; активация поверхности.

В натуральных и лабораторных условиях изучена возможность активации анодов системы катодной защиты с помощью переменного тока. Определена зависимость эффективности активации анода от длительности воздействия переменного тока. Экспериментально опробованы схемы одновременной и раздельной подачи защитного постоянного тока и активирующего переменного тока.

Эффективность работы системы электрохимзащиты (ЭХЗ) подземных сооружений и продуктопроводов в т. ч. зависит от токоотдачи анодного заземления (АЗ) [1]. Большая часть действующих анодов установок катодной защиты (УКЗ) единой газотранспортной сис-

темы изготовлена из бывших в употреблении стальных изделий (труб, рельсов, балок и т. п.) [2]. В ходе эксплуатации УКЗ со временем повышается расход электроэнергии из-за увеличения сопротивления растекания тока АЗ, это связано, в первую очередь, с пассива-