

## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ АНОДНЫХ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ

1 мкм, тогда как образец (рисунок 4б) имеет мозаичную структуру. Размер мозаики 1 – 3 мкм.

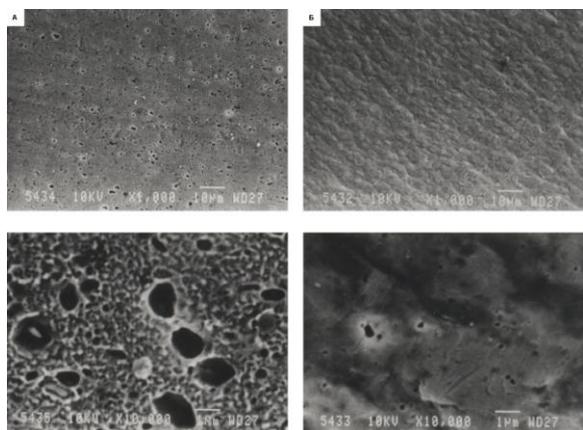


Рисунок 5. Электронные снимки АОП полученных на постоянном токе в щавелевой кислоте: А – при плотности тока  $1 \text{ А/дм}^2$ , Б –  $2 \text{ А/дм}^2$  и увеличениях в  $1000^{\times}$  (верхние снимки) и  $10000^{\times}$  (нижние снимки)

На рисунке 5а и 5б представлены электронные снимки пленок, сформированных в свежеприготовленном растворе  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  на постоянном токе при разных плотностях, равных  $1 \text{ А/дм}^2$  и  $2 \text{ А/дм}^2$ . Оба образца характеризуются однородной шероховатой поверхностью, но различаются размером включений непроанодированного алюминия: у первого они достигают размеров 1 мкм, а у второго ~

0,01 – 0,1 мкм. Сказывается влияние величины плотности тока анодирования.

На пленках, полученных на постоянном токе явно выражена анизотропность поверхности, тогда как у пленок сформированных на переменном токе она незначительна.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Состав, структура и свойства анодных оксидов алюминия отличаются друг от друга и определяются многими факторами. Это обстоятельство должно учитываться при использовании данного материала на практике.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yang S.G., et al. // Phys. Lett. A. 2003. 318, № 4–5
2. Ведерников А.П. Изоляция оксидных пленок алюминия – Казань: ЦБТИ, 1959. – С. 91-93.
3. F. Paulik, J. Paulic, L. Erdey // Z. anal. Chem., 1958. – V. 160. – P. 241.
4. Компанеев Е.Ю. Взаимодействие с водой анодного оксида. Диссерт. канд. хим. наук. – Барнаул. - 1980. – 190 с.
5. А.В. Вихарев, В.И. Верещагин, А.А. Вихарев, И.Н. Заезжаева, Л.Ю. Макаренко // Ползуновский вестник. – Барнаул, 2004. - №4. – С. 104-107.

## КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ , $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$ и $\text{Mn}_5(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_3$ В СЕРНОКИСЛОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

А. Б. Шеин

*В работе изложены результаты исследования коррозионно-электрохимического поведения  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$ , а также соединений типа  $\text{Mn}_5(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_3$  в сернокислом электролите. Показано, что анодная стойкость германида марганца в сернокислом электролите существенно ниже, чем силицида марганца, что связано с меньшей стойкостью Ge в сравнении с Si, и лучшей растворимостью оксидов германия. Соединения  $\text{Mn}_5(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_3$  характеризуются сложным электрохимическим поведением, при анализе которого следует учитывать такие внутренние факторы процесса, как состав поверхностных слоев и появление связи Ge-Si в соединениях.*

Поиск и разработка новых коррозионно-стойких материалов приводит к необходимости исследования ранее не изученных в коррозионном аспекте сплавов и, в частности, интерметаллических и металлоподобных соединений. Отсутствие единых теоретических

концепций, позволяющих прогнозировать электрохимические характеристики таких материалов, исходя из их качественного и количественного состава, серьезно сдерживает быстрое развитие данной области электрохимического материаловедения.

Ранее нами подробно исследовано электрохимическое поведение силицидов и германидов марганца в кислых электролитах [1-3], и показано, что анодный процесс на этих электродах протекает селективно и характеризуется преимущественной ионизацией металлического компонента.

Представляет интерес исследовать более сложные, многокомпонентные объекты – соединения типа  $Mn_5(Ge_{1-x}Si_x)_3$ .

Физические характеристики этих соединений описаны в [4,5], а их электрохимические свойства ранее не изучались.

Цель работы – исследовать коррозионно-электрохимическое поведение, а также кинетику парциальных электродных процессов на  $Mn_5(Ge_{1-x}Si_x)_3$ , где  $x = 0.05 - 0.9$  в сернокислом электролите.

Изготовление образцов  $Mn_5(Ge_{1-x}Si_x)_3$ , подготовка электродов к исследованиям, методики электрохимических измерений аналогичны использованным ранее [1-3]. Поляризационные потенциостатические и циклические (скорость развертки потенциала  $v = 5 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ ) кривые снимали с помощью потенциостата ПИ-50-1. Рабочий раствор – 0.5 М  $H_2SO_4$ . Значения потенциала  $E$  в работе приведены к стандартной водородной шкале.

Потенциостатические поляризационные кривые (ПК) для Si, Ge,  $Mn_5Si_3$ ,  $Mn_5Ge_3$ , а также для  $Mn_5(Ge_{1-x}Si_x)_3$ , полученные в 0.5М  $H_2SO_4$ , представлены на рисунке 1, результаты их обработки – в таблице 1. Видно (рисунок 1,а), что скорость катодного процесса возрастает с увеличением количества Si в соединениях, исключение составляет сам  $Mn_5Si_3$ , при этом катодные ПК многокомпонентных электродов всё больше походят на катодную ПК Si, как по величине Тафелева наклона  $b_k$ , так и по значениям плотности катодных токов  $i_k$ .

Известно, что потенциал коррозии марганца  $E_{кор} \approx -1.0 \text{ В}$ . Лимитирующей стадией реакции выделения водорода на Mn является, вероятно, разряд ионов  $H_3O^+$ . Высокое значение  $b_k$  на Si, очевидно, связано с окисленностью поверхности электрода даже при сильно отрицательных  $E$ . Катодная ПК Ge имеет характерный излом. Эффект снижения перенапряжения при низких плотностях тока обусловлен изменением состояния поверхности Ge-электрода, а именно, прохождением через точку нулевого заряда. При малых поляризациях, одновременно с выделением водорода, продолжается саморастворение Ge, при больших поляризациях наблюдается одновременное выделение водорода и образование  $GeH_4$ . Порядок катодной реакции  $n$

на  $Mn_5Si_3$  равен 0.61 [3]. Дробное значение  $n$  может быть, по-видимому, связано с тем, что выделение водорода на силициде марганца реализуется по разным маршрутам на металлической и неметаллической компонентах соединения. Особенности катодного поведения  $Mn_5Ge_3$ , вероятно, определяются металлическим компонентом, при этом  $n = 0,81$ . По-видимому, на  $Mn_5Ge_3$ , как и на Mn, лимитирующей стадией катодного процесса является разряд ионов  $H_3O^+$ . Вместе с тем, при  $E$  более положительных, чем потенциал коррозии Mn, участок катодной ПК для  $Mn_5Ge_3$  напоминает катодную ПК для чистого Ge. При  $E$ , более отрицательных, чем  $E_{кор}$  Mn, наклон катодной ветви ПК для  $Mn_5Ge_3$  уменьшается, катодные токи увеличиваются, стремясь к значениям  $i_k$ , характерным для Mn.

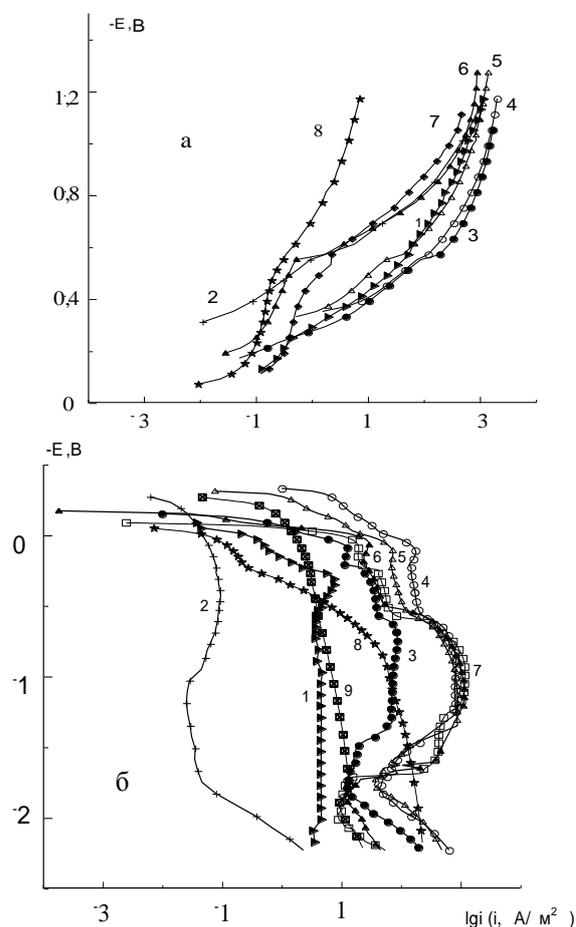


Рисунок 1. Катодные (а) и анодные (б) потенциостатические поляризационные кривые, полученные в 0.5М  $H_2SO_4$ : 1 - Si, 2 -  $Mn_5Si_3$ , 3 -  $Mn_5Ge_{0.60}Si_{2.40}$ , 4 -  $Mn_5Ge_{2.40}Si_{0.60}$ , 5 -  $Mn_5Ge_{2.55}Si_{0.45}$ , 6 -  $Mn_5Ge_{2.85}Si_{0.15}$ , 7 -  $Mn_5Ge_3$ , 8 - Ge, 9 -  $Mn_5Ge_{0.30}Si_{2.70}$

Все вышеперечисленные факторы могут оказать влияние на реакцию выделения во-

**КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ  $Mn_5Si_3$ ,  $Mn_5Ge_3$  и  $Mn_5(Ge_{1-x}Si_x)_3$  В  
СЕРНОКИСЛОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ**

дорода на  $Mn_5(Ge_{1-x}Si_x)_3$ , которая протекает с разной скоростью на атомах компонент, составляющих соединения.

Таблица 1

Кинетические параметры электрохимических процессов на Mn, Ge, Si,  $Mn_5Si_3$ ,  $Mn_5Ge_3$  и  $Mn_5(Ge_{1-x}Si_x)_3$  в 0.5M  $H_2SO_4$

Электрод	$E_{корр}$ , В	$i_{корр}$ , А/м <sup>2</sup>	$b_k$ , В	$b_a$ , В
Mn	-0.677	34.70	0.146	0.060
Ge	-0.062	$1.24 \cdot 10^{-2}$	0.144	0.096
Si	-0.077	$5.62 \cdot 10^{-2}$	0.151	0.110
$Mn_5Ge_3$	-0.112	0.224	0.173	0.069
$Mn_5Ge_{2.85}Si_{0.15}$	-0.162	$2.69 \cdot 10^{-2}$	0.191	0.062
$Mn_5Ge_{2.55}Si_{0.45}$	-0.302	0.759	0.163	0.079
$Mn_5Ge_{2.40}Si_{0.60}$	-0.322	0.288	0.160	0.120
$Mn_5Ge_{0.60}Si_{2.40}$	-0.152	$3.63 \cdot 10^{-2}$	0.147	0.139
$Mn_5Si_3$	-0.297	$1.57 \cdot 10^{-2}$	0.127	0.153

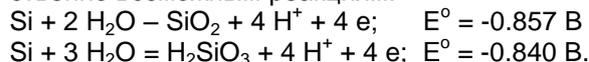
Потенциалы коррозии соединений  $Mn_5Ge_{2.55}Si_{0.45}$  и  $Mn_5Ge_{2.4}Si_{0.6}$  имеют значения близкие к  $E_{корр}$  для  $Mn_5Si_3$ , хотя ток коррозии этих сплавов больше, чем  $i_{корр}$  силицида марганца.

Скорость анодного растворения марганца высока: плотность анодного тока ( $i_a$ ) в диапазоне  $\Delta E = -0.6...+2.0$  В равна  $1.3 \cdot 10^3$  А/м<sup>2</sup>. В то же время анодное растворение кремния происходит со скоростью меньшей ~ на 3 порядка величины  $i_a$ , нежели растворение марганца, а значение  $E_{корр}$  для Si ~ -0.1 В. Согласно литературным данным [7], равновесный потенциал чистой неокисленной поверхности кремния в кислой среде  $E = -0.86$  В, но в обычных условиях из-за присутствия оксидной пленки потенциал коррозии кремния равен -0.1 В. Германий растворяется при анодной поляризации значительно сильнее, чем кремний, но слабее, чем марганец [3]. Еще более существенное понижение  $i_a$  наблюдается для силицида марганца. Скорость анодного растворения  $Mn_5Si_3$  ~ на 4 порядка ниже, чем скорость растворения Mn и ~ на 2 порядка ниже, чем  $i_a$  для Si [3]. Германид марганца обладает существенно меньшей анодной стойкостью в сравнении с силицидом (рисунок 1,б) и, кроме того, при анодной поляризации он растворяется лучше, чем чистый германий, но медленнее, чем марганец.

Резкое различие в анодном поведении марганца и его силицида вряд ли обусловлено простым повышением прочности связи Mn-Si в сравнении с Mn-Mn. Очевидно, оно также связано с различными механизмами их растворения. Стандартный потенциал мар-

ганца  $E_{Mn^{2+}/Mn}^0 = -1.18$  В, а его пассивация не наблюдается в области потенциалов  $\Delta E = -1.18...+1.40$  В при pH = 0 – 1. Согласно [7], в этой области E марганец растворяется с образованием  $Mn^{2+}$ . По данным работы [8], при значениях  $E \geq 0,6$  В образуются оксиды марганца, которые не обладают значительной плотностью, чтобы пассивировать Mn. Указывается на возможность образования на Mn многофазных пленок с увеличением или уменьшением степени окисления марганца уже после их образования. Это, в частности, осложняет достижение воспроизводимости результатов при изучении растворения марганца в различных средах. При наличии на поверхности электрода пористой пленки электролит соприкасается через поры не только с рядом оксидов различного состава, но и с металлом, и говорить в данном случае об одном потенциалопределяющем процессе, по мнению автора [8], трудно.

В той же области потенциалов кремний находится в окисленном состоянии соответственно возможным реакциям:



Кремний обладает большим сродством к кислороду. Существование оксидной пленки можно обнаружить даже после анодной поляризации Si-электрода в растворе HF, в котором пленка хорошо растворима.

В случае силицида марганца  $Mn_5Si_3$  имеет место селективное растворение марганца из подрешетки в металлоподобном соединении, сопровождаемое окислением кремния до  $SiO_2$ . В таком случае растворение Mn может контролироваться как его диффузией в сплаве, так и диффузией его окисленной формы в порах поверхностного слоя, состоящего из  $SiO_2$ . Причем, чем выше содержание Si в сплавах с металлами, тем более компактные и плотные пленки образуются на поверхности.

Механизм растворения  $Mn_5Ge_3$ , по-видимому, иной, чем  $Mn_5Si_3$ . При анодной поляризации в исследуемой области потенциалов германий образует оксиды GeO и  $GeO_2$ . Оксид  $GeO_2$  малоустойчив и способен растворяться уже в  $H_2O$ . Оксид GeO более стоек, однако его растворимость, конечно, существенно выше, нежели диоксида кремния. По данным работы [7], образующаяся на поверхности Ge-электрода в процессе анодной поляризации оксидная пленка не обладает пассивирующими свойствами и не тормозит реакцию анодного растворения до тех пор, пока не возникнут затруднения с удале-

нием продуктов реакции от поверхности электрода. Согласно [9], при окислении Ge при  $E = 0.15 - 0.35$  В на поверхности происходит электрохимическая адсорбция кислорода (1-13 монослоев в зависимости от  $E$  и времени окисления). Окисление при  $E \geq 0.35$  В приводит к дополнительному образованию монослоя оксида GeO. При  $E \geq 0.57$  В на поверхности германия образуются толстые слои фазового оксида, которые не восстанавливаются полностью при катодной поляризации. Вследствие более высокой стойкости  $\text{SiO}_2$  силицид  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  обладает большим химическим сопротивлением в кислотах по сравнению с германидом  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$ . При анодной поляризации  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$  в раствор переходят оба компонента соединения (в отличие от  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ ), правда, с различными скоростями (германий растворяется медленнее марганца). С этим связан тот факт, что анодные токи для  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$  ниже, чем для Mn, но выше, чем для Ge.

Таким образом, при анодном растворении  $\text{Mn}_5(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_3$  следует учитывать селективную ионизацию Mn при достаточно отрицательных потенциалах, а также возможность образования на поверхности смеси оксидов Si и Ge, один из которых является достаточно растворимым, а другой ( $\text{SiO}_2$ ) – уникально стойким в кислых средах.

Анодная ПК  $\text{Mn}_5\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{2.7}$  располагается в области потенциалов, характерных для ПК Si, а до 0.6 В повторяет ход кривой  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ . Такое поведение этого соединения, вероятно, обусловлено атомами Si. С уменьшением в решетке сплава Ge-Si числа атомов Ge по мере замещения его кремнием, связи Ge-Ge постепенно превращаются в связи Ge-Si, причем возможно появление и связей Si-Si. При дальнейшем анодном растворении ( $E > 0.6$  В)  $\text{Mn}_5\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{2.7}$  большой вклад в процесс вносят атомы Ge. Вид ПК для других исследуемых многокомпонентных соединений с меньшим содержанием Si напоминает скорее кривую анодного растворения Ge, что подтверждает значительную роль атомов германия в анодном процессе на исследуемых сплавах.

Из результатов, приведенных на рисунке 1,б, следует, что наибольшей анодной стойкостью обладает  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ . Замена атомов Si на атомы Ge вызывает, как правило, рост  $i_a$ , а анодные ПК соединений показывают сложную зависимость  $\lg i$  от  $E$ . Так анодная стойкость  $\text{Mn}_5\text{Ge}_{0.30}\text{Si}_{2.70}$  уменьшается приблизительно на 2 порядка, а  $\text{Mn}_5\text{Ge}_{0.60}\text{Si}_{2.40}$  - на 3 порядка по сравнению с  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ . Такое повышение  $i_a$  характерно для сплавов с содержа-

нием 1.88%, 5.62%, 7.50% атомов Si вплоть до потенциала приблизительно равного 0.6 В, при котором происходит образование  $\text{GeO}_2$  и его химическое растворение (в случае чистого германия). Вследствие более низких значений  $E_{\text{кор}}$  соединений  $\text{Mn}_5\text{Ge}_{2.55}\text{Si}_{0.45}$  и  $\text{Mn}_5\text{Ge}_{2.55}\text{Si}_{0.45}$  по сравнению с  $E_{\text{кор}}$  Si и Ge, на начальной стадии анодного процесса происходит селективное растворение атомов Mn из соединений. Далее анодные кривые соединений совпадают с анодной ПК германида марганца, при этом фиксируются значения плотности токов, приблизительно равные  $1000 \text{ A/m}^2$ . При  $E > 1.2$  В на всех кривых исследуемых сплавов, за исключением  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ , наблюдаются осцилляции тока, скорее всего, связанные с процессами пассивации-депассивации поверхности сплавов оксидами Ge.

Исследование анодного процесса методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) показало, что для  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  анодный пик тока практически вырождается уже на 4-5 циклах. Данные результаты согласуются с предположением о селективном растворении марганца и обеднении им поверхностных слоев сплава.

ЦВА-кривые прямого и обратного хода для Mn и Ge различаются слабо, что доказывает отсутствие пассивации данных материалов в сернокислом электролите, а величины  $i_a$  во всех циклах намного выше, чем для Si и  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ . Наиболее сложную форму имеют ЦВА-кривые для  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$ . Вслед за участком, характеризующимся малыми  $i_a$ , на кривых наблюдается заметный рост значений плотности анодного тока, а начиная с  $E > 1,2$  В, фиксируются осцилляции тока, связанные, возможно, с процессами образования-разрушения оксидных пленок. На участках кривых обратного хода значения  $i_a$  также остаются достаточно высокими. С увеличением № цикла анодные токи уменьшаются в значительно меньшей степени, чем для силицида марганца.

Метод циклической вольтамперометрии позволяет установить появление осцилляций тока при  $E > 1.2$  В для  $\text{Mn}_5\text{Ge}_{2.4}\text{Si}_{0.6}$  (рисунок 2).

Значение тока для первого пика в случае  $\text{Mn}_5\text{Ge}_{0.6}\text{Si}_{2.4}$  существенно уменьшается по сравнению с  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$ , а на втором цикле этот пик совсем исчезает. На ЦВА кривой для  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  анодный пик при этих же потенциалах не наблюдается. Очевидно, анодный пик при  $E \approx 0.2-0.3$  В объясняется ионизацией атомов Ge в соединениях. С этим же связано возникновение осцилляций тока на кривых прямого и обратного хода для многокомпонентных со-

## КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ $Mn_5Si_3$ , $Mn_5Ge_3$ и $Mn_5(Ge_{1-x}Si_x)_3$ В СЕРНОКИСЛОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

единений с малым содержанием Si (1.88%, 5.62%, 7.50%), подобных таковым для  $Mn_5Ge_3$ . На ЦВА-кривой соединения с 30% атомов Si ( $Mn_5Ge_{0.6}Si_{2.4}$ ) осцилляции тока едва заметны только в первом цикле, а в последующих циклах они вырождаются (рисунок 2), а для  $Mn_5Si_3$  такие осцилляции тока вообще не характерны.

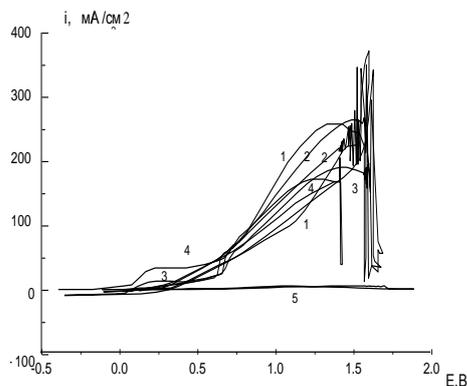


Рисунок 2. Первые циклы циклических вольт-амперных кривых соединений, полученные в 0.5M  $H_2SO_4$  при скорости развёртки 5 мВ/с: 1 -  $Mn_5Ge_3$ , 2 -  $Mn_5Ge_{2.85}Si_{0.15}$ , 3 -  $Mn_5Ge_{2.55}Si_{0.45}$ , 4 -  $Mn_5Ge_{2.40}Si_{0.60}$ , 5 -  $Mn_5Ge_{0.60}Si_{2.40}$

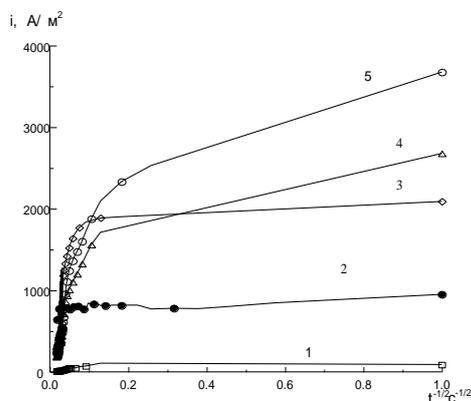


Рисунок 3. Хроноамперометрические кривые в 1n  $H_2SO_4$ : 1 -  $Mn_5Ge_{0.60}Si_{2.40}$ , 2 -  $Mn_5Ge_3$ , 3 -  $Mn_5Ge_{2.85}Si_{0.15}$ , 4 -  $Mn_5Ge_{2.40}Si_{0.60}$ , 5 -  $Mn_5Ge_{2.55}Si_{0.45}$

Электрохимическое поведение исследуемых многокомпонентных соединений изучали также хроноамперометрическим методом. Из полученных зависимостей плотности тока от времени при  $E=1.33$  В (рисунок 3), видно, что на начальной стадии  $Mn_5Ge_{2.85}Si_{0.15}$ , также как и  $Mn_5Ge_3$ , растворяется равномерно ( $i_a$  не зависит от  $t$ ), хотя значения  $i_a$  выше для тройного соединения. Для  $Mn_5Ge_{2.55}Si_{0.45}$ ,  $Mn_5Ge_{2.4}Si_{0.6}$  и  $Mn_5Ge_{0.6}Si_{2.4}$  при малых  $t$  наблюдается зависимость  $i$  от  $t$ , причем  $i_a$  для  $Mn_5Ge_{0.6}Si_{2.4}$  ниже чем  $i_a$  для  $Mn_5Ge_3$ , а для первых двух соеди-

нений - выше. Через 100 секунд с начала анодного процесса скорость растворения соединений падает. При больших значениях  $t$   $i, t^{-1/2}$  - кривые для всех соединений стремятся к нулю. Это является показателем селективного растворения Mn по механизму нестационарной объёмной диффузии при больших  $t$ . Падение плотности тока во времени обусловлено также образованием продуктов коррозии и уменьшением доли свободной поверхности, на которой протекают процессы окисления.

Титриметрическим методом было определено содержание Mn в растворе 0,5M  $H_2SO_4$  после анодной поляризации при  $E=1.33$  В.

Результаты показали, что количество Mn, перешедшего в раствор в результате анодной поляризации соединений  $Mn_5Ge_{2.85}Si_{0.15}$ ,  $Mn_5Ge_{2.55}Si_{0.45}$ ,  $Mn_5Ge_{2.4}Si_{0.6}$  и  $Mn_5Ge_3$ , остаётся практически неизменным. Скорее всего, как и в случае германида марганца, при данном потенциале основным процессом являются электрохимические и химические превращения Ge и его оксидов, а атомы Mn селективно растворяются по типу твёрдофазной диффузии. Количества Mn в сернокислом растворе существенно уменьшаются с ростом Si в сплаве до 30%.

Поведение тройных соединений с небольшим содержанием Si ( $Mn_5Ge_{2.85}Si_{0.15}$ ,  $Mn_5Ge_{2.55}Si_{0.45}$ ,  $Mn_5Ge_{2.4}Si_{0.6}$ ) в области потенциалов начала анодного растворения (до  $E \approx 0.6$  В), скорее всего, объясняется появлением новой связи Ge-Si.

Анодная стойкость германида марганца в сернокислом электролите существенно ниже, чем силицидов марганца, что связано с меньшей стойкостью Ge в сравнении с Si, и лучшей растворимостью оксидов германия, так как существенную роль здесь играет степень локализации валентных электронов Si и Ge и образование стабильных  $sp^3$  - конфигураций, которые у Ge энергетически менее устойчивы, чем у Si.

Таким образом, многокомпонентные соединения  $Mn_5(Ge_{1-x}Si_x)_3$  характеризуются сложным электрохимическим поведением, при анализе которого следует учитывать такие внутренние факторы процесса, как: шероховатость, состав поверхностных слоев, а также появление связи Ge-Si в соединениях.

Работа выполнена при финансовой поддержке аналитической ведомственной целевой программы Минобразования РФ «Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2010 годы)».

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бояринцева Е.Н., Шеин А.Б. // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73. № 11. С. 1840-1842.
2. Шеин А.Б., Зубова Е.Н. // Защита металлов. 2005. Т. 41. № 3. С. 258-266.
3. Шеин А.Б., Зубова Е.Н. // Электрохимия. 2004. Т. 40. №2.С. 222-227.
4. Panissod P., Qachaqu A., Kappel G. // J.Phys.C.: Solid State Phys. 1984. Vol. 17. № 32. P. 5799-5810.
5. Kappel G., Fischer G., and Jae'gle' A. // Phys. Status Solidi (a). 1976. Vol. 34. P. 691-696.
6. Жураковский Е.А., Францевич И.Н. Рентгеновские спектры и электронная структура силицидов и германидов. - Киев: Наук. думка. 1981. - 319с.
7. Справочник химика / Под ред. Никольского Б.П. Л.: Химия. 1964. Т.3. 1006 с.
8. Агладзе Р.И. Коррозия марганца и его сплавов // Труды 3-го Междунар. конгресса по коррозии металлов. М.: Мир. 1968. Т.1. С.244-256.
9. Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П. Свойства неорганических соединений: Справочник. Л.: Химия. 1983. -392 с.

## ВЛИЯНИЕ ОКСИДОВ И ХЛОРИДОВ МЕТАЛЛОВ НА ПАРАМЕТРЫ ЭНЕРГОВЫДЕЛЕНИЯ В ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ НИТРАТА АММОНИЯ

В.Н. Попок, В.Н. Хмелев

*В статье представлены результаты исследования влияния оксидов и хлоридов металлов на параметры горения и термического разложения энергетических конденсированных систем на основе бесхлорного окислителя нитрата аммония.*

### ВВЕДЕНИЕ

Как показано в литературе [1-4], одной из важнейших проблем, сдерживающих применение нитрата аммония (НА) в смесевых энергетических материалах (ЭМ), является низкая эффективность горения как самого НА, так и топливных систем на его основе. Под низкой эффективностью горения понимают низкие значения скорости и температуры горения, а также, как следствие, высокие значения энергомассовых потерь на агломерацию и шлакообразование при горении металлизированных ЭМ на основе НА.

Одним из эффективных путей решения рассматриваемых проблем является применение в смесях ЭМ на основе НА катализаторов термического разложения и горения. Выбор катализаторов горения и термического разложения смесевых материалов является достаточно сложной проблемой, которую в общем случае необходимо связывать с физико-химическими особенностями этих процессов. Непосредственное применение данных по катализу горения и разложения индивидуальных соединений зачастую оказывается невозможным применительно к гетерогенным смесям на их основе. В качестве примера такой ситуации можно привести результаты

А.П. Глазковой [3], показавшей, что такой самый эффективный катализатор разложения и горения нитрата аммония как бихромат калия, в смесевых гетерогенных композициях сохраняет свою эффективность только в смесях ЭМ на основе нитрозэфирных горючих связующих.

Специфической особенностью НА и ЭМ на его основе является существование расплавленного слоя НА на поверхности горящих образцов, что облегчает образование как сажистого слоя в окрестности поверхности горения, так и накопление частиц катализатора в этой области и возможность перевода некоторых из катализаторов в растворенное состояние в расплаве НА, что существенно изменяет параметры каталитической эффективности. При выборе конкретных классов катализаторов для анализа их каталитической эффективности в настоящей работе руководствовались как литературными данными, в основном изложенными в работах А.П. Глазковой и Г.Б. Манелиса с сотрудниками [2, 3], так и результатами качественной теории катализа [5]. Кроме этого, принималось во внимание, что некоторые катализаторы могут участвовать в обменных процессах с алюминием (например, хлорид олова (II)) при сопутствующем растворении окисной пленки на