

## Термодинамика химической и электрохимической устойчивости сплавов системы Cu–Si

© Николайчук Павел Анатольевич<sup>+</sup> 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: [npa@csu.ru](mailto:npa@csu.ru), [tag@csu.ru](mailto>tag@csu.ru).

\*Ведущий направление; <sup>+</sup>Поддерживающий переписку

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

### Аннотация

В работе рассчитаны и построены диаграмма состояния системы Cu–Si–O и диаграмма потенциал – рН системы Cu–Si–H<sub>2</sub>O при 25 °С, давлении 1 бар и активностях ионов в растворе, равных 1 и 10<sup>-6</sup> моль/л. С точки зрения термодинамики рассматривается коррозионно-электрохимическое поведение сплавов системы Cu–Si в водных средах.

### Введение

Легирование медных сплавов кремнием позволяет повысить их прочность, пластичность, улучшить механические, литейные и противокоррозионные свойства. Кремнистые бронзы и латуни являются весьма дешёвыми заменителями оловянных бронз. Кроме того, кремний может входить и в другие сплавы на основе меди – с алюминием, никелем, маарганцем [1]. Поэтому система “медь – кремний” – очень важная двойная система для металлургии и химической технологии.

В литературе отсутствуют прямые экспериментальные данные о коррозионно-электрохимическом поведении сплавов двойной системы Cu–Si. Поэтому теоретическое описание поведения этой системы в газовых кислородсодержащих, а также в водных средах – это важная научная задача. Кроме того, термодинамический анализ данной двойной системы позволит в дальнейшем использовать его результаты при описании таких технологически важных тройных систем, как Cu–Zn–Si, Cu–Al–Si, Cu–Ni–Si и Cu–Mn–Si. Ранее [2] уже была сделана попытка термодинамического описания химической и электрохимической устойчивости системы Cu–Si, однако эта работа основывается не на последнем варианте диаграммы состояния Cu–Si, а также не учитывает всех возможных равновесий в системе Cu–H<sub>2</sub>O. Цель настоящей работы – уточнить и дополнить диаграмму состояния системы Cu–Si–O, а также диаграмму электрохимического равновесия системы Cu–Si–H<sub>2</sub>O.

### Экспериментальная часть

Первым шагом на пути решения проблемы термодинамического описания системы Cu–Si–O является рассмотрение двойных подсистем данной системы.

Диаграмма состояния системы Cu–Si исследовалась и дополнялась неоднократно. Её последний вариант приведён в справочнике [3] и работе [4], авторы которой обобщили и систематизировали все имеющиеся литературные данные. В системе медь – кремний при 25 °С существуют следующие фазы: α-фаза (твёрдый раствор Si в (Cu) с решёткой г.ц.к.), γ-, ε- и η''-фазы, которые являются промежуточными соединениями. Несмотря на то, что все силициды меди обладают, в той или иной степени, областью гомогенности, при стандартной температуре она ничтожно мала, и их можно считать дальтонидами. По данным работы [4], при низких температурах они имеют состав Cu<sub>56</sub>Si<sub>11</sub> (γ), Cu<sub>15</sub>Si<sub>4</sub> (ε) и Cu<sub>19</sub>Si<sub>6</sub> (η'').

Достоверная информация о стандартных энергиях Гиббса образования силицидов меди в литереатуре отсутствует. Авторы работы [4] попытались оценить эти величины, однако результат их оценки

ТЕРМОДИНАМИКА ХИМИЧЕСКОЙ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ СПЛАВОВ... 88-94  
 неудовлетворителен, поскольку, согласно их данным, устойчивость силицидов с повышением температуры возрастает, что противоречит физическому смыслу. Имеющиеся же справочные данные [5] соответствуют устаревшему варианту диаграммы состояния, в котором силициды имеют другой состав.

Поэтому было принято решение, взяв за основу эти данные [5], оценить энергии Гиббса образования силицидов меди по методу Горичева [6], пользуясь модифицированным вариантом формулы для вычислений [7]. Исходные данные для расчётов, а также их результаты представлены в табл. 1.

**Табл. 1.** Расчёт стандартных энергий Гиббса образования силицидов меди из элементов

Исходные данные [5]		Результаты расчётов	
Соединение	$-\Delta_f G_{298}^o$ , Дж/моль	Соединение	$(-\Delta_f G_{298}^o)$ , Дж/моль
Cu <sub>33</sub> Si <sub>7</sub>	2711960	Cu <sub>56</sub> Si <sub>11</sub> ( $\gamma$ )	4266560
Cu <sub>15</sub> Si <sub>4</sub>	1513610	Cu <sub>15</sub> Si <sub>4</sub> ( $\epsilon$ )	1513610
Cu <sub>3</sub> Si	351640	Cu <sub>19</sub> Si <sub>6</sub> ( $\eta''$ )	2162250

Избыточная энергия Гиббса  $\alpha$ -фазы (твёрдого раствора кремния в меди) описывается авторами [4] с использованием двухпараметрической варианта ряда Редлиха-Кислера:

$$G^E = x_{Cu} \cdot x_{Si} \cdot \sum_{i=0}^1 (L_{Cu, Si}^{(i)} \cdot (x_{Cu} - x_{Si})^i) \quad (1),$$

где параметры модели имеют следующую температурную зависимость:

$$L_{Cu, Si}^{(0)} = -42203.5 + 13.89137 \cdot T \quad (2),$$

$$L_{Cu, Si}^{(1)} = -1102.2 - 18.177912 \cdot T \quad (3).$$

В системе Si–O [3] при 25 °C существует один оксид – SiO<sub>2</sub>. Величина  $-\Delta_f G_{298}^o(\text{SiO}_2) = -805067$  Дж/моль взята из справочника [8], поскольку именно это значение согласовано с экспериментально измеренным стандартным потенциалом кремниевого электрода ( $\text{SiO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{Si}(\text{алмаз}) + 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\phi_{298}^o = -0.857\text{В}$ ).

В системе Cu–O [3] широко известны два оксида – Cu<sub>2</sub>O и CuO. Их термодинамические характеристики, взятые из [9-11], обобщены в табл. 2. Однако, в настоящее время известно, что при окислении меди также может образовываться и оксид меди(III). Авторы [12] провели термодинамическую оценку его характеристик:  $\Delta_f H_{298}^o = -355 \text{ кДж/моль}$ ;  $S_{298}^o = 100 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$ .

Кроме того, между оксидами CuO и SiO<sub>2</sub> возможно образование промежуточного соединения CuSiO<sub>3</sub> [13]. Значение его энергии Гиббса образования также приведено в табл. 2.

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

Соединение	Источник		
	[9]	[10]	[11]
Cu <sub>2</sub> O	147848	150548	147886
CuO	127890	129365	128292
CuSiO <sub>3</sub>	949240	–	–

В водных средах оксид кремния может окисляться до SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, а медь может формировать ионы CuO<sub>2</sub><sup>2-</sup> и HCuO<sub>2</sub><sup>-</sup>. Информация о химических и электрохимических равновесиях с участием меди обобщена в работе [14], там же построена уточнённая диаграмма потенциал – pH для чистой меди.

Методика расчёта и построения диаграммы состояния Cu–Si–O и диаграммы потенциал – pH системы Cu–Si–H<sub>2</sub>O описана в работе [15].

Результаты и их обсуждение

При рассмотрении равновесия  $\alpha$ -фазы с  $\gamma$ -фазой вычислена предельная растворимость кремния в меди с решёткой г.ц.к. при 25 °С. Она составляет чуть более 4 ат. %. При этом твёрдый раствор Si в (Cu) характеризуется значительными отрицательными отклонениями от идеальности.

Диаграмма состояния системы Cu–Si–O при 25 °С приведена на рис. 1. Характеристики равновесных состояний системы представлены в табл. 3. В тех случаях, когда в равновесиях участвуют не чистые вещества, приведены их мольные доли и вычисленные активности.

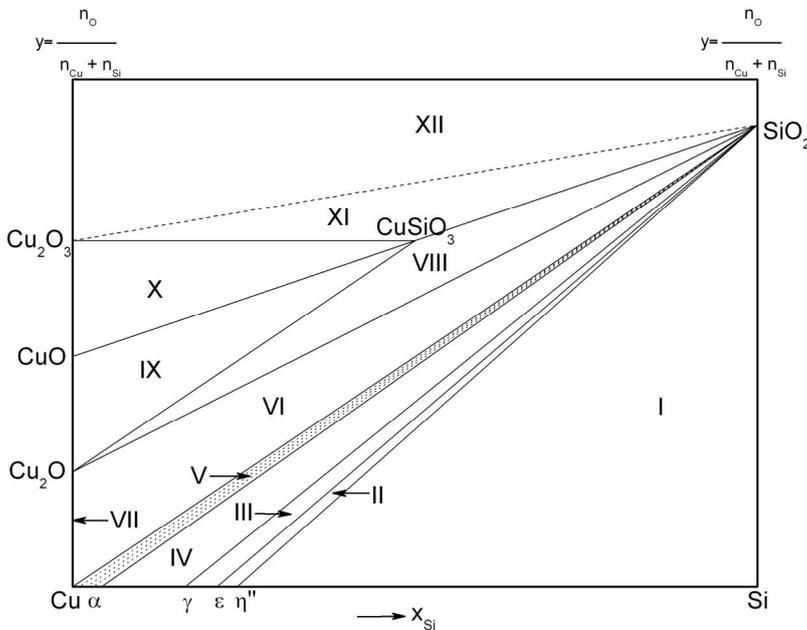


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Cu–Si–O при 25 °С

Как видно из диаграммы, химическое сродство кремния к кислороду намного выше, нежели у меди. Кремний, содержащийся в медь-кремниевых сплавах, будет единственным продуктом окисления, если его содержание в сплавах превышает  $10^{-78}$  ат. %. Однако, если содержание кремния в сплаве недостаточное для того, чтобы образовать на поверхности сплошную плёнку SiO<sub>2</sub>, то медь не останется пассивированной, и в состав оксидной плёнки также могут входить и различные её оксиды, а также силикат CuSiO<sub>3</sub>.

Основные химические и электрохимические равновесия в системе Cu–Si–H<sub>2</sub>O при стандартных условиях приведены в табл. 4.

Табл. 3. Характеристики равновесных состояний системы Cu–Si–O при температуре 25 °С

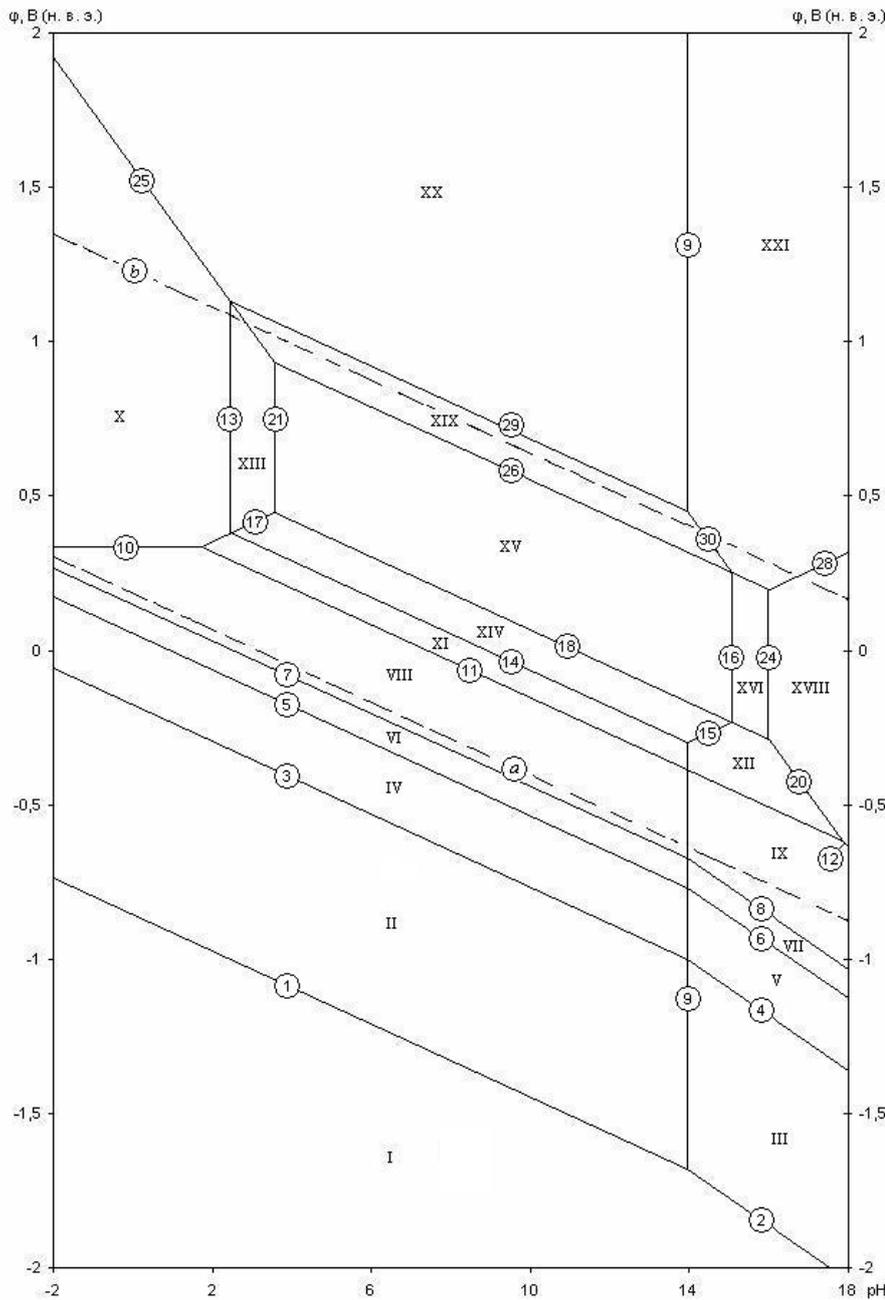
№ области	Состояние системы	Уравнение реакции	$P_{O_2}$ , бар
I	Cu <sub>19</sub> Si <sub>6</sub> –Si–SiO <sub>2</sub>	Si + O <sub>2</sub> = SiO <sub>2</sub>	$7.7 \cdot 10^{-142}$
II	Cu <sub>15</sub> Si <sub>4</sub> –Cu <sub>19</sub> Si <sub>6</sub> –SiO <sub>2</sub>	$15Cu_{19}Si_6 + 4O_2 = 19Cu_{15}Si_4 + 14SiO_2$	$8.3 \cdot 10^{-96}$
III	Cu <sub>56</sub> Si <sub>11</sub> –Cu <sub>15</sub> Si <sub>4</sub> –SiO <sub>2</sub>	$56Cu_{15}Si_4 + 59O_2 = 15Cu_{56}Si_{11} + 59SiO_2$	$3.6 \cdot 10^{-80}$
IV	Cu( $\alpha$ )–Cu <sub>56</sub> Si <sub>11</sub> –SiO <sub>2</sub>	$Cu_{56}Si_{11} + 11O_2 = 56Cu(\alpha) + 11SiO_2$ $x_{Si(\alpha)} = 0.042; a_{Cu(\alpha)} = 0.92$	$7.0 \cdot 10^{-76}$
V	Cu( $\alpha$ )–SiO <sub>2</sub>	Si( $\alpha$ ) + O <sub>2</sub> = SiO <sub>2</sub>	—
VI	Cu( $\alpha$ )–Cu <sub>2</sub> O–SiO <sub>2</sub>	$4Cu(\alpha) + O_2 = 2Cu_2O;$ Si( $\alpha$ ) + O <sub>2</sub> = SiO <sub>2</sub>	$3.4 \cdot 10^{-54}$
VII	Cu( $\alpha$ )–Cu <sub>2</sub> O	$4Cu(\alpha) + O_2 = 2Cu_2O$	—
VIII	Cu <sub>2</sub> O–CuSiO <sub>3</sub> –SiO <sub>2</sub>	$2Cu_2O + 4SiO_2 + O_2 = 4CuSiO_3$	$2.4 \cdot 10^{-48}$
IX	Cu <sub>2</sub> O–CuO–CuSiO <sub>3</sub>	$2Cu_2O + O_2 = 4CuO$	$2.2 \cdot 10^{-39}$
X	CuO–Cu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –CuSiO <sub>3</sub>	$4CuO + O_2 = 2Cu_2O_3$	$1.4 \cdot 10^{-6}$
XI	Cu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –CuSiO <sub>3</sub> –SiO <sub>2</sub>	$4CuSiO_3 + O_2 = 2Cu_2O_3 + 4SiO_2$	1282.62
XII	Cu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –SiO <sub>2</sub> –{O <sub>2</sub> }	—	—

Диаграмма потенциал – рН системы при активностях ионов в растворе, равных 1 моль/л, представлена на рис. 2, а при  $10^{-6}$  моль/л – на рис. 3.

На диаграмме (см. рис. 2 и 3) можно выделить 21 область термодинамической устойчивости различных фаз: I –  $\alpha$ -фаза (Cu) +  $\gamma$ -фаза (Cu<sub>56</sub>Si<sub>11</sub>) +  $\epsilon$ -фаза (Cu<sub>15</sub>Si<sub>4</sub>) +  $\eta''$ -фаза (Cu<sub>19</sub>Si<sub>6</sub>) + Si; II –  $\alpha$ -фаза (Cu) +  $\gamma$ -фаза (Cu<sub>51</sub>Si<sub>14</sub>) +  $\epsilon$ -фаза (Cu<sub>15</sub>Si<sub>4</sub>) +  $\eta''$ -фаза (Cu<sub>19</sub>Si<sub>6</sub>) + SiO<sub>2</sub>;

**Табл. 4.** Основные химические и электрохимические равновесия в системе Cu–Si–H<sub>2</sub>O при температуре 25 °С и давлении 1 бар

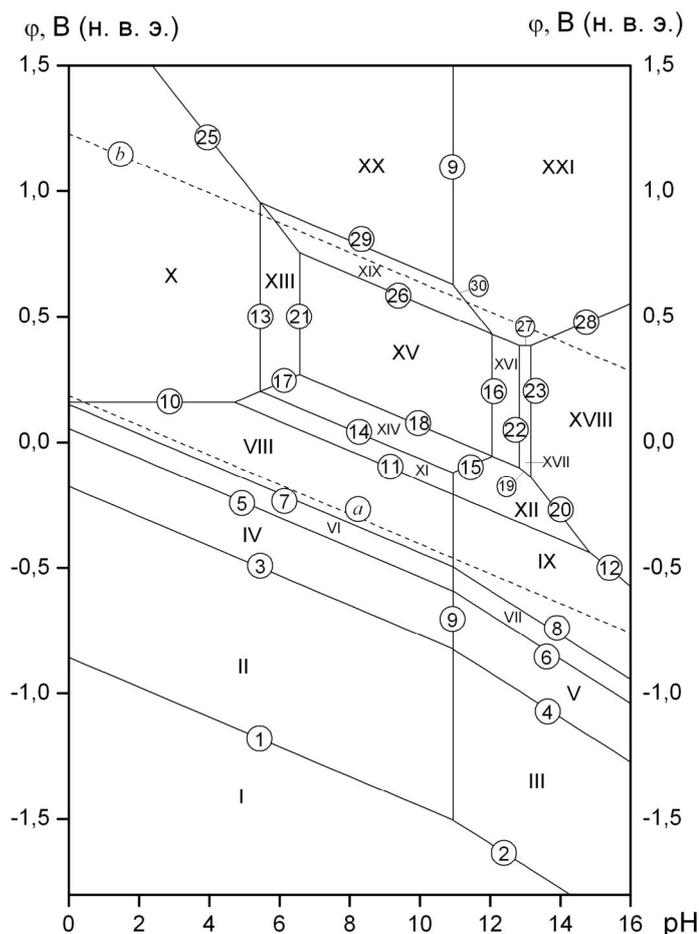
№ линии	Электродная реакция	Равновесный потенциал, В (н. в. э.) или pH раствора
<i>a</i>	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2; P_{\text{H}_2} \approx 5 \cdot 10^{-7} \text{ бар}$	$0.186 - 0.0591 \cdot \text{pH}$
<i>b</i>	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}; P_{\text{O}_2} \approx 0,21 \text{ бар}$	$1.219 - 0.0591 \cdot \text{pH}$
1	$\text{SiO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{Si} + 2\text{H}_2\text{O}$	$-0.857 - 0.0591 \cdot \text{pH}$
2	$\text{SiO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{Si} + 3\text{H}_2\text{O}$	$-0.444 - 0.0887 \cdot \text{pH} + 0.0148 \cdot \lg a_{\text{SiO}_3^{2-}}$
3	$14\text{SiO}_2 + 19\text{Cu}_{15}\text{Si}_4 + 56\text{H}^+ + 56\text{e}^- = 15\text{Cu}_{19}\text{Si}_6 + 28\text{H}_2\text{O}$	$-0.176 - 0.0591 \cdot \text{pH}$
4	$14\text{SiO}_3^{2-} + 19\text{Cu}_{15}\text{Si}_4 + 84\text{H}^+ + 56\text{e}^- = 15\text{Cu}_{19}\text{Si}_6 + 42\text{H}_2\text{O}$	$0.236 - 0.0887 \cdot \text{pH} + 0.0148 \cdot \lg a_{\text{SiO}_3^{2-}}$
5	$59\text{SiO}_2 + 15\text{Cu}_{56}\text{Si}_{11} + 236\text{H}^+ + 236\text{e}^- = 56\text{Cu}_{15}\text{Si}_4 + 118\text{H}_2\text{O}$	$0.055 - 0.0591 \cdot \text{pH}$
6	$59\text{SiO}_3^{2-} + 15\text{Cu}_{56}\text{Si}_{11} + 354\text{H}^+ + 236\text{e}^- = 56\text{Cu}_{15}\text{Si}_4 + 177\text{H}_2\text{O}$	$0.467 - 0.0887 \cdot \text{pH} + 0.0148 \cdot \lg a_{\text{SiO}_3^{2-}}$
7	$11\text{SiO}_2 + 56\text{Cu}(\alpha) + 44\text{H}^+ + 44\text{e}^- = \text{Cu}_{56}\text{Si}_{11} + 22\text{H}_2\text{O}; a_{\text{Cu}(\alpha)} = 0,92$	$0.151 - 0.0591 \cdot \text{pH}$
8	$11\text{SiO}_3^{2-} + 56\text{Cu}(\alpha) + 66\text{H}^+ + 44\text{e}^- = \text{Cu}_{56}\text{Si}_{11} + 33\text{H}_2\text{O}; a_{\text{Cu}(\alpha)} = 0.92$	$0.563 - 0.0887 \cdot \text{pH} + 0.0148 \cdot \lg a_{\text{SiO}_3^{2-}}$
9	$\text{SiO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{pH} = 13.94 + 0.5 \cdot \lg a_{\text{SiO}_3^{2-}}$
10	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}(\alpha); a_{\text{Cu}(\alpha)} \approx 1$	$0.337 + 0.0295 \cdot \lg a_{\text{Cu}^{2+}}$
11	$\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{Cu}(\alpha) + \text{H}_2\text{O}; a_{\text{Cu}(\alpha)} \approx 1$	$0.439 - 0.0591 \cdot \text{pH}$
12	$\text{CuO}_2^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Cu}(\alpha) + 2\text{H}_2\text{O}; a_{\text{Cu}(\alpha)} \approx 1$	$1.494 - 0.1182 \cdot \text{pH} + 0.0295 \cdot \lg a_{\text{CuO}_2^{2-}}$
13	$\text{CuSiO}_3 + 2\text{H}^+ = \text{Cu}^{2+} + \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{pH} = 2.46 - 0.5 \cdot \lg a_{\text{Cu}^{2+}}$
14	$2\text{CuSiO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$0.526 - 0.0591 \cdot \text{pH}$
15	$2\text{CuSiO}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{SiO}_3^{2-} + 2\text{H}^+$	$-1.123 + 0.0591 \cdot \text{pH} - 0.0591 \cdot \lg a_{\text{SiO}_3^{2-}}$
16	$\text{CuO} + \text{SiO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{CuSiO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{pH} = 15.06 + 0.5 \cdot \lg a_{\text{SiO}_3^{2-}}$
17	$2\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	$0.235 + 0.0591 \cdot \text{pH} + 0.0591 \cdot \lg a_{\text{Cu}^{2+}}$
18	$2\text{CuO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$0.658 - 0.0591 \cdot \text{pH}$
19	$2\text{HCuO}_2^- + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Cu}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$	$1.771 - 0.1182 \cdot \text{pH} + 0.0591 \cdot \lg a_{\text{HCuO}_2^-}$
20	$2\text{CuO}_2^{2-} + 6\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Cu}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$	$2.549 - 0.1773 \cdot \text{pH} + 0.0591 \cdot \lg a_{\text{CuO}_2^{2-}}$
21	$\text{CuO} + 2\text{H}^+ = \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{pH} = 3.58 - 0.5 \cdot \lg a_{\text{Cu}^{2+}}$
22	$\text{HCuO}_2^- + \text{H}^+ = \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{pH} = 18.83 + \lg a_{\text{HCuO}_2^-}$
23	$\text{CuO}_2^{2-} + \text{H}^+ = \text{HCuO}_2^-$	$\text{pH} = 13.16 + \lg \frac{a_{\text{CuO}_2^{2-}}}{a_{\text{HCuO}_2^-}}$
24	$\text{CuO}_2^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{pH} = 15.99 + 0.5 \cdot \lg a_{\text{CuO}_2^{2-}}$
25	$\text{Cu}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{Cu}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	$1.566 - 0.1773 \cdot \text{pH} - 0.0591 \cdot \lg a_{\text{Cu}^{2+}}$
26	$\text{Cu}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$	$1.143 - 0.0591 \cdot \text{pH}$
27	$\text{Cu}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 2\text{HCuO}_2^-$	$0.030 - 0.0591 \cdot \lg a_{\text{HCuO}_2^-}$
28	$\text{Cu}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 2\text{CuO}_2^{2-} + 2\text{H}^+$	$-0.748 + 0.0591 \cdot \text{pH} - 0.0591 \cdot \lg a_{\text{CuO}_2^{2-}}$
29	$\text{Cu}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{CuSiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$1.275 - 0.0591 \cdot \text{pH}$
30	$\text{Cu}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{CuSiO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	$2.924 - 0.1773 \cdot \text{pH} + 0.0591 \cdot \lg a_{\text{SiO}_3^{2-}}$



**Рис. 2.** Диаграмма потенциал – рН системы Cu–Si–H<sub>2</sub>O при 25 °С, давлении 1 бар и  $a_i = 1$  моль/л (негидратированная форма оксидов)

III – α-фаза (Cu) + γ-фаза (Cu<sub>51</sub>Si<sub>14</sub>) + ε-фаза (Cu<sub>15</sub>Si<sub>4</sub>) + η'-фаза (Cu<sub>19</sub>Si<sub>6</sub>) + SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>; IV – α-фаза (Cu) + γ-фаза (Cu<sub>51</sub>Si<sub>14</sub>) + ε-фаза (Cu<sub>15</sub>Si<sub>4</sub>) + SiO<sub>2</sub>; V – α-фаза (Cu) + γ-фаза (Cu<sub>51</sub>Si<sub>14</sub>) + ε-фаза (Cu<sub>15</sub>Si<sub>4</sub>) + SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>; VI – α-фаза (Cu) + γ-фаза (Cu<sub>51</sub>Si<sub>14</sub>) + SiO<sub>2</sub>; VII – α-фаза (Cu) + γ-фаза (Cu<sub>51</sub>Si<sub>14</sub>) + SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>; VIII – α-фаза (Cu) + SiO<sub>2</sub>; IX – α-фаза (Cu) + SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>; X – Cu<sup>2+</sup> + SiO<sub>2</sub>; XI – Cu<sub>2</sub>O + SiO<sub>2</sub>; XII – Cu<sub>2</sub>O + SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>; XIII – Cu<sup>2+</sup> + CuSiO<sub>3</sub>; XIV – Cu<sub>2</sub>O + CuSiO<sub>3</sub>; XV – CuO + CuSiO<sub>3</sub>; XVI – CuO + SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>; XVII – HCuO<sub>2</sub><sup>-</sup>, SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>; XVIII – CuO<sub>2</sub><sup>2-</sup>, SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>; XIX – Cu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + CuSiO<sub>3</sub>; XX – Cu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + SiO<sub>2</sub>; XXI – Cu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>.

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 медью фаз,



**Рис. 3.** Диаграмма потенциал – pH системы Cu–Si–H<sub>2</sub>O при 25 °С, давлении 1 бар и  $a_i = 10^{-6}$  моль/л (негидратированная форма оксидов)

Области X и XIII соответствуют селективной коррозии меди, при которой она переходит в раствор в виде ионов  $\text{Cu}^{2+}$ .

Все другие области, кроме областей XVII и XVIII, соответствуют пассивации медно – кремниевых сплавов. Здесь термодинамически устойчивой фазой является один из оксидов меди или же соединение  $\text{CuSiO}_3$ . Однако, в областях XVII и XVIII создаются условия, при которых оба компонента сплава – и медь, и кремний – переходят в раствор в виде ионов, при этом целостность оксидной плёнки нарушается. Это области транспассивного состояния сплава.

Линии *a* и *b* на диаграмме соответствуют работе водородного и кислородного электродов, соответственно. Область потенциалов и pH, лежащая между ними, соответствует электрохимической устойчивости воды.

В целом, химическая и электрохимическая устойчивость медно-кремниевых сплавов целиком зависит от содержания в них кремния.

### Выводы

1. Рассчитаны и построены диаграмма состояния системы Cu–Si–O и диаграмма потенциал – pH системы Cu–Si–H<sub>2</sub>O при 25 °С, давлении 1 бар и активностях ионов в растворе, равных 1 и  $10^{-6}$  моль/л.
2. Проведён термодинамический анализ химической и электрохимической устойчивости медь-кремниевых сплавов. Показано, что они определяются содержанием в сплавах кремния.

## Литература

- [1] Лахтин Ю.М., Леонтьева В.П. Материаловедение. М.: *Машиностроение*. **1990**. 527с.
- [2] Тюрин А.Г. Термодинамика химической и электрохимической устойчивости алюминиевых, кремнистых и оловянных бронз. *Защита металлов*. **2008**. Т.44. №2. С.1-9.
- [3] Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. М.: *Машиностроение*. **2000**. Т.3. №1. С.449-452.
- [4] Xinyan Yan, Y.A. Chang. A thermodynamic analysis of the Cu–Si system. *Journal of Alloys and Compounds*. **2000**. No.308. P.221-229.
- [5] Смитлз К. Дж. Металлы. М.: *Металлургия*. **1975**. 416с.
- [6] 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**. 472с.
- [7] Николаичук П.А. и др. Термодинамика химической и электрохимической устойчивости сплавов системы Mn – Si. *Вестник ЮурГУ. Серия “Химия”*. **2010**. №31 (207). Вып.4. С.72-82.
- [8] Сухотин А.М. Справочник по электрохимии. Л.: *Химия*. **1981**. 488с.
- [9] Рузинов Л.П., Гуляницкий Б.С. Равновесные превращения металлургических реакций. М.: *Металлургия*. **1975**. 416с.
- [10] Термические константы веществ: база данных. URL: <<http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv.pl?show=welcom.html>>
- [11] JANAF Thermochemical Tables. Third Edition. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. **1985**. Vol.14. No.1.
- [12] Моисеев Г.К. и др. Температурные зависимости приведённой энергии Гиббса некоторых неорганических веществ: альтернативный банк данных ASTRA. OWN. *Екатеринбург: УрОРАН*. **1997**. 230с.
- [13] Торопов Н.А., Борзаковский В.П., и др. Диаграммы состояния силикатных систем. М.-Л.: *Наука*. **1965**. Вып.2. 372с.
- [14] Николаичук П.А., Тюрин А.Г., Канатьева И.И. Уточнённая диаграмма Пурбе для меди. Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: Межвузовский сборник научных трудов VII Всероссийской конференции молодых учёных с международным участием. Саратов: *ООО Издательство “КУБиК”*. **2010**. С.287-291.
- [15] 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.