

ТЕРМОДИНАМИКА ХИМИЧЕСКОЙ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Mn-Si

П. А. Николайчук, Т.И. Шаляпина, А.Г. Тюрин, Т.В. Мосунова

Проведён термодинамический анализ химических и фазовых равновесий в системе Mn-Si. Построены фазовая диаграмма Mn-Si-O и диаграмма потенциал - рН системы Mn-Si-H₂O при 25 °С. С точки зрения термодинамики проанализированы процессы низкотемпературного окисления марганец-кремниевых сплавов на воздухе и в водных средах.

Ключевые слова: силициды марганца, низкотемпературное окисление, химическая устойчивость, коррозионно-электрохимическое поведение, диаграммы потенциал —рН, электрохимическая устойчивость.

Введение

Марганец в сплаве с кремнием используется в производстве рельсовой и конструкционной стали, им легируют сплавы на основе алюминия, магния и меди. Силикомарганец - ферросплав, основные компоненты которого железо, кремний и марганец, используется при выплавке стали как раскислитель и легирующая присадка [1].

Известно [2], что сплавы кремния с переходными металлами, в том числе и с марганцем, обладают необычным комплексом магнитных, электрических, механических свойств, а также высоким химическим сопротивлением и поэтому являются перспективными электродными материалами. Однако указанные свойства сильно различаются в зависимости от природы металлического компонента и его содержания в сплаве. Имеющиеся экспериментальные данные об электрохимическом поведении силицидов марганца [3] не охватывают весь возможный ряд силицидов и все возможные среды. Поэтому анализ коррозионно-электрохимического поведения сплавов марганца с кремнием различного состава представляет безусловный интерес. Кроме того, понимание термодинамических аспектов электрохимической устойчивости системы Mn-Si важно для дальнейшего изучения более сложных систем, например, системы Fe-Mn-Si.

Цель данного исследования - с точки зрения термодинамики рассмотреть вопрос электрохимической стойкости марганец-кремниевых сплавов в водных средах различного состава. В ходе решения этой задачи необходимо сначала разобраться с химическими и фазовыми равновесиями в системе Mn-Si и с механизмом окисления марганец-кремниевых сплавов кислородом воздуха.

Химические и фазовые равновесия в системе Mn-Si

Из анализа фазовой диаграммы состояния системы Mn-Si [4] следует, что при температуре 25 °С в системе существует семь интерметаллических фаз: Mn₁₁Si₁₉, MnSi, Mn₅Si₃, Mn₅Si₂, Mn₃Si и две фазы переменного состава - ν (Mn₉Si₂) и R(Mn₆Si). Кроме того, возможно образование твёрдого раствора кремния в α -марганце с кубической решёткой (α -фаза). Область нестехиометрии р-фазы очень мала, поэтому при термодинамическом моделировании она будет считаться чистым силицидом Mn₉Si₂. По данным [5], R-фаза в точке, соответствующей равновесию с α -фазой, имеет состав Mn_{0,85}Si_{0,15}.

В литературе [5-9] имеется множество справочных данных об энергиях Гиббса образования силицидов марганца (табл. 1). Эти данные часто противоречивы, а для некоторых соединений они и вовсе отсутствуют. Поэтому появляется необходимость в проведении термодинамической оценки недостающих величин. Такая оценка была проведена с использованием формул Миедемы [8] и Истмена [10], а также с помощью метода Горичева [11]. При этом интерполяционная формула Лагранжа, используемая в этом методе, была модифицирована авторами таким образом, чтобы в качестве исходных данных в ней можно было использовать энергии Гиббса образования нескольких (а не только двух, как в оригинале) соединений. Модифицированный вариант расчётной формулы выглядит следующим образом:

$$\Delta_f G_{298}^{\circ} (M_{a_x} A_{b_x}) = b_x \sum_{i=1}^n \left(\frac{\Delta_f G_{298}^{\circ} (M_{a_i} A_{b_i})}{b_i} \cdot \prod_{j \neq i} \frac{a_j (a_j b_x - a_x b_j)}{a_x (a_j b_i - a_i b_j)} \right). \quad (1)$$

Здесь n – количество энергий Гиббса образования бинарных соединений, принимаемых в качестве достоверных исходных данных; $M_{a_i} A_{b_i}$ – формулы этих соединений (M – металл, A – атом более электроотрицательного элемента, a_i и b_i – индексы при атомах M и A в соединении, соответственно); $M_{a_x} A_{b_x}$ – формула соединения, энергию Гиббса образования которого нужно оценить, a_x и b_x – индексы при атомах M и A в нём.

В качестве исходных данных для расчётов по формуле (1) были выбраны энергии Гиббса образования силицидов $Mn_{11}Si_{19}$, $MnSi$, Mn_5Si_3 и Mn_3Si из [7], как наиболее достоверные, по мнению авторов.

Таблица 1

Стандартные энергии Гиббса образования соединений из элементов

Стандартные энергии Гиббса образования соединений ($\Delta_f G_{298}^{\circ}$), Дж/моль									Источ- ник
$Mn_{11}Si_{19}$	$MnSi$	Mn_5Si_3	Mn_5Si_2	Mn_3Si	Mn_9Si_2	$Mn_{0,85}Si_{0,15}$	$MnSiO_3$	Mn_2SiO_4	
-954 878	-77 932	-280 518	–	-104 397	–	–	-1 240 827	-1 629 818 -1 671 327	[6]
-892 500	-76 701	-278 892	–	-107 758	–	–	-1 240 552	-1 632 190	[7]
–	-59 290	-207 480	–	-72 260	–	–	–	–	[8]
–	-92 612	-343 444	–	-141 997	–	–	-1 347 490	-1 779 298	[9]
-998 905	-78 200	-284 920							
-965 780	-76 500	-273 120		-103 240					
-947 780	-68 100	-257 120		-104 500					
-935 780	-93 900	-230 720		-107 300					
-758 780	-74 700	-317 120		-134 100					
-344 780	-62 100	-243 520	–	-144 100	-222 880	-16 850	–	–	[5]
-997 960	-78 280	-280 520		-104 380					
-979 960	-95 680	-264 520		-107 180					
-967 960	-69 880	-238 120		-133 980					
-790 960	-76 480	-324 520		-143 980					
-376 960	-63 880	-250 920							
-281 944	-48 107	-158 711	-74 502	-23 546	87 218	6 045	–	–	*
-892 500	-76 701	-278 892	-207 269	-107 758	-230 761	-17 823	–	–	**
-892 500	-76 701	-343 444	-265 000	-133 500	-240 000	-17 850	-1 240 552	-1 632 190	***
Стандартные энергии Гиббса образования соединений ($\Delta_f G_{298}^{\circ}$), Дж/моль									Источ- ник
MnO	Mn_3O_4	Mn_2O_3	MnO_2	Mn_2O_7	SiO_2				
-362 770	-1 281 955	-879 280	-465 370	-262 940	-851 279				[6]
-363 326	-1 282 885	-879 865	-466 662	–	-854 243				[7]
–	–	–	–	–	-805 067				[15]
-363 326	-1 282 885	-879 865	-466 662	-262 940	-805 067				***

* - расчёт по формулам Миедемы [8] и Истмена [10];

** - расчёт по методу Горичева [11] с использованием формулы (1);

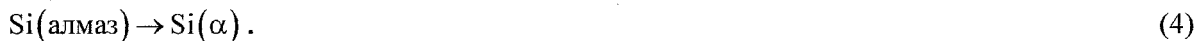
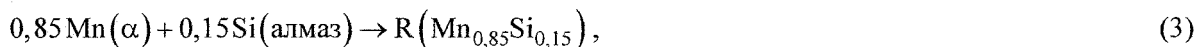
*** - окончательно скорректированные данные, используемые для дальнейших расчётов.

Результаты расчётов с использованием обоих методов также приведены в табл. 1. При этом результаты расчётов по формулам Миедемы и Истмена следует считать недостоверными, поскольку они слишком сильно отличаются от данных других источников.

Для термодинамического описания равновесия R-фазы с α -фазой рассмотрена реакция образования силицида $Mn_{0,85}Si_{0,15}$ из компонентов твёрдого раствора кремния в марганце:



которая может быть получена путём комбинирования следующих реакций:



$\Delta_r G_T^\circ$ реакции (3) – это, фактически, величина, равная $\Delta_f G_T^\circ(\text{Mn}_{0,85}\text{Si}_{0,15})$. По данным [5], она выражается уравнением $\Delta_f G_T^\circ(\text{Mn}_{0,85}\text{Si}_{0,15}) = -16700 - 0,5T$, Дж/моль. Однако с учётом того, что по выполненным расчётам $\Delta_f G_{298}^\circ(\text{Mn}_{0,85}\text{Si}_{0,15}) = -17823$ Дж/моль, это выражение было скорректировано:

$$\Delta_r G_T^\circ(3) = \Delta_f G_T^\circ(\text{Mn}_{0,85}\text{Si}_{0,15}) = -17700 - 0,5T, \text{ Дж/моль}. \quad (5)$$

$\Delta_r G_T^\circ$ реакции (4) есть энергия Гиббса фазового перехода кремния из кристаллической решётки алмаза в кубическую кристаллическую решётку. В литературе не имеется данных об этой величине, поэтому был предположен линейный характер её зависимости от температуры:

$$\Delta_r G_T^\circ(4) = \Delta_f G_T^\circ(\text{Si}(\text{алмаз}) \rightarrow \text{Si}(\alpha)) = aT + b, \text{ Дж/моль}. \quad (6)$$

Энергия Гиббса реакции (2) может быть выражена через энергии Гиббса реакций (3) и (4):

$$\Delta G_T^\circ(2) = \Delta G_T^\circ(3) - 0,15 \Delta G_T^\circ(4) = (-0,5 - 0,15a)T + (-17700 - 0,15b). \quad (7)$$

Если принять R-фазу как чистое вещество $\text{Mn}_{0,85}\text{Si}_{0,15}$ ($a_{\text{R}(\text{Mn}_{0,85}\text{Si}_{0,15})} = 1$), то, согласно уравнению изотермы химической реакции:

$$\Delta_r G_T^\circ(2) = -RT \ln K_p(2) = -RT \ln \frac{1}{a_{\text{Mn}(\alpha)}^{0,85} a_{\text{Si}(\alpha)}^{0,15}} = 0,85 RT \ln a_{\text{Mn}(\alpha)} + 0,15 RT \ln a_{\text{Si}(\alpha)}. \quad (8)$$

Активности компонентов α -фазы рассчитываются в рамках однопараметрического приближения обобщённой теории «регулярных» растворов [12]:

$$RT \ln a_{\text{Mn}(\alpha)} = RT \ln x_{\text{Mn}(\alpha)} + x_{\text{Si}(\alpha)}^2 \cdot Q_{12}(T). \quad (9)$$

$$RT \ln a_{\text{Si}(\alpha)} = RT \ln x_{\text{Si}(\alpha)} + x_{\text{Mn}(\alpha)}^2 \cdot Q_{12}(T). \quad (10)$$

где x – мольная доля, $Q_{12}(T)$ – энергия смешения компонентов раствора. Авторами предположен линейный характер её зависимости от температуры:

$$Q_{12}(T) = cT + d. \quad (11)$$

После подстановки в уравнение (8) выражений (7), (9), (10) и (11) и учёта того факта, что в твёрдом растворе $x_{\text{Mn}(\alpha)} = 1 - x_{\text{Si}(\alpha)}$, получается окончательное выражение:

$$0,15aT + 0,15b + c \left(0,85x_{\text{Si}(\alpha)}^2 + 0,15(1 - x_{\text{Si}(\alpha)})^2 \right) T + d \left(0,85x_{\text{Si}(\alpha)}^2 + 0,15(1 - x_{\text{Si}(\alpha)})^2 \right) + 17700 + 0,5T + 0,85RT \ln(1 - x_{\text{Si}(\alpha)}) + 0,15RT \ln x_{\text{Si}(\alpha)} = 0. \quad (12)$$

Задача сводится к определению неизвестных параметров a, b, c, d уравнения (12). Необходимые для расчёта значения мольных долей кремния в точках, отвечающих равновесию твёрдого раствора с R-фазой, сняты с диаграммы состояния системы Mn–Si [4] и представлены в табл. 2.

Таблица 2

Мольные доли кремния, отвечающие равновесию α -фазы с R-фазой при различных температурах [4]

T, K	473	523	573	623	673	723	773	823	873	903
$x_{\text{Si}(\alpha)}$	0,0485	0,0500	0,0510	0,0515	0,0530	0,0550	0,0565	0,0590	0,0610	0,0625

После подстановки данных табл. 2 в уравнение (12) получена система из 10 уравнений с 4 неизвестными (a, b, c, d). В литературе [8] имеются данные об энергиях Гиббса фазовых переходов кремния из решётки алмаза в решётки г.ц.к., о.ц.к. и г.п.у. В предположении, что при нормальной температуре энергия Гиббса фазового перехода кремния из решётки алмаза в кубическую решётку должна быть сравнимой с этими величинами и составлять приблизительно 40 КДж/моль, в систему было введено дополнительное одиннадцатое уравнение: $298a + b = 40\,000$, Дж/моль.

С помощью метода наименьших квадратов [13] из полученной системы составлена система нормальных уравнений, содержащая 4 уравнения с 4 неизвестными. Данная система была решена методом Крамера [14]. Получены следующие результаты (Дж/моль): $a = -174,66$; $b = 92\,049$; $c = 211,95$; $d = -219\,292$. Таким образом, проведена термодинамическая оценка температурных зависимостей энергии смешения компонентов твёрдого раствора Mn-Si и энергии Гиббса фазового перехода кремния из кристаллической решётки алмаза в кубическую решётку:

$$\Delta_r G_T^\circ(\text{Si}(\text{алмаз}) \rightarrow \text{Si}(\alpha)) = 92\,048 - 174,66T, \text{ Дж/моль}; \quad (13)$$

$$Q_{12}(\text{Mn-Si}) = -219\,292 + 211,95T, \text{ Дж/моль}. \quad (14)$$

Для того, чтобы определить мольную долю кремния в твёрдом растворе, отвечающую равновесию α -фазы с R-фазой, при комнатной температуре, уравнение (12) было решено относительно $x_{\text{Si}(\alpha)}$ при известных значениях параметров a, b, c, d и условия $T = 298$ К. Найденный корень уравнения $x_{\text{Si}(\alpha)} = 0,0456$. Активности компонентов твёрдого раствора в этой точке рассчитаны по формулам (9) и (10): $a_{\text{Mn}(\alpha)} = 0,8321, a_{\text{Si}(\alpha)} = 3,835 \cdot 10^{-28}$. Таким образом, можно прийти к заключению, что в области низких температур (вплоть до комнатной) кремний практически не растворяется в марганце.

Химическая устойчивость

В соответствии с видом диаграммы состояния системы Mn-O [4] возможно существование следующих оксидов марганца: MnO , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO_2 и Mn_2O_7 . Кремний образует только один оксид SiO_2 . Также марганец и кремний могут образовывать смешанные оксиды (силикаты марганца) $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ (MnSiO_3) и $2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ (Mn_2SiO_4). Стандартные энергии Гиббса образования вышеперечисленных веществ, имеющиеся в различных источниках [6, 7, 9, 15], представлены в табл. 1. Для оксидов и силикатов марганца авторы считают наиболее достоверными данные из базы [7], для кремнезёма - величину из справочника [15], поскольку именно это значение $\Delta_f G_{298}^\circ$ согласовано с экспериментально измеренным стандартным потенциалом кремниевого электрода ($\text{SiO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{Si}(\text{алмаз}) + 2\text{H}_2\text{O}$; $\Phi_{298}^\circ = -0,857$ В).

Для того чтобы построить фазовую диаграмму Mn-Si-O, необходимо разобраться с механизмом окисления марганец-кремниевых сплавов и подобрать последовательность равновесий, реализуемых в системе, таким образом, чтобы для каждой следующей реакции равновесное давление кислорода в газовой фазе было больше, чем для предыдущей. Было обнаружено, что полученные из [7] и рассчитанные термодинамические характеристики силицидов марганца не позволяют сделать это корректно. Поэтому было принято решение произвести корректировку энергий Гиббса образования некоторых соединений в пределах доверительных интервалов их возможных справочных значений. Окончательно откорректированные и использованные во всех дальнейших расчётах данные представлены в табл. 1 в строке ***. Фазовая диаграмма Mn-Si-O при 25 °С изображена на рис. 1. Рассчитанные характеристики трёхфазных равновесий системы представлены в табл. 3.

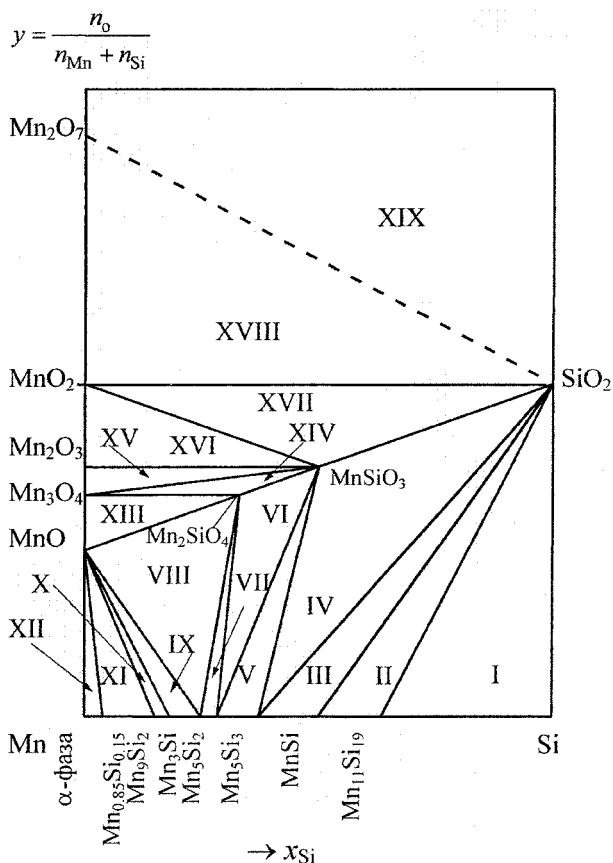


Рис. 1. Фазовая диаграмма Mn-Si-O при 25 °С

Характеристики трёхфазных равновесий системы Mn-Si-O при 25 °С

№ области	Равновесие	Уравнение реакции	P_{O_2} , атм	Равновесный состав фаз
I	Si(алмаз)-Mn ₁₁ Si ₁₉ -SiO ₂	Si(алмаз) + O ₂ = SiO ₂	$7,70 \cdot 10^{-142}$	$x_{Si} = 1; x_{Mn_{11}Si_{19}} = 1; x_{SiO_2} = 1$
II	Mn ₁₁ Si ₁₉ -MnSi-SiO ₂	Mn ₁₁ Si ₁₉ + 8O ₂ = 11MnSi + 8SiO ₂	$9,02 \cdot 10^{-141}$	$x_{Mn_{11}Si_{19}} = 1; x_{MnSi} = 1; x_{SiO_2} = 1$
III	MnSi-Mn ₅ Si ₃ -SiO ₂	5MnSi + 2O ₂ = Mn ₅ Si ₃ + 2SiO ₂	$2,50 \cdot 10^{-138}$	$x_{MnSi} = 1; x_{Mn_5Si_3} = 1; x_{SiO_2} = 1$
IV	Mn ₅ Si ₃ -MnSiO ₃ -SiO ₂	2Mn ₅ Si ₃ + 4SiO ₂ + 11O ₂ = 10MnSiO ₃	$3,81 \cdot 10^{-136}$	$x_{Mn_5Si_3} = 1; x_{MnSiO_3} = 1; x_{SiO_2} = 1$
V	Mn ₅ Si ₃ -Mn ₅ Si ₂ -MnSiO ₃	6Mn ₅ Si ₃ + 15O ₂ = 4Mn ₅ Si ₂ + 10MnSiO ₃	$5,36 \cdot 10^{-134}$	$x_{Mn_5Si_3} = 1; x_{Mn_5Si_2} = 1; x_{MnSiO_3} = 1$
VI	Mn ₅ Si ₂ -MnSiO ₃ -Mn ₂ SiO ₄	2Mn ₅ Si ₂ + 2MnSiO ₃ + 9O ₂ = 6Mn ₂ SiO ₄	$8,22 \cdot 10^{-133}$	$x_{Mn_5Si_2} = 1; x_{MnSiO_3} = 1; x_{Mn_2SiO_4} = 1$
VII	Mn ₅ Si ₂ -Mn ₃ Si-Mn ₂ SiO ₄	Mn ₅ Si ₂ + 2O ₂ = Mn ₃ Si + Mn ₂ SiO ₄	$3,01 \cdot 10^{-132}$	$x_{Mn_5Si_2} = 1; x_{Mn_3Si} = 1; x_{Mn_2SiO_4} = 1$
VIII	Mn ₃ Si-Mn ₂ SiO ₄ -MnO	2Mn ₃ Si + 5O ₂ = 2Mn ₂ SiO ₄ + 2MnO	$2,81 \cdot 10^{-131}$	$x_{Mn_3Si} = 1; x_{Mn_2SiO_4} = 1; x_{MnO} = 1$
IX	Mn ₉ Si ₂ -Mn ₃ Si-MnO	2Mn ₉ Si ₂ + 3O ₂ = 4Mn ₃ Si + 6MnO	$2,99 \cdot 10^{-131}$	$x_{Mn_9Si_2} = 1; x_{Mn_3Si} = 1; x_{MnO} = 1$
X	Mn _{0,85} Si _{0,15} -Mn ₉ Si ₂ -MnO	80Mn _{0,85} Si _{0,15} + 7O ₂ = 6Mn ₉ Si ₂ + 4MnO	$1,70 \cdot 10^{-128}$	$x_{Mn_{0,85}Si_{0,15}} = 1; x_{Mn_9Si_2} = 1; x_{MnO} = 1$
XI	α -Mn _{0,85} Si _{0,15} -MnO	2Mn(α) + O ₂ = 2MnO	$3,52 \cdot 10^{-128}$	$x_{Mn(\alpha)} = 0,9544;$
XII	α -MnO			$x_{Mn_{0,85}Si_{0,15}} = 1; x_{MnO} = 1$
XIII	MnO-Mn ₃ O ₄ -Mn ₂ SiO ₄	6MnO + O ₂ = 2Mn ₃ O ₄	$2,36 \cdot 10^{-68}$	$x_{MnO} = 1; x_{Mn_3O_4} = 1; x_{Mn_2SiO_4} = 1$
XIV	Mn ₃ O ₄ -Mn ₂ SiO ₄ -MnSiO ₃	6Mn ₂ SiO ₄ + O ₂ = 6MnSiO ₃ + 2Mn ₃ O ₄	$1,41 \cdot 10^{-38}$	$x_{Mn_3O_4} = 1; x_{MnSiO_3} = 1; x_{Mn_2SiO_4} = 1$
XV	Mn ₃ O ₄ -Mn ₂ O ₃ -MnSiO ₃	4Mn ₃ O ₄ + O ₂ = 6Mn ₂ O ₃	$1,32 \cdot 10^{-26}$	$x_{Mn_3O_4} = 1; x_{Mn_2O_3} = 1; x_{MnSiO_3} = 1$
XVI	Mn ₂ O ₃ -MnO ₂ -MnSiO ₃	2Mn ₂ O ₃ + O ₂ = 4MnO ₂	$1,82 \cdot 10^{-19}$	$x_{Mn_2O_3} = 1; x_{MnO_2} = 1; x_{MnSiO_3} = 1$
XVII	MnO ₂ -MnSiO ₃ -SiO ₂	2MnSiO ₃ + O ₂ = 2MnO ₂ + 2SiO ₂	$1,18 \cdot 10^{-11}$	$x_{MnO_2} = 1; x_{MnSiO_3} = 1; x_{SiO_2} = 1$
XVIII	MnO ₂ -Mn ₂ O ₇ -SiO ₂	4MnO ₂ + 3O ₂ = 2Mn ₂ O ₇	$2,18 \cdot 10^{78}$	$x_{MnO_2} = 1; x_{Mn_2O_7} = 1; x_{SiO_2} = 1$
XIX	Mn ₂ O ₇ -SiO ₂ -{O ₂ }			

Электрохимическая устойчивость

Основные химические и электрохимические равновесия в системе Mn-Si-H₂O при 25 °С и 1 атм (воздух) представлены в табл. 4. Для расчёта термодинамических характеристик равновесий с участием ионов в растворе использована информация о стандартных электродных потенциалах из справочника [15].

Диаграмма потенциал - рН системы Mn-Si-H₂O при 25 °С, 1 атм (воздух) и активностях ионов в растворе $a_i = 1$ моль/л изображена на рис. 2. На рис. 3 в увеличенном масштабе изображены сечения этой диаграммы в областях существования силицидов марганца.

Таблица 4
Основные химические и электрохимические равновесия в системе Mn-Si-H₂O при 25 °C и 1 атм (воздух)

№ ли-нии	Электродная реакция	Равновесный потенциал, В (н. в. э.) или pH раствора
1	2	3
a	$2H^+ + 2e^- = H_2; P_{H_2} \approx 5 \cdot 10^{-7}$ атм	0,186 – 0,0591pH
b	$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O; P_{O_2} \approx 0,21$ атм	1,219 – 0,0591pH
1	$SiO_2 + 4H^+ + 4e^- = Si + 2H_2O$	– 0,857 – 0,0591pH
2	$SiO_3^{2-} + 6H^+ + 4e^- = Si + 3H_2O$	– 0,444 – 0,08865pH + 0,0148lg $a_{SiO_3^{2-}}$
3	$8SiO_2 + 11MnSi + 32H^+ + 32e^- = Mn_{11}Si_{19} + 16H_2O$	– 0,841 – 0,0591pH
4	$8SiO_3^{2-} + 11MnSi + 48H^+ + 32e^- = Mn_{11}Si_{19} + 24H_2O$	– 0,429 – 0,08865pH + 0,0148lg $a_{SiO_3^{2-}}$
5	$2SiO_2 + Mn_5Si_3 + 8H^+ + 8e^- = 5MnSi + 4H_2O$	– 0,805 – 0,0591pH
6	$2SiO_3^{2-} + Mn_5Si_3 + 12H^+ + 8e^- = 5MnSi + 6H_2O$	– 0,392 – 0,08865pH + 0,0148lg $a_{SiO_3^{2-}}$
7	$SiO_2 + Mn_5Si_2 + 4H^+ + 4e^- = Mn_5Si_3 + 2H_2O$	– 0,653 – 0,0591pH
8	$SiO_2 + 5Mn_3Si + 4H^+ + 4e^- = 3Mn_5Si_2 + 2H_2O$	– 0,526 – 0,0591pH
9	$SiO_2 + Mn_9Si_2 + 4H^+ + 4e^- = 3Mn_3Si + 2H_2O$	– 0,441 – 0,0591pH
10	$7SiO_2 + 180Mn_{0,85}Si_{0,15} + 28H^+ + 28e^- = 17Mn_9Si_2 + 14H_2O$	– 0,426 – 0,0591pH
11	$5MnSiO_3 + 22H^+ + 22e^- = Mn_5Si_3 + 2SiO_2 + 11H_2O$	– 0,772 – 0,0591pH
12	$5MnSiO_3 + 18H^+ + 22e^- = Mn_5Si_3 + 2SiO_3^{2-} + 9H_2O$	– 0,922 – 0,04835pH – 0,00537lg $a_{SiO_3^{2-}}$
13	$5MnSiO_3 + 2Mn_5Si_2 + 30H^+ + 30e^- = 3Mn_5Si_3 + 15H_2O$	– 0,741 – 0,0591pH
14	$MnSiO_3 + 3Mn_3Si + 6H^+ + 6e^- = 2Mn_5Si_2 + 3H_2O$	– 0,690 – 0,0591pH
15	$3MnSiO_3 + 2Mn_9Si_2 + 18H^+ + 18e^- = 7Mn_3Si + 9H_2O$	– 0,652 – 0,0591pH
16	$MnSiO_3 + 20Mn_{0,85}Si_{0,15} + 6H^+ + 6e^- = 2Mn_9Si_2 + 3H_2O$	– 0,644 – 0,0591pH
17	$3Mn_2SiO_4 + 18H^+ + 18e^- = Mn_5Si_2 + MnSiO_3 + 9H_2O$	– 0,723 – 0,0591pH
18	$Mn_2SiO_4 + Mn_3Si + 8H^+ + 8e^- = Mn_5Si_2 + 4H_2O$	– 0,715 – 0,0591pH
19	$3Mn_2SiO_4 + Mn_9Si_2 + 24H^+ + 24e^- = 5Mn_3Si + 12H_2O$	– 0,701 – 0,0591pH
20	$7Mn_2SiO_4 + 100Mn_{0,85}Si_{0,15} + 56H^+ + 56e^- =$ $= 11Mn_9Si_2 + 28H_2O$	– 0,696 – 0,0591pH
21	$Mn_2SiO_4 + MnO + 10H^+ + 10e^- = Mn_3Si + 5H_2O$	– 0,7004 – 0,0591pH
22	$3MnO + 2Mn_3Si + 6H^+ + 6e^- = Mn_9Si_2 + 3H_2O$	– 0,7000 – 0,0591pH
23	$7MnO + 3Mn_9Si_2 + 14H^+ + 14e^- = 40Mn_{0,85}Si_{0,15} + 7H_2O$	– 0,659 – 0,0591pH
24	$MnO + 2H^+ + 2e^- = Mn(\alpha) + H_2O; a_{Mn(\alpha)} = 0,8321$	– 0,651 – 0,0591pH
25	$Mn^{2+} + 2e^- = Mn(\alpha); a_{Mn(\alpha)} = 0,8321$	– 1,183 + 0,02955lg $a_{Mn^{2+}}$
26	$MnSiO_3 + 2H^+ = Mn^{2+} + SiO_2 + H_2O$	pH = 2,66 – 0,5lg $a_{Mn^{2+}}$
27	$Mn_2SiO_4 + 2H^+ = Mn^{2+} + MnSiO_3 + H_2O$	pH = 6,51 – 0,5lg $a_{Mn^{2+}}$
28	$MnO + 2H^+ = Mn^{2+} + H_2O$	pH = 8,99 – 0,5lg $a_{Mn^{2+}}$
29	$SiO_3^{2-} + 2H^+ = SiO_2 + H_2O$	pH = 13,94 + 0,5lg $a_{SiO_3^{2-}}$

1	2	3
30	$Mn_3O_4 + 2H^+ + 2e^- = 3MnO + H_2O$	0,230 – 0,0591pH
31	$Mn_3O_4 + 8H^+ + 2e^- = 3Mn^{2+} + 4H_2O$	1,825 – 0,2364pH – 0,08865lg $a_{Mn^{2+}}$
32	$Mn_3O_4 + 3MnSiO_3 + 2H^+ + 2e^- = 3Mn_2SiO_4 + H_2O$	0,670 – 0,0591pH
33	$3Mn_2O_3 + 2H^+ + 2e^- = 2Mn_3O_4 + H_2O$	0,847 – 0,0591pH
34	$Mn_2O_3 + 6H^+ + 2e^- = 2Mn^{2+} + 3H_2O$	1,499 – 0,1773pH – 0,0591lg $a_{Mn^{2+}}$
35	$2MnO_2 + 2H^+ + 2e^- = Mn_2O_3 + H_2O$	0,952 – 0,0591pH
36	$MnO_2 + SiO_2 + 2H^+ + 2e^- = MnSiO_3 + H_2O$	1,068 – 0,0591pH
37	$MnO_2 + SiO_3^{2-} + 4H^+ + 2e^- = MnSiO_3 + 2H_2O$	1,892 – 0,1182pH + 0,02955lg $a_{SiO_3^{2-}}$
38	$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- = Mn^{2+} + 2H_2O$	1,226 – 0,1182pH – 0,02955lg $a_{Mn^{2+}}$
39	$MnO_2 + 4H^+ + e^- = Mn^{3+} + 2H_2O$	0,941 – 0,2364pH – 0,02955lg $a_{Mn^{3+}}$
40	$Mn^{3+} + e^- = Mn^{2+}$	$1,510 + 0,0591lg \frac{a_{Mn^{3+}}}{a_{Mn^{2+}}}$
41	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- = MnO_2 + 2H_2O$	1,695 – 0,0788pH + 0,0197lg $a_{MnO_4^-}$
42	$MnO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = MnO_2 + 2H_2O$	2,249 – 0,1182pH + 0,02955lg $a_{MnO_4^{2-}}$
43	$MnO_4^- + e^- = MnO_4^{2-}$	$0,588 + 0,0591lg \frac{a_{MnO_4^-}}{a_{MnO_4^{2-}}}$

На диаграмме электрохимического равновесия системы Mn–Si–H₂O (рис. 2, 3) можно выделить 42 области термодинамической устойчивости различных фаз: I – α-фаза (Mn) + R-фаза (Mn_{0,85}Si_{0,15}) + ν-фаза (Mn₉Si₂) + Mn₃Si + Mn₅Si₂ + Mn₅Si₃ + MnSi + Mn₁₁Si₁₉ + Si; II – Mn²⁺ + Mn_{0,85}Si_{0,15} + Mn₉Si₂ + Mn₃Si + Mn₅Si₂ + Mn₅Si₃ + MnSi + Mn₁₁Si₁₉ + Si; III – Mn²⁺ + Mn_{0,85}Si_{0,15} + Mn₉Si₂ + Mn₃Si + Mn₅Si₂ + Mn₅Si₃ + MnSi + Mn₁₁Si₁₉ + SiO₂; IV – Mn²⁺ + Mn_{0,85}Si_{0,15} + Mn₉Si₂ + Mn₃Si + Mn₅Si₂ + Mn₅Si₃ + MnSi + SiO₂; V – Mn²⁺ + Mn_{0,85}Si_{0,15} + Mn₉Si₂ + Mn₃Si + Mn₅Si₂ + Mn₅Si₃ + SiO₂; VI – Mn²⁺ + Mn_{0,85}Si_{0,15} + Mn₉Si₂ + Mn₃Si + Mn₅Si₂ + SiO₂; VII – Mn²⁺ + Mn_{0,85}Si_{0,15} + Mn₉Si₂ + Mn₃Si + SiO₂; VIII – Mn²⁺ + Mn_{0,85}Si_{0,15} + Mn₉Si₂ + SiO₂; IX – Mn²⁺ + Mn_{0,85}Si_{0,15} + SiO₂; X – Mn³⁺ + Mn_{0,85}Si_{0,15} + SiO₂; XI – Mn²⁺ + Mn_{0,85}Si_{0,15} + Mn₉Si₂ + Mn₃Si + Mn₅Si₂ + Mn₅Si₃ + MnSiO₃; XII – Mn²⁺ + Mn_{0,85}Si_{0,15} + Mn₉Si₂ + Mn₃Si + Mn₅Si₂ + MnSiO₃; XIII – Mn²⁺ + Mn_{0,85}Si_{0,15} + Mn₉Si₂ + Mn₃Si + MnSiO₃; XIV – Mn²⁺ + Mn_{0,85}Si_{0,15} + Mn₉Si₂ + MnSiO₃; XV – Mn²⁺ + Mn_{0,85}Si_{0,15} + MnSiO₃; XVI – Mn²⁺ + Mn_{0,85}Si_{0,15} + Mn₉Si₂ + Mn₃Si + Mn₅Si₂ + Mn₂SiO₄; XVII – Mn²⁺ + Mn_{0,85}Si_{0,15} + Mn₉Si₂ + Mn₃Si + Mn₂SiO₄; XVIII – Mn²⁺ + Mn_{0,85}Si_{0,15} + Mn₉Si₂ + Mn₂SiO₄; XIX – Mn²⁺ + Mn_{0,85}Si_{0,15} + Mn₂SiO₄; XX – α + Mn_{0,85}Si_{0,15} + Mn₉Si₂ + Mn₃Si + Mn₅Si₂ + Mn₅Si₃ + MnSi + Mn₁₁Si₁₉ + SiO₂; XXI – α + Mn_{0,85}Si_{0,15} + Mn₉Si₂ + Mn₃Si + Mn₅Si₂ + Mn₅Si₃ + MnSi + Mn₁₁Si₁₉ + SiO₃²⁻; XXII – α + Mn_{0,85}Si_{0,15} + Mn₉Si₂ + Mn₃Si + Mn₅Si₂ + Mn₅Si₃ + MnSi + SiO₂; XXIII – α + Mn_{0,85}Si_{0,15} + Mn₉Si₂ + Mn₃Si + Mn₅Si₂ + Mn₅Si₃ + MnSi + SiO₃²⁻; XXIV – α + Mn_{0,85}Si_{0,15} + Mn₉Si₂ + Mn₃Si + Mn₅Si₂ + Mn₅Si₃ + SiO₂; XXV – α + Mn_{0,85}Si_{0,15} + Mn₉Si₂ + Mn₃Si + Mn₅Si₂ + Mn₅Si₃ + SiO₃²⁻; XXVI – α + Mn_{0,85}Si_{0,15} + Mn₉Si₂ + Mn₃Si + Mn₅Si₂ + Mn₅Si₃ + MnSiO₃; XXVII – α + Mn_{0,85}Si_{0,15} + Mn₉Si₂ + Mn₃Si + Mn₅Si₂ + MnSiO₃; XXVIII – α + Mn_{0,85}Si_{0,15} + Mn₉Si₂ + Mn₃Si + Mn₅Si₂ + Mn₂SiO₄; XXIX – α + Mn_{0,85}Si_{0,15} + Mn₉Si₂ + Mn₃Si + Mn₂SiO₄; XXX – α + Mn_{0,85}Si_{0,15} + Mn₉Si₂ + Mn₃Si + Mn₂SiO₄ + MnO; XXXI – α + Mn_{0,85}Si_{0,15} + Mn₉Si₂ + Mn₂SiO₄ + MnO; XXXII – α + Mn_{0,85}Si_{0,15} + Mn₂SiO₄ + MnO; XXXIII – Mn_{0,85}Si_{0,15} + Mn₂SiO₄ + MnO; XXXIV – Mn_{0,85}Si_{0,15} + Mn₂SiO₄ + Mn₃O₄; XXXV – Mn_{0,85}Si_{0,15} + MnSiO₃ + Mn₃O₄; XXXVI – Mn_{0,85}Si_{0,15} + MnSiO₃ + Mn₂O₃; XXXVII – Mn_{0,85}Si_{0,15} + MnSiO₃ + MnO₂; XXXVIII – Mn_{0,85}Si_{0,15} + MnO₂ + SiO₂; XXXIX – Mn_{0,85}Si_{0,15} + MnO₂ + SiO₃²⁻; XL – Mn_{0,85}Si_{0,15} + SiO₂ + MnO₄⁻; XLI – Mn_{0,85}Si_{0,15} + MnO₄²⁻, SiO₃²⁻; XLII – Mn_{0,85}Si_{0,15} + MnO₄⁻, SiO₃²⁻.

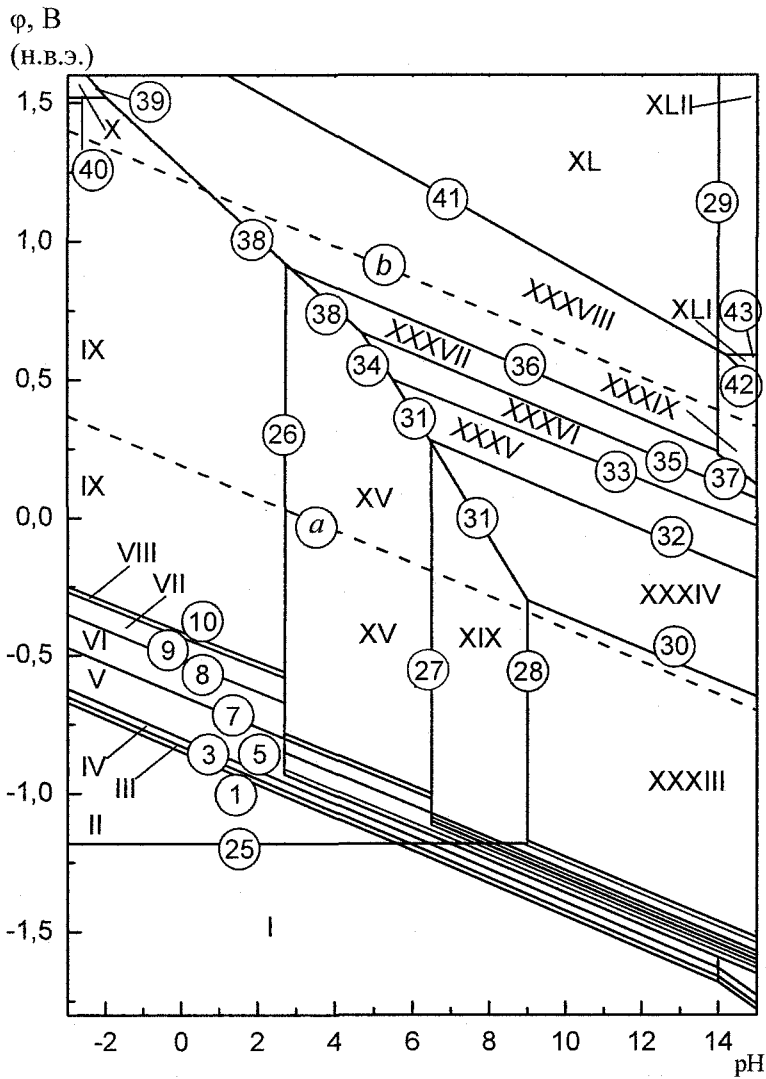


Рис. 2. Диаграмма потенциал – pH системы Mn-Si-H₂O при 25 °С, 1 атм (воздух) и $a_i = 1$ моль/л

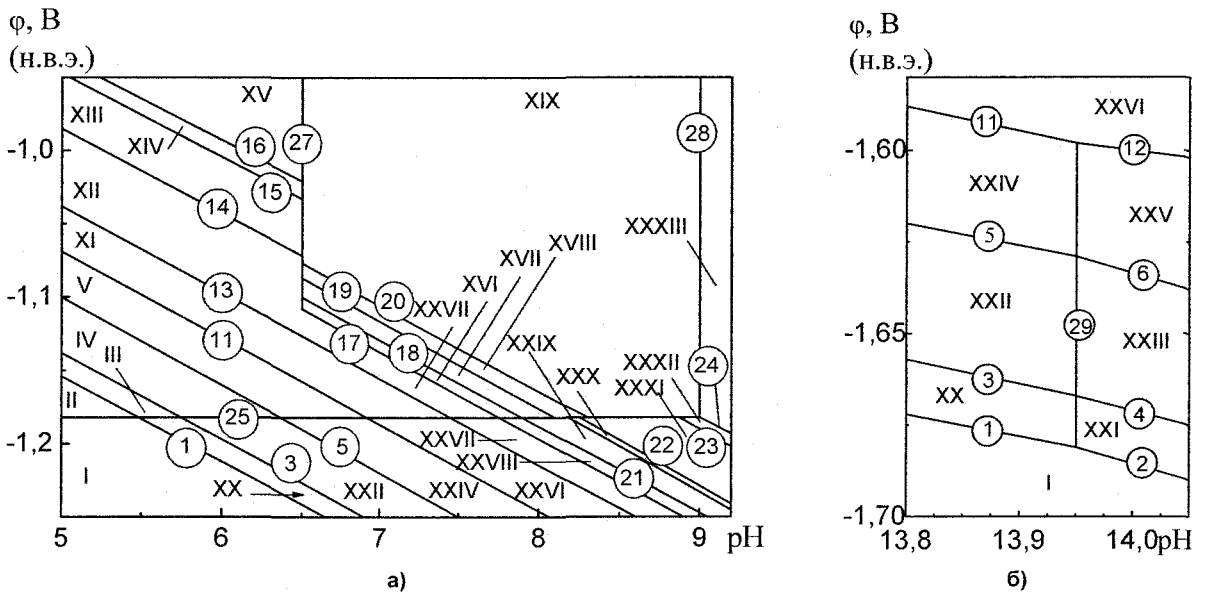


Рис. 3. Сечение диаграммы потенциал – pH системы Mn-Si-H₂O при 25 °С, 1 атм (воздух) и $a_i = 1$ моль/л
в области существования: а) силицидов марганца; б) ионов SiO_3^{2-}

Обсуждение результатов

Анализируя фазовую диаграмму Mn-Si-O, можно прийти к следующим выводам: окисление марганец-кремниевых сплавов начинается при давлениях кислорода в газовой фазе выше $7,70 \cdot 10^{-142}$ атм. Поскольку для окисления MnO_2 до Mn_2O_7 необходимо давление кислорода, равное $2,18 \cdot 10^{78}$ атм, то окисление на воздухе ($P_{O_2} = 0,21$ атм) должно завершиться образованием оксидов MnO_2 и SiO_2 . Однако, поскольку в реальных условиях термодинамическое равновесие недостижимо, оксидная плёнка на сплавах может содержать и другие оксиды, а также силикаты марганца. Её конкретный состав будет очень сильно зависеть от содержания кремния в сплаве. Так, если кремния в сплаве не более 25 ат. % (его недостаточно для образования силицида Mn_3Si и силицидов с более высоким содержанием кремния), то наиболее вероятными продуктами окисления будут оксиды марганца и Mn_2SiO_4 . При увеличении содержания кремния в сплаве возможно образование в составе оксидной плёнки $MnSiO_3$ и SiO_2 .

Коррозионно-электрохимическое поведение марганец-кремниевых сплавов будет определяться кислотностью среды и установившимся в ней значением стационарного потенциала. В кислых средах будет наблюдаться селективная коррозия марганца, и переход его в раствор в виде катионов Mn^{2+} (области II–IX на рис. 2, 3), а кремниевая составляющая сплава будет окисляться до SiO_2 (в работе [3] это подтверждено экспериментально). В нейтральных и щелочных средах, в зависимости от содержания кремния в системе и конкретных условий, окисление может заканчиваться образованием силикатов Mn_2SiO_4 или $MnSiO_3$. Защитная плёнка из этих силикатов является более стойкой в химическом и электрохимическом плане, нежели SiO_2 , поскольку она не окисляется до SiO^{2-}_3 .

Наличие множества различных справочных данных и необходимость оценивания и корректировки некоторых термодинамических величин не позволяют говорить о том, что предложенная авторами работы картина окисления марганец-кремниевых сплавов является окончательной и безусловно верной. Теория не даёт однозначного ответа по поводу некоторых конкретных равновесий, особенно в областях существования низших силицидов марганца. Несмотря на это общие закономерности коррозионно-электрохимического поведения системы Mn-Si выявлены, показано, что химическая и электрохимическая устойчивость марганец-кремниевых сплавов выше, чем таковая для чистых марганца и кремния, и что конкретный состав продуктов окисления определяется содержанием обоих компонентов в сплаве.

Выводы

1. Рассмотрены химические и фазовые равновесия в системе Mn-Si при 25 °С. Проведено согласование и прогнозирование термодинамических свойств компонентов системы, проведена оценка предельной растворимости кремния в марганце при комнатной температуре.

2. Построена фазовая диаграмма Mn-Si-O при 25 °С. Рассчитаны характеристики трёхфазных равновесий системы, показано, что химическая устойчивость сплавов системы Mn-Si определяется содержанием в сплаве обоих компонентов.

3. Построена диаграмма потенциал-рН системы Mn-Si-H₂O при 25 °С, 1 атм (воздух) и $a_i = 1$ моль/л. Показано, что в кислых средах первичная пассивационная плёнка на сплавах Mn-Si представляет собой чистый кремнезём. В нейтральных и щелочных средах она в зависимости от содержания кремния в сплавах может состоять как из чистых оксидов марганца и кремния, так и из силикатов марганца.

Литература

1. Силикомарганец: Большая Советская энциклопедия. - <http://slovari.yandex.ru/dict/bse/article/00070/96500.htm>
2. Гельд, П.В. Силициды переходных металлов четвёртого периода / П.В. Гельд, Ф.А. Сидоренко. - М.: Металлургия, 1971. - 582 с.
3. Шеин, А.Б. Электрохимическое поведение силицидов марганца в растворе серной кислоты / А.Б. Шеин, Е.Н. Зубова // Защита металлов. - 2005. - Т. 41, № 3. - С. 258-266.
4. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справ. / под ред. Н. П. Лякишева. - М.: Машиностроение, 2000. - Т. 3. - Кн. 1. - С. 361, 383, 698.

5. Физическая химия неорганических материалов: в 3 т. Т. 1. Термодинамика интерметаллидов и фазовые равновесия в металлических системах / В.Н. Ерёмченко [и др.]. - Киев: Наукова думка, 1988. - 365 с.
6. Рузинов, Л.П. Равновесные превращения металлургических реакций / Л.П. Рузинов, В.С. Гуляницкий. - М.: Металлургия, 1975. - 416 с.
7. Термические константы веществ: база данных / руководители проекта В.С. Иориш, В.С. Юнгман. - <http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv.pl?show==welcome.html>
8. Термодинамика сплавов железа / Б.М. Могутнов, И.А. Томилин, Л.А. Шварцман. - М.: Металлургия, 1984. - 208 с.
9. Температурные зависимости приведённой энергии Гиббса некоторых неорганических веществ: альтернативный банк данных ASTRA. OWN / Т.К. Моисеев, Н.А. Ватолин, Л.А. Маршук, Н.И. Ильиных. - Екатеринбург: УрОРАН, 1997. - 230 с.
10. Тюрин, А.Г. Термодинамический анализ образования фаз в процессах электролитического осаждения титана из водных растворов // Электрохимия. - 1990. - Вып. 26. - № 12. - С. 1599—1605.
11. Жук, Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов: учеб. пособие для вузов - 2-е изд., стереотип, (перепеч. с изд. 1976 г.). - М: ООО ТИД «Альянс», 2006. - 472 с.
12. Тюрин, А.Г. Термодинамика химической и электрохимической устойчивости сплавов: учеб. пособие. Ч. 1. Общие принципы. Высокотемпературное окисление. - Челябинск: Изд-во Челяб. гос. ун-та, 2004. - 86 с.
13. Метод наименьших квадратов: энциклопедический проект «Наука». - http://ru.science.u1k1a.com/¥1k1/Метод_наименьших_квадратов
14. Метод Крамера: математическая энциклопедия. - <http://dic.academic.ru/dic.nsf/rawiki/149541>
15. Справочник по электрохимии / под ред. А.М. Сухотина. - Л.: Химия, 1981. - 488 с.

Поступила в редакцию 7 сентября 2010 г.

THERMODYNAMICS OF CHEMICAL AND ELECTROCHEMICAL STABILITY OF Mn-Si SYSTEM ALLOYS

The thermodynamical analysis of chemical and phase equilibria in Mn-Si system is performed. The Mn-Si-O phase diagram and the potential - pH diagram of Mn-Si-H₂O system at 25 °C are plotted. The processes of low temperature oxidation of manganese-silicon alloys in air and water environments are analyzed from the point of view of thermodynamics.

Keywords: manganese suicides, low temperature oxidation, chemical stability, corrosion-electrochemical behaviour, potential - pH diagrams, electrochemical stability.

Nikolaychuk Pavel Anatolyevich - Postgraduate Student, Analytical and Physical Chemistry Department, Chelyabinsk State University. 129, Br. Kachirinych, Chelyabinsk, 454021.

Николайчук Павел Анатольевич - аспирант, кафедра аналитической и физической химии, химический факультет, ГОУ ВПО «Челябинский государственный университет». 454021, г. Челябинск, ул. Бр. Кашириных, 129.

E-mail: npa@csu.ru

Shalyapina Tatyana Igorevna - Graduated from Chelyabinsk State University in year 2010. 129, Br. Kachirinych, Chelyabinsk, 454021.

Шаляпина Татьяна Игоревна - выпускник ГОУ ВПО «Челябинский государственный университет» 2010 года. 454021, г. Челябинск, ул. Бр. Кашириных, 129.

Tyurin Aleksandr Georgievich - Dr. Sc. (Chemistry), Chief of Department, Analytical and Physical Chemistry Department, Chelyabinsk State University. 129, Br. Kachirinych, Chelyabinsk, 454021.

Физическая химия

Тюрин Александр Георгиевич - д.х.н., заведующий кафедрой, кафедра аналитической и физической химии, химический факультет, ГОУ ВПО «Челябинский государственный университет». 454021, г. Челябинск, ул. Бр. Кашириных, 129.

E-mail: tag@csu.ru

Mosunova Tatyana Vladimirovna - PhD (Chemistry), Associate professor, Ecology and Nature Management Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Мосунова Татьяна Владимировна - кандидат химических наук, доцент кафедры «Экология и природопользование», ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет». 454080, г. Челябинск, проспект им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: wik22@inbox.ru