

Термодинамика химической и электрохимической устойчивости сплавов системы Mo–Si

© Николайчук Павел Анатольевич⁺ и Тюрин Александр Георгиевич*

Кафедра аналитической и физической химии. Челябинский государственный университет.

Ул. Братьев Кашириных, 129. г. Челябинск, 454026. Россия.

Тел.: (351) 799-70-69. E-mail: nra@csu.ru, tag@csu.ru.

*Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

Ключевые слова: силициды молибдена, низкотемпературное окисление, химическая устойчивость, диаграмма электрохимического равновесия, электрохимическая устойчивость.

Аннотация

В работе рассчитаны и построены диаграмма состояния системы Mo–Si–O и диаграмма потенциал – рН системы Mo–Si–H₂O при 25 °С, давлении воздуха 1 бар и активностях ионов в растворе, равных 1 моль/л. С точки зрения термодинамики рассматривается коррозионно-электрохимическое поведение сплавов системы Mo–Si в водных средах.

Введение

В последние годы появляется всё больше данных, свидетельствующих о перспективности использования некоторых металлоподобных соединений (в том числе силицидов) переходных металлов в качестве новых коррозионно- и износостойких покрытий и защитных материалов [1]. Однако имеющиеся литературные данные по силицидам относятся, в большей степени, к металлам, используемым в ферросплавных производствах. Наиболее полно изучены являются силициды металлов триады железа. Несомненно, изучение свойств силицидов других металлов, например, молибдена, также представляет научно-практический интерес.

Силициды молибдена используют для изготовления высокотемпературных термопар для измерения температур на воздухе до 1700 °С, нагревателей высокотемпературных электропечей сопротивления, работающих без защитной атмосферы [2], для создания материалов, предназначенных для использования в окислительных средах [3]. Перспективным является также использование материалов на основе силицидов молибдена в водных средах. Поэтому термодинамический анализ химической и электрохимической устойчивости сплавов системы молибден – кремний – это важная задача теоретической и прикладной электрохимии.

Экспериментальная часть

Для получения исходных данных, необходимых для проведения расчётов и термодинамического анализа, необходимо проанализировать фазовые диаграммы двойных подсистем системы Mo–Si–O.

Диаграмма состояния системы Mo–Si [4-6] предполагает существование в ней при 25 °С следующих соединений: Mo₃Si, Mo₅Si₃ и MoSi₂. Эти соединения при комнатной температуре являются дальтонидами и не обладают областями нестехиометричности. В работах [4, 5] имеются данные о растворимости кремния в твёрдом молибдене с решёткой о. ц. к. при различных температурах, которые сведены в табл. 1.

Табл. 1. Предельная растворимость кремния в молибдене при различных температурах

Температура, °С	1316	1371	1427	1820	2025
Растворимость Si в (Mo), ат. %	0.727	1.09	2.52	3.59	~ 4

На основании приведённых данных можно утверждать, что при 25 °С возможной растворимостью кремния в молибдене можно пренебречь. Растворимость молибдена в кремнии при этой температуре также исчезающе мала.

Имеющиеся данные о термодинамических характеристиках силицидов молибдена довольно противоречивы [4, 7-10]. Все они представлены в табл. 2. При этом в работах [7, 8] для силицидов Mo_5Si_3 и MoSi_2 имеются данные только об их энтальпиях образования. В этом случае необходимые для расчёта стандартной энергии Гиббса значения абсолютных энтропий данных силицидов вычислялись по формуле Истмена [11].

Табл. 2. Значения стандартных энергий Гиббса образования соединений из элементов ($-\Delta_f G_{298}^o$, Дж/моль)

Соединение	Источник					
	[4]	[7]	[8]	[9]	[10]	[12]
Mo_3Si	116900	103447	102143	116880	119450	–
Mo_5Si_3	311984	249958*	251184*	–	305095	–
MoSi_2	131325	117955*	105390*	131340	142080	–
MoO_2	–	534440	533238	–	–	532011
Mo_4O_{11}	–	–	–	–	–	2546532
Mo_8O_{23}	–	–	–	–	–	5221596
Mo_9O_{26}	–	–	–	–	–	5890149
MoO_3	–	668680	668117	–	–	668079

* Источник содержит только $\Delta_f H_{298}^o$, значение S_{298}^o вычислено по формуле Истмена.

В системе Si–O [5, 6] при 25 °C существует один оксид – SiO_2 . Величина $-\Delta_f G_{298}^o(\text{SiO}_2) = -805067$ Дж/моль взята из справочника [15], поскольку именно это значение согласовано с экспериментально измеренным стандартным потенциалом кремниевого электрода ($\text{SiO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{Si}(\text{алмаз}) + 2\text{H}_2\text{O}$; $\varphi_{298}^o = -0.857$ В).

Диаграмма состояния Mo–O [5] предполагает наличие в системе при 298 К ряда стабильных (MoO_2 , Mo_4O_{11} , Mo_8O_{23} , Mo_9O_{26} , MoO_3) и ряда метастабильных фаз ($\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$, Mo_5O_{14} , $\text{Mo}_{18}\text{O}_{52}$). Последние обычно не учитываются при термодинамическом моделировании. Термодинамические характеристики оксидов молибдена, имеющиеся в работах [7, 8, 12], также приведены в табл. 2. Между оксидами молибдена и кремния никаких промежуточных соединений (силикатов) не образуется [13].

Кроме того, в водных средах оксид кремния может окисляться до силикатов, а оксиды молибдена – до молибдатов. Информация о наиболее вероятных формах нахождения молибдатов в растворе обобщена в работе [14], там же построена уточнённая диаграмма потенциал – pH для чистого молибдена. Данные о характеристиках электрохимических равновесий с участием других ионов заимствованы из справочника [15].

Методика расчёта и построения диаграммы состояния Mo–Si–O и диаграммы потенциал – pH системы Mo–Si–H₂O описана в работе [16].

Результаты и их обсуждение

Диаграмма состояния системы Mo–Si–O при 25 °C приведена на рис. 1. Характеристики инвариантных состояний системы представлены в табл. 3. При этом следует учесть, что во всех представленных в ней равновесиях участвующие в них фазы являются чистыми веществами, то есть мольные доли и активности всех компонентов принимаются равными единице.

Как видно из диаграммы, химическое сродство кремния к кислороду гораздо выше, нежели у молибдена. Следствием этого является тот факт, что кремний, содержащийся в молибден-кремниевых сплавах, будет окисляться в первую очередь. Однако равновесное давление кислорода, необходимое для окисления молибдена из сплавов до его высшего оксида, гораздо ниже, чем давление кислорода воздуха в стандартных условиях. Это значит, что окисление сплавов системы Mo–Si на воздухе должно протекать полностью и завершаться образованием оксидной плёнки, состоящей из MoO_3 и SiO_2 . Конкретный состав оксидной плёнки будет сильно зависеть от содержания кремния в сплаве. Если оно достаточное для того, чтобы образовать на поверхности сплошную плёнку SiO_2 , то молибден останется пассивированным, и не будет окисляться. В противном случае в состав оксидной плёнки также будут входить и различные оксиды молибдена.

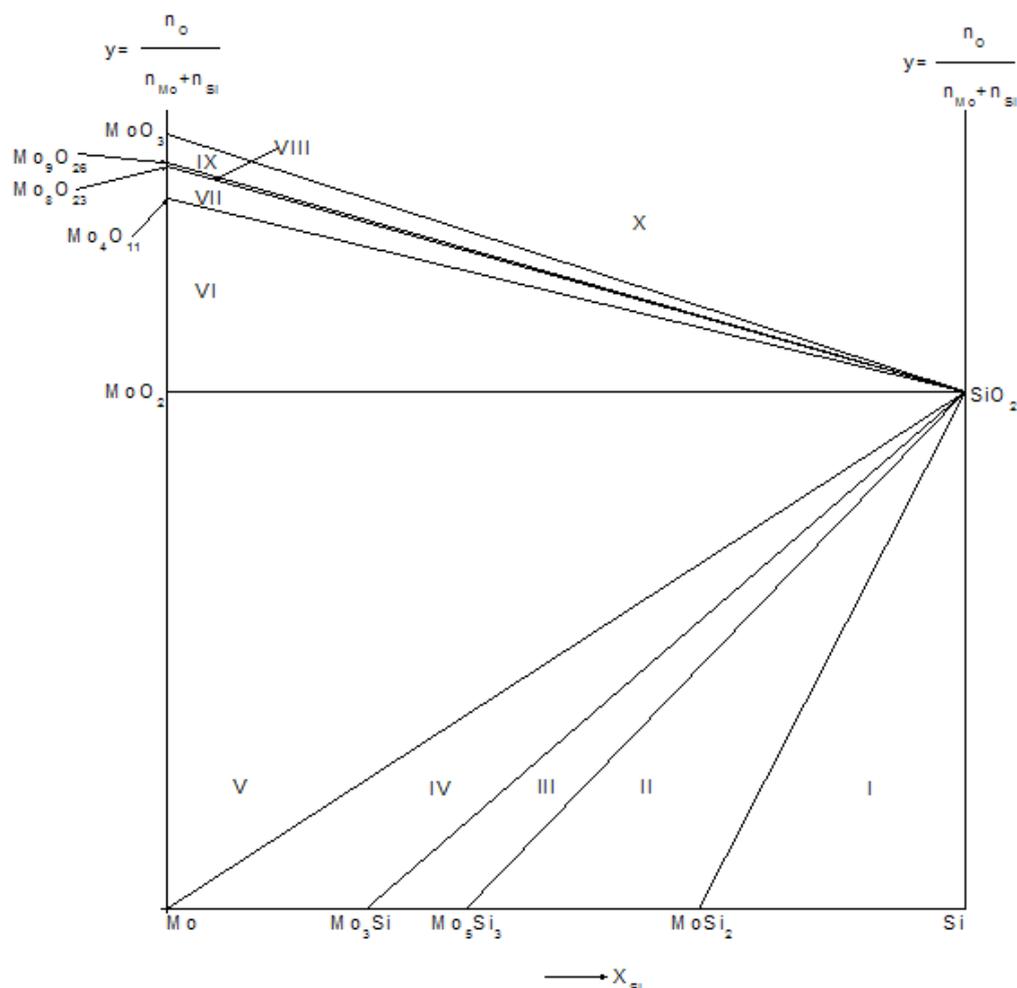


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Mo–Si–O при 25 °С

Табл. 3. Характеристики инвариантных состояний системы Mo–Si–O при температуре 25 °С

№ области	Состояние системы	Уравнение реакции	P_{O_2} , бар
I	MoSi ₂ – Si – SiO ₂	Si + O ₂ = SiO ₂	$7.7 \cdot 10^{-142}$
II	Mo ₅ Si ₃ – MoSi ₂ – SiO ₂	$5\text{MoSi}_2 + 7\text{O}_2 = \text{Mo}_5\text{Si}_3 + 7\text{SiO}_2$	$3.3 \cdot 10^{-133}$
III	Mo ₃ Si – Mo ₅ Si ₃ – SiO ₂	$3\text{Mo}_5\text{Si}_3 + 4\text{O}_2 = 5\text{Mo}_3\text{Si} + 4\text{SiO}_2$	$1.9 \cdot 10^{-126}$
IV	Mo – Mo ₃ Si – SiO ₂	$\text{Mo}_3\text{Si} + \text{O}_2 = 3\text{Mo} + \text{SiO}_2$	$2.4 \cdot 10^{-121}$
V	Mo – MoO ₂ – SiO ₂	$\text{Mo} + \text{O}_2 = \text{MoO}_2$	$3.5 \cdot 10^{-94}$
VI	MoO ₂ – Mo ₄ O ₁₁ – SiO ₂	$8\text{MoO}_2 + 3\text{O}_2 = 2\text{Mo}_4\text{O}_{11}$	$4.5 \cdot 10^{-49}$
VII	Mo ₄ O ₁₁ – Mo ₈ O ₂₃ – SiO ₂	$4\text{Mo}_4\text{O}_{11} + \text{O}_2 = 2\text{Mo}_8\text{O}_{23}$	$9.0 \cdot 10^{-46}$
VIII	Mo ₈ O ₂₃ – Mo ₉ O ₂₆ – SiO ₂	$18\text{Mo}_8\text{O}_{23} + \text{O}_2 = 16\text{Mo}_9\text{O}_{26}$	$2.3 \cdot 10^{-45}$
IX	Mo ₉ O ₂₆ – MoO ₃ – SiO ₂	$2\text{Mo}_9\text{O}_{26} + \text{O}_2 = 18\text{MoO}_3$	$8.9 \cdot 10^{-44}$
X	MoO ₃ – SiO ₂ – {O ₂ }	—	—

Основные химические и электрохимические равновесия в системе Mo–Si–H₂O при стандартных условиях приведены в табл. 4. Диаграмма потенциал – рН системы представлена на рис. 2.

На диаграмме (рис. 2) можно выделить 24 области термодинамической устойчивости различных фаз: I – Mo + Mo₃Si + Mo₅Si₃ + MoSi₂ + Si ; II – Mo + Mo₃Si + Mo₅Si₃ + MoSi₂ + SiO₂ ; III – Mo + Mo₃Si + Mo₅Si₃ + MoSi₂ + SiO₃²⁻ ; IV – Mo + Mo₃Si + Mo₅Si₃ + SiO₂ ; V – Mo + Mo₃Si + Mo₅Si₃ + SiO₃²⁻ ; VI – Mo + Mo₃Si + SiO₂ ; VII – Mo + Mo₃Si + SiO₃²⁻ ; VIII – Mo + SiO₂ ; IX – Mo + SiO₃²⁻ ; X – Mo³⁺ + SiO₂ ; XI – MoO₂ + SiO₂ ; XII – MoO₂ + SiO₃²⁻ ; XIII – MoO₂²⁺ + SiO₂ ; XIV – Mo₄O₁₁ + SiO₂ ; XV – Mo₈O₂₃ + SiO₂ ; XVI – Mo₉O₂₆ + SiO₂ ; XVII – MoO₃ + SiO₂ ;

Табл. 4. Основные химические и электрохимические равновесия в системе Mo–Si–H₂O при температуре 25 °С и давлении воздуха 1 бар

№ линии	Электродная реакция	Равновесный потенциал, В (н. в. э.) или рН раствора
<i>a</i>	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2; P_{\text{H}_2} \approx 5 \cdot 10^{-7} \text{ бар}$	0.186 – 0.0591pH
<i>b</i>	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}; P_{\text{O}_2} \approx 0,21 \text{ бар}$	1.219 – 0.0591pH
1	$\text{SiO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{Si} + 2\text{H}_2\text{O}$	– 0.857 – 0.0591pH
2	$\text{SiO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{Si} + 3\text{H}_2\text{O}$	– 0.444 – 0.0887pH + 0.0148 · lg $a_{\text{SiO}_3^{2-}}$
3	$7\text{SiO}_2 + \text{Mo}_5\text{Si}_3 + 28\text{H}^+ + 28\text{e}^- = 5\text{MoSi}_2 + 14\text{H}_2\text{O}$	– 0.729 – 0.0591pH
4	$7\text{SiO}_3^{2-} + \text{Mo}_5\text{Si}_3 + 42\text{H}^+ + 28\text{e}^- = 5\text{MoSi}_2 + 21\text{H}_2\text{O}$	– 0.317 – 0.0887pH + 0.0148 · lg $a_{\text{SiO}_3^{2-}}$
5	$4\text{SiO}_2 + 5\text{Mo}_3\text{Si} + 16\text{H}^+ + 16\text{e}^- = 3\text{Mo}_5\text{Si}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$	– 0.629 – 0.0591pH
6	$4\text{SiO}_3^{2-} + 5\text{Mo}_3\text{Si} + 24\text{H}^+ + 16\text{e}^- = 3\text{Mo}_5\text{Si}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$	– 0.217 – 0.0887pH + 0.0148 · lg $a_{\text{SiO}_3^{2-}}$
7	$\text{SiO}_2 + 3\text{Mo} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{Mo}_3\text{Si} + 2\text{H}_2\text{O}$	– 0.554 – 0.0591pH
8	$\text{SiO}_3^{2-} + 3\text{Mo} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{Mo}_3\text{Si} + 2\text{H}_2\text{O}$	– 0.141 – 0.0887pH + 0.0148 · lg $a_{\text{SiO}_3^{2-}}$
9	$\text{SiO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	pH=13.94 + 0.5 · lg $a_{\text{SiO}_3^{2-}}$
10	$\text{Mo}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Mo}$	– 0.200 + 0.0197 · lg $a_{\text{Mo}^{3+}}$
11	$\text{MoO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{Mo} + 2\text{H}_2\text{O}$	– 0.152 – 0.0591pH
12	$\text{MoO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{Mo}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	– 0.008 – 0.2364pH – 0.0591 · lg $a_{\text{Mo}^{3+}}$
13	$\text{MoO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{Mo}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.427 – 0.0788pH + 0.0197 · lg $\frac{a_{\text{MoO}_2^{2+}}}{a_{\text{Mo}^{3+}}}$
14	$\text{MoO}_2^{2+} + 2\text{e}^- = \text{MoO}_2$	0.645 + 0.0295 · lg $a_{\text{MoO}_2^{2+}}$
15	$4\text{MoO}_2^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Mo}_4\text{O}_{11} + 6\text{H}^+$	1.035 + 0.1773pH + 0.1182 · lg $a_{\text{MoO}_2^{2+}}$
16	$8\text{MoO}_2^{2+} + 7\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Mo}_8\text{O}_{23} + 14\text{H}^+$	1.506 + 0.4137pH + 0.2364 · lg $a_{\text{MoO}_2^{2+}}$
17	$9\text{MoO}_2^{2+} + 8\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Mo}_9\text{O}_{26} + 16\text{H}^+$	1.623 + 0.4728pH + 0.2660 · lg $a_{\text{MoO}_2^{2+}}$
18	$\text{MoO}_3 + 2\text{H}^+ = \text{MoO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	pH = –1.935 – 0.5 · lg $a_{\text{MoO}_2^{2+}}$
19	$9\text{MoO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Mo}_9\text{O}_{26} + \text{H}_2\text{O}$	0.593 – 0.0591pH
20	$\text{H}_2\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{2-} + 2\text{H}^+ = 8\text{MoO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	pH=1.9 + 0.5 · lg $a_{\text{H}_2\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{2-}}$
21	$9\text{H}_2\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{2-} + 34\text{H}^+ + 16\text{e}^- = 8\text{Mo}_9\text{O}_{26} + 26\text{H}_2\text{O}$	0.719 – 0.1256pH + 0.0332 · lg $a_{\text{H}_2\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{2-}}$
22	$\text{HMo}_8\text{O}_{26}^{3-} + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{2-}$	pH = 2.2 + lg $\frac{a_{\text{HMo}_8\text{O}_{26}^{3-}}}{a_{\text{H}_2\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{2-}}}$
23	$9\text{HMo}_8\text{O}_{26}^{3-} + 43\text{H}^+ + 16\text{e}^- = 8\text{Mo}_9\text{O}_{26} + 26\text{H}_2\text{O}$	0.793 – 0.1588pH + 0.0332 · lg $a_{\text{HMo}_8\text{O}_{26}^{3-}}$
24	$8\text{Mo}_9\text{O}_{26} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 9\text{Mo}_8\text{O}_{23} + \text{H}_2\text{O}$	0.570 – 0.0591pH
25	$\text{HMo}_8\text{O}_{26}^{3-} + 5\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Mo}_8\text{O}_{23} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.768 – 0.1478pH + 0.0295 · lg $a_{\text{HMo}_8\text{O}_{26}^{3-}}$
26	$\text{Mo}_8\text{O}_{23} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{Mo}_4\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O}$	0.564 – 0.0591pH
27	$\text{HMo}_8\text{O}_{26}^{3-} + 7\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{Mo}_4\text{O}_{11} + 4\text{H}_2\text{O}$	0.666 – 0.1034pH + 0.0148 · lg $a_{\text{HMo}_8\text{O}_{26}^{3-}}$
28	$\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-} + \text{H}^+ = \text{HMo}_8\text{O}_{26}^{3-}$	pH 2.5 + lg $\frac{a_{\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}}}{a_{\text{HMo}_8\text{O}_{26}^{3-}}}$
29	$\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-} + 8\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{Mo}_4\text{O}_{11} + 4\text{H}_2\text{O}$	0.703 – 0.1182pH + 0.0148 · lg $a_{\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}}$
30	$8\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-} + 4\text{H}^+ = 7\text{Mo}_8\text{O}_{24}^{4-} + 10\text{H}_2\text{O}$	pH=2.9 + 0.25 · lg $\frac{a_{\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}}^8}{a_{\text{Mo}_8\text{O}_{24}^{4-}}^7}$
31	$4\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-} + 30\text{H}^+ + 14\text{e}^- = 7\text{Mo}_4\text{O}_{11} + 19\text{H}_2\text{O}$	0.727 – 0.1266pH + 0.0169 · lg $a_{\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}}$
32	$\text{Mo}_4\text{O}_{11} + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 4\text{MoO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	0.515 – 0.0591pH
33	$\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-} + 18\text{H}^+ + 14\text{e}^- = 7\text{MoO}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$	0.568 – 0.0760pH + 0.0042 · lg $a_{\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}}$
34	$\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$	pH = 4.4 + 0.5 · lg $\frac{a_{\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}}}{a_{\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}}}$
35	$\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-} + 20\text{H}^+ + 14\text{e}^- = 7\text{MoO}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$	0.605 – 0.0844pH + 0.0042 · lg $a_{\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}}$
36	$7\text{MoO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ = \text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-} + 4\text{H}_2\text{O}$	pH = 7.008 + 0.125 · lg $\frac{a_{\text{MoO}_4^{2-}}^7}{a_{\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}}}$
37	$\text{MoO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{MoO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.842 – 0.1182pH + 0.0295 · lg $a_{\text{MoO}_4^{2-}}$

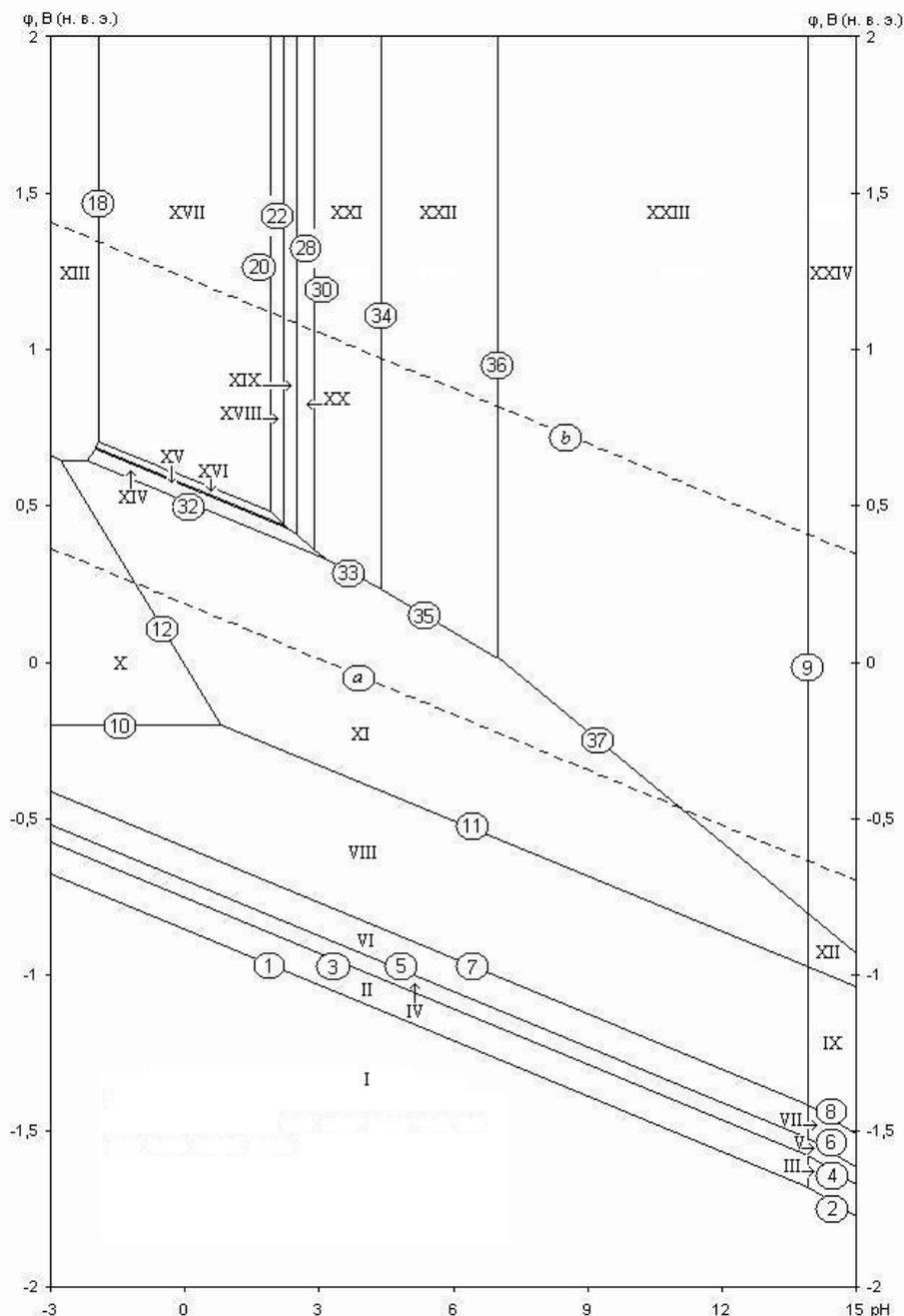


Рис. 2. Диаграмма потенциал – рН системы Mo–Si–H₂O при 25 °С, давлении воздуха 1 бар и $a_i = 1$ моль/л (негидратированная форма оксидов)

XVIII – $H_2Mo_8O_{26}^{2-} + SiO_2$; XIX – $Mo_8O_{26}^{4-} + SiO_2$; XX – $Mo_8O_{26}^{4-} + SiO_2$; XXI – $H_2Mo_7O_{24}^{4-} + SiO_2$; XXII – $Mo_7O_{24}^{6-} + SiO_2$; XXIII – $MoO_4^{2-} + SiO_2$; XXIV – MoO_4^{2-}, SiO_3^{2-} .

Область I – это область иммунности (или термодинамической устойчивости) системы, при данных значениях рН среды и равновесного потенциала; все её компоненты не будут подвергаться коррозии. В областях II–IX происходит селективное окисление кремния из сплава. При этом происходит последовательное образование всё более богатых молибденом фаз, вплоть до чистого молибдена, а избыточный кремний окисляется до кремнезёма (области II, IV, VI, VIII) или, в сильнощелочных средах, до метасиликат-ионов.

Области X и XIII соответствуют селективной коррозии молибдена, при которой он активно переходит в раствор в виде катионов Mo^{3+} или MoO_2^{2+} .

При значениях потенциалов и рН, соответствующих областям XI, XII, XIV–XVII, создаются термодинамические условия для окисления молибдена до одного из его оксидов. Это области пассивации сплавов по молибдену. Области XVIII–XXIV – области перепас-

Полная исследовательская публикация _____ Николайчук П.А. и Тюрин А.Г.
сивации сплавов по молибдену: в них оксидная плёнка подвергается дальнейшему окислению, и частично переходит в раствор в виде одного из молибдат-ионов.

Линии *a* и *b* на диаграмме соответствуют работе водородного и кислородного электродов, соответственно. Область потенциалов и рН, лежащая между ними, соответствует электрохимической устойчивости воды. Как видно из рис. 2, молибден обладает очень узкой областью активного растворения, поскольку катионы молибдена и молибденила существуют только в сильноокислых средах. Однако, область его пассивации по потенциалам также довольно мала, и чем более щелочной является среда, тем шире становится область транспассивности. В целом, электрохимическая устойчивость молибден-кремниевых сплавов также целиком определяется содержанием в них кремния. Несмотря на то, что окисление кремниевой составляющей сплавов начинается раньше (по потенциалам), чем окисление молибдена, оксидная плёнка SiO₂ является гораздо более стойкой в химическом и электрохимическом плане, чем плёнки из оксидов молибдена. Если кремния в сплаве достаточно для того, чтобы образовать на его поверхности сплошную плёнку кремнезёма, то активное окисление молибдена протекать вообще не будет. В этом случае те или иные оксиды молибдена могут входить в состав пассивирующей плёнки лишь в виде локальных включений.

Выводы

1. Рассчитаны и построены диаграмма состояния системы Mo–Si–O и диаграмма потенциал – рН системы Mo–Si–H₂O при 25 °С, давлении 1 бар и активностях ионов в растворе, равных 1 моль/л.
2. Проведён термодинамический анализ химической и электрохимической устойчивости молибден-кремниевых сплавов. Показано, что они определяются содержанием в сплавах кремния.

Литература

- [1] Шейн А.Б. Электрохимия силицидов и германидов переходных металлов: монография. *Пермь: Изд-во Пермского гос. ун-та. 2009. 269с.*
- [2] Силициды: лаборатория материаловедения. URL: <<http://lm-sgc.ru/silycidi.htm>>.
- [3] Композиционный жаростойкий и жаропрочный материал: патент Российской Федерации № 2154122 от 10.08.2000. URL:<<http://ru-patent.info/21/50-54/2154122.html>>.
- [4] A.V Gokhale and G.J Abbaschian. The Mo-Si (Molybdenum-Silicon) system. *Journal of Phase Equilibria*, **1991**. Vol.12. No.4. P.493-498.
- [5] Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник. *М.: Машиностроение. 2000. Т.3. Кн.1. С.449-452.*
- [6] FactSage Databases: база данных фазовых диаграмм. URL: <<http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation>>.
- [7] Рузинов Л.П., Гуляницкий Б.С. Равновесные превращения металлургических реакций. *М.: Металлургия. 1975. 416с.*
- [8] Термические константы веществ: база данных. URL: <<http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv.pl?show=welcom.html>>
- [9] Могутнов Б.М., Томилин И.А., Шварцман Л.А. Термодинамика сплавов железа: монография. *М.: Металлургия. 1984. 208с.*
- [10] C. Vahlas, P.Y. Chevalier, and E. Blanquet. A Thermodynamic evaluation of four Si-M (M = Mo, Ta, Ti, W) binary systems. *CALPHAD*. **1989**. Vol.13. No.3. P.273-292.
- [11] Тюрин А.Г. Термодинамический анализ образования фаз в процессах электролитического осаждения титана из водных растворов. *Электрохимия. 1990. Вып.26. №12. С.1599-1605.*
- [12] JANAF Thermochemical Tables. Third Edition. *J. Phys. Chem. Ref. Data. 1985. Vol.14. Suppl.1.*
- [13] Торопов Н.А., Борзаковский В.П. и др. Диаграммы состояния силикатных систем: справочник. *М.-Л.: Наука. 1965. Вып.2. 372с.*
- [14] Николайчук П.А., Тюрин А.Г. Уточнённая диаграмма Пурбе для молибдена. *Бутлеровские сообщения. 2011. Т.24. №2. С.101-105.*
- [15] Сухотин А.М. Справочник по электрохимии. *Л.: Химия. 1981. 488с.*
- [16] Тюрин А.Г. Термодинамика химической и электрохимической устойчивости сплавов: учебное пособие. В 2 ч. Ч. 2. Низкотемпературное окисление. *Челябинск: Изд-во Челяб. гос. ун-та. 2004. 91с.*