

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА КОРРОЗИОННО-  
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ СПЛАВОВ  
СИСТЕМЫ МАРГАНЕЦ – ГЕРМАНИЙ**

**А. Г. Тюрин**, П. А. Николайчук, А. М. Кабардин

*Кафедра аналитической и физической химии,  
ФГБОУ ВПО «Челябинский государственный университет»,  
ул. Братьев Кашириных, 129, 454001, Челябинск, Россия,  
E-Mail: nra@csu.ru.*

**Аннотация:** Описаны термодинамические свойства  $\beta$ - и  $\gamma$ - твёрдых металлических растворов системы Mn – Ge в области низких температур. Оценены стандартные энергии Гиббса образования германидов и германатов марганца  $Mn_{3,4}Ge$ ,  $Mn_7Ge_3$ ,  $Mn_5Ge_3$ ,  $Mn_{11}Ge_8$ ,  $MnGeO_3$  и  $Mn_2GeO_4$ . Построены фазовая диаграмма системы Mn – Ge – O и диаграмма потенциал – pH системы Mn – Ge – H<sub>2</sub>O при 25°C и 1 бар. Обсуждаются термодинамические особенности коррозионно-электрохимического поведения системы Mn – Ge.

**Ключевые слова:** германиды марганца, система Mn – Ge, диаграмма состояния системы Mn – Ge – O, диаграмма потенциал – pH системы Mn – Ge – H<sub>2</sub>O, химическая и электрохимическая устойчивость.

THERMODYNAMIC EVALUATION OF THE CORROSION-  
ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF  
MANGANESE - GERMANIUM SYSTEM ALLOYS

**A. G. Tyurin**, P. A. Nikolaychuk, A. M. Kabardin

*Department of Analytical and Physical Chemistry,  
Chelyabinsk State University,  
Brat'yev Kashirinykh Street, 129, 454001, Chelyabinsk, Russia,  
E-Mail: npa@csu.ru.*

**Abstract:** The thermodynamic properties of  $\beta$ - and  $\gamma$ - solid metallic solutions of the Mn - Ge system at the low temperatures were described. The standard Gibbs energies of formation of manganese germanides and germanates  $\text{Mn}_{3.4}\text{Ge}$ ,  $\text{Mn}_7\text{Ge}_3$ ,  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$ ,  $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$ ,  $\text{MnGeO}_3$  and  $\text{Mn}_2\text{GeO}_4$  were estimated. The state diagram of the Mn - Ge - O system and the potential - pH diagram of the Mn - Ge -  $\text{H}_2\text{O}$  system at 25°C and 1 bar were plotted. The thermodynamic features of the corrosion-electrochemical behaviour of the Mn - Ge system alloys were discussed.

**Keywords:** manganese germanides, Mn - Ge system, Mn - Ge - O system state diagram, potential - pH diagram of Mn - Ge -  $\text{H}_2\text{O}$  system, chemical and electrochemical stability.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Задача оптимизации коррозионных потерь материалов, эксплуатируемых в различных агрессивных средах, до сих пор остаётся чрезвычайно актуальной. Одним из перспективных направлений коррозиологии является поиск новых материалов, обладающих уникальными физико-химическими свойствами и функциональными характеристиками. Примерами таких материалов могут служить металлоподобные интерметаллические соединения переходных металлов [1], в частности, германиды марганца. Германиды марганца обладают необычными магнитными [2 - 4] и термоэлектрическими [5] свойствами и представляют интерес для промышленности. Поэтому исследование их коррозионно-электрохимических свойств является важной научной задачей. Электрохимия интерметаллических и металлоподобных соединений является теоретической основой таких технологических процессов, как электрорафинирование металлов, электрохимическая размерная обработка, получение скелетных катализаторов. Анодные реакции на данных соединениях представляют собой один из парциальных коррозионных процессов, который определяют характер их коррозионного поражения.

Сплавы германия и марганца представляют собой практически неисследованные в коррозионно-электрохимическом плане объекты, несмотря на то, что электрохимическое поведение германидов марганца в различных электролитах изучается [6, 7]. Однако результаты теоретических исследований коррозионных свойств марганец-германиевых сплавов могут существенно дополнить и расширить имеющийся материал. Технология

производства материалов системы  $Mn - Ge$  требует информации об этих материалах, а также о других формах существования марганца и германия в рудах чёрных и цветных металлов. Цель данной работы – в рамках термодинамической теории провести описание коррозионно-электрохимического поведения сплавов системы  $Mn - Ge$ .

## 2. МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ И ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ $Mn - Ge$

Фазовая диаграмма системы  $Mn - Ge$  представлена в работах [8 - 11]. В системе при  $25^{\circ}C$  существуют четыре соединения стехиометрического состава ( $Mn_{3,4}Ge$ ,  $Mn_7Ge_3$ ,  $Mn_5Ge_3$ ,  $Mn_{11}Ge_8$ ), два твёрдых раствора германия в марганце ( $\beta$ -фаза с кубической (sub\_A13) решёткой и  $\gamma$ -фаза с гранецентрированной кубической (fcc\_A1) решёткой), чистый  $\alpha$ - $Mn$  с кластерной объёмноцентрированной (cbcc\_A12) решёткой и чистый германий с решёткой алмаза (dia\_A4). Растворимость германия в  $\alpha$ -марганце и марганца в германии с решёткой алмаза при  $25^{\circ}C$  пренебрежимо мала.

### 2.1. Расчёт равновесия $\alpha$ -фазы с $\beta$ -фазой

Это равновесие описывается условием равенства химических потенциалов марганца в обеих фазах. Если выразить избыточный химический потенциал марганца в  $\beta$ -фазе с использованием степенных рядов Редлиха – Кистера [12], это условие преобразуется к следующему:

$$\Delta\mu_{1(\alpha\rightarrow\beta)} = \Delta\mu_{1(\alpha\rightarrow\beta)}^0 + R \cdot T \cdot \ln x_{1(\beta)} + \\ + x_{2(\beta)}^2 \cdot (L_{12(\beta)}^{(0)} + L_{12(\beta)}^{(1)} \cdot (1 - 4x_{1(\beta)}) \cdot T), \text{ Дж/моль}. \quad (1)$$

Обозначения компонентов: 1 – Mn, 2 – Ge,  $L_{12}^{(0)}$  и  $L_{12}^{(1)}$  – параметры в уравнении Редлиха – Кистера. Выражение для мольной энергии Гиббса перехода чистого марганца из  $\alpha$ - в  $\beta$ -фазу получено из базы данных NASA [13]:

$$\Delta\mu_{1(\alpha\rightarrow\beta)}^0 = -2,2714 \cdot T + 2226, \text{ Дж/моль}. \quad (2)$$

По результатам моделирования равновесия путём решения уравнений (1) и (2) получены следующие значения параметров:

$$L_{12(\beta)}^{(0)} = -367670, \text{ Дж/моль}, \quad (3)$$

$$L_{12(\beta)}^{(1)} = -58,564, \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}. \quad (4)$$

## 2.2. Расчёт равновесия $\beta$ -фазы с $\gamma$ -фазой

Это равновесие описывается условием равенства химических потенциалов и марганца и германия в обеих фазах:

$$\Delta\mu_{1(\beta\rightarrow\gamma)} = \Delta\mu_{1(\beta\rightarrow\gamma)}^0 + R \cdot T \cdot \ln \left( \frac{x_{1(\gamma)}}{x_{1(\beta)}} \right) + \\ + x_{2(\gamma)}^2 \cdot (L_{12(\gamma)}^{(0)} + L_{12(\gamma)}^{(1)} \cdot (1 - 4x_{1(\gamma)}) \cdot T) - \\ - x_{2(\beta)}^2 \cdot (L_{12(\beta)}^{(0)} + L_{12(\beta)}^{(1)} \cdot (1 - 4x_{1(\beta)}) \cdot T), \text{ Дж/моль}, \quad (5)$$

$$\Delta\mu_{2(\beta\rightarrow\gamma)} = \Delta\mu_{2(\beta\rightarrow\gamma)}^0 + R \cdot T \cdot \ln \left( \frac{x_{2(\gamma)}}{x_{2(\beta)}} \right) + \\ + x_{1(\gamma)}^2 \cdot (L_{12(\gamma)}^{(0)} + L_{12(\gamma)}^{(1)} \cdot (4x_{2(\gamma)} - 1) \cdot T) - \\ - x_{1(\beta)}^2 \cdot (L_{12(\beta)}^{(0)} + L_{12(\beta)}^{(1)} \cdot (4x_{2(\beta)} - 1) \cdot T), \text{ Дж/моль}. \quad (6)$$

Выражение для мольной энергии Гиббса перехода из  $\beta$ - в  $\gamma$ -фазу для чистого марганца имеется в базе данных NASA [13]:

$$\Delta\mu_{1(\beta \rightarrow \gamma)}^0 = -1,5597 \cdot T + 2123, \text{ Дж/моль}, \quad (7)$$

а энергия Гиббса фазового перехода германия и значения параметров уравнения Редлиха - Кистера для  $\gamma$ -фазы были получены при моделировании равновесия путём решения уравнений (5) - (7):

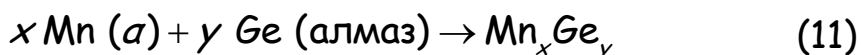
$$\Delta\mu_{2(\beta \rightarrow \gamma)}^0 = -3,6718 \cdot T + 76510, \text{ Дж/моль}, \quad (8)$$

$$L_{12(\gamma)}^{(0)} = -470980, \text{ Дж/моль}, \quad (9)$$

$$L_{12(\beta)}^{(1)} = -74,779, \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}. \quad (10)$$

### 2.3. Оценка энергий Гиббса образования германидов марганца

Согласно справочнику [14], в общем виде энергия Гиббса образования германидов марганца по реакции



может быть представлена уравнением

$$\Delta_f G_T^0(\text{Mn}_x \text{Ge}_y) = x \cdot y \cdot (A \cdot x + B \cdot y), \quad (12)$$

в котором  $A$  и  $B$  - некоторые зависящие от температуры параметры. Для нахождения их значений использованы данные о средних энтальпиях и энтропиях образования некоторых германидов марганца в интервале температур 700 - 1300°C [14], представленные в таблице 1.

Таблица 1.

Средние энтальпии и энтропии образования интерметаллидов состава  $Mn_xGe_y$  в интервале температур 700 - 1300°C [14]

Table 1.

The average enthalpies and entropies of formation of intermetallides of a composition  $Mn_xGe_y$  in the temperature interval 700 - 1300°C [14]

$x$	$y$	$\Delta_f H_T^0$ , Дж/моль	$\Delta_f S_T^0$ , Дж/моль·К
0,57895	0,42105	-16200	5,9
0,625	0,375	-17900	5,6
0,71429	0,28571	-15400	5,5
0,76471	0,23529	-14200	4,5

Таблица 2.

Стандартные энергии Гиббса образования германидов марганца

Table 2.

The standard Gibbs energies of formation of manganese germanides

№	Интерметаллид		$\Delta_f G_{298,15}^0$ , Дж/моль
1	$Mn_{3,4}Ge$	$Mn_{0,77273}Ge_{0,22727}$	-15420
2	$Mn_7Ge_3$	$Mn_{0,7}Ge_{0,3}$	-17550
3	$Mn_5Ge_3$	$Mn_{0,625}Ge_{0,375}$	-19570
4	$Mn_{11}Ge_8$	$Mn_{0,57895}Ge_{0,42105}$	-18650

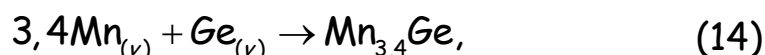
На основании данных таблицы 1 было получено следующее регрессионное уравнение для энергий Гиббса образования интерметаллидов:

$$\Delta_f G_T^0(\text{Mn}_x\text{Ge}_y) = x \cdot y \cdot ((-28,674 \cdot T - 92529) \cdot x + (-17,639 \cdot T - 37442) \cdot y), \text{ Дж/моль}. \quad (13)$$

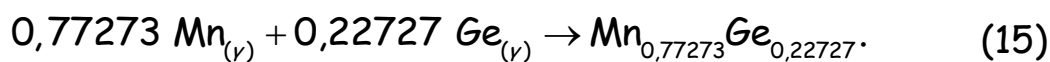
В таблице 2 представлены значения стандартных энергий Гиббса образования германидов марганца, оценённые по уравнению (13).

## 2.4. Расчёт равновесия $\gamma$ -фазы с $\text{Mn}_{3,4}\text{Ge}$

Это равновесие описывается следующей реакцией:



или, в пересчёте на 1 моль интерметаллида



В соответствии с уравнением изотермы химической реакции [15]:

$$\begin{aligned} \Delta_r G_T = -R \cdot T \cdot \ln K = & -0,77273 \cdot R \cdot T \cdot \ln a_{1(\gamma)} - \\ & -0,22727 \cdot R \cdot T \cdot \ln a_{2(\gamma)} = -0,77273 \times \\ & \times (R \cdot T \cdot \ln x_{1(\gamma)} + x_{2(\gamma)}^2 \cdot (L_{12(\gamma)}^{(0)} + L_{12(\gamma)}^{(1)} \cdot (1 - 4x_{1(\gamma)}) \cdot T)) - \\ & -0,22727 \cdot (R \cdot T \cdot \ln x_{2(\gamma)} + x_{1(\gamma)}^2 \times \\ & \times (L_{12(\gamma)}^{(0)} + L_{12(\gamma)}^{(1)} \cdot (4x_{2(\gamma)} - 1) \cdot T)), \text{ Дж/моль}. \end{aligned} \quad (16)$$

Энергия Гиббса реакции (15) может быть вычислена с использованием энергии образования  $\text{Mn}_{0,77273}\text{Ge}_{0,22727}$  и энергий Гиббса фазовых переходов марганца и германия в  $\gamma$ -фазу:

$$\begin{aligned} \Delta_r G_T = \Delta_f G_T^0(\text{Mn}_{0,77273}\text{Ge}_{0,22727}) - \\ -0,77273 \Delta \mu_{1(\alpha \rightarrow \gamma)}^0 - 0,22727 \Delta \mu_{2(\text{алмаз} \rightarrow \gamma)}^0. \end{aligned} \quad (17)$$



Зависимость энергии Гиббса образования германида марганца  $Mn_{0,77273}Ge_{0,22727}$  от температуры, в соответствии с уравнением (13), такова:

$$\Delta G_T^0(Mn_{0,77273}Ge_{0,22727}) = -4,5954 \cdot T - 14051, \text{ Дж/моль}. \quad (18)$$

Энергия Гиббса фазового перехода марганца из  $\alpha$ -фазы в  $\gamma$ -фазу может быть оценена по справочным данным [13]:

$$\Delta \mu_{1(\alpha \rightarrow \gamma)}^0 = \Delta \mu_{1(\alpha \rightarrow \beta)}^0 + \Delta \mu_{1(\beta \rightarrow \gamma)}^0 = -3,8311 \cdot T + 4349, \text{ Дж/моль}. \quad (19)$$

При моделировании равновесия с использованием уравнений (16) - (19) оценена зависимость энергии Гиббса перехода германия из кристаллической решётки алмаза в  $\gamma$ -фазу:

$$\Delta \mu_{2(\text{алмаз} \rightarrow \gamma)}^0 = -18,3687 \cdot T + 307370, \text{ Дж/моль}. \quad (20)$$

## 2.5. Построение фазовой диаграммы системы Mn - Ge в области низких температур

С использованием оцененных термодинамических параметров фаз и энергий Гиббса фазовых переходов произведён расчёт линий фазовых равновесий в системе. Результаты вычисления фазовой диаграммы представлены на рисунках 1а и 1б. Линии на рисунках показывают результаты моделирования, а точки – данные, снятые с диаграммы состояния.

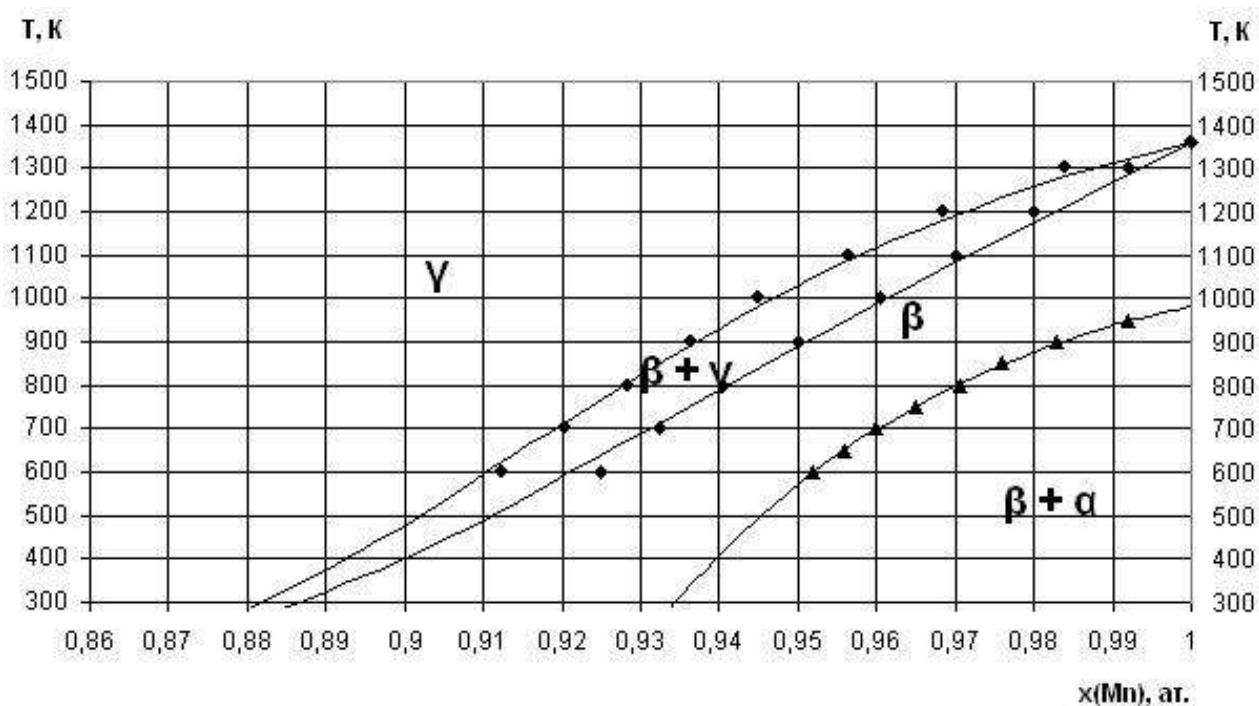


Рис. 1а. Расчётная фазовая диаграмма системы  $\text{Mn} - \text{Ge}$ ,  $0,86 \leq x_1 \leq 1$ .

Fig. 1a. The calculated phase diagram of the  $\text{Mn} - \text{Ge}$  system,  $0,86 \leq x_1 \leq 1$ .

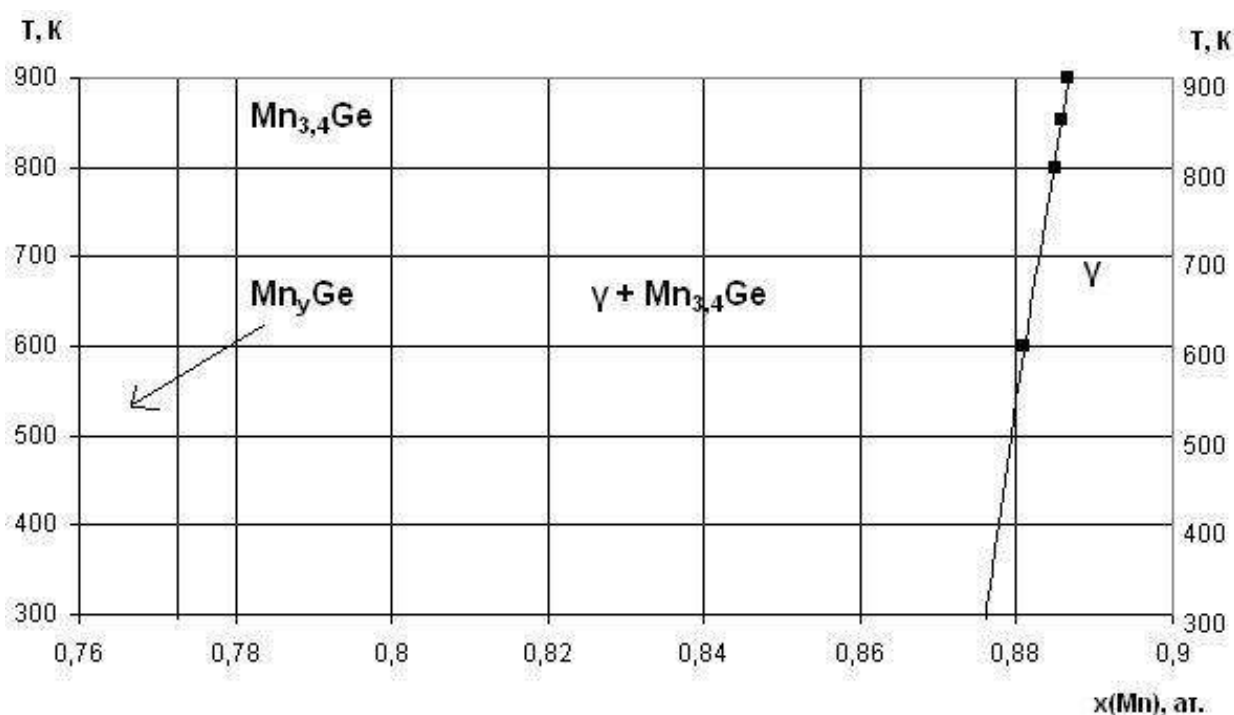


Рис. 1б. Расчётная фазовая диаграмма системы  $\text{Mn} - \text{Ge}$ ,  $0,76 \leq x_1 \leq 0,9$ .

Fig. 1b. The calculated phase diagram of the  $\text{Mn} - \text{Ge}$  system,  $0,76 \leq x_1 \leq 0,9$ .

## 2.6. Функция стабильности фаз переменного состава

Функция стабильности бинарной смеси в общем виде определяется выражением

$$\Psi = 1 + x_1 \cdot \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} = 1 + x_2 \cdot \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_2}, \quad (21)$$

где  $\gamma_i$  - коэффициент активности соответствующего компонента  $i$ .

Для раствора замещения, избыточная энергия которого выражается степенными рядами Редлиха-Кистера, выражение преобразуется к виду

$$\Psi = 1 + 2x_1 \cdot x_2 \cdot \frac{2x_1 \cdot L_{12}^{(1)} \cdot T - (L_{12}^{(0)} + (4x_2 - 1) \cdot L_{12}^{(1)} \cdot T)}{R \cdot T}. \quad (22)$$

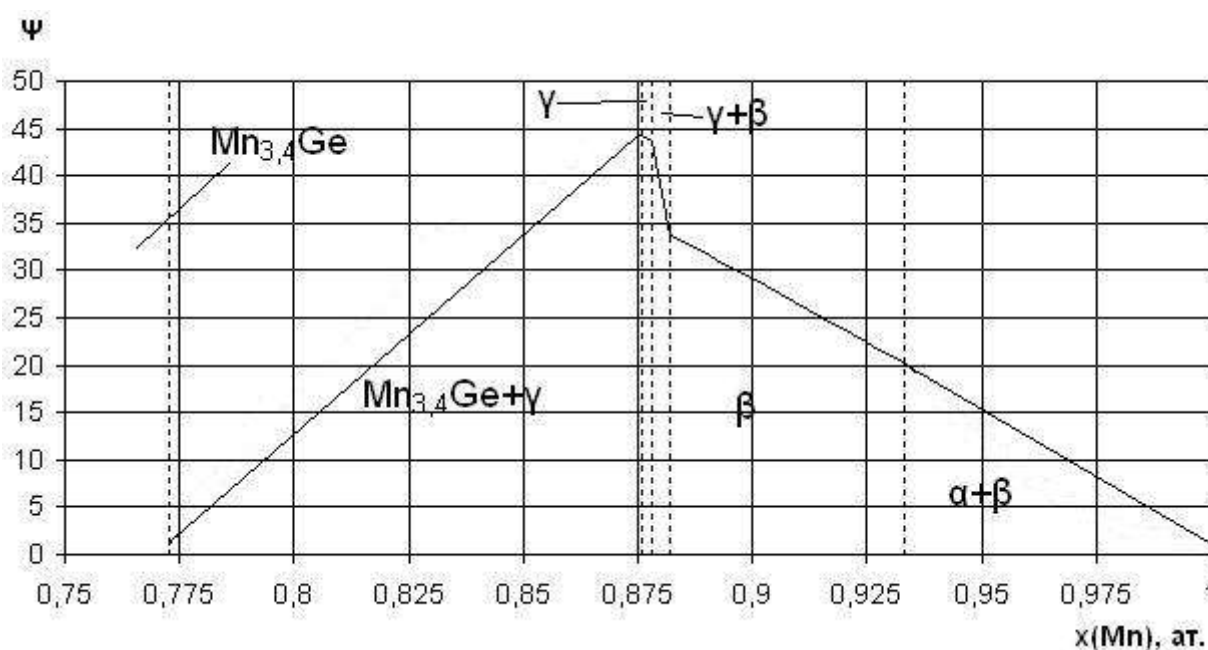


Рис. 2. Зависимость функции стабильности системы Mn - Ge от состава раствора.

Fig. 2. The dependence of the stability function of the Mn - Ge system on the solution composition.

## 2.7. Активности компонентов твёрдых растворов системы Mn - Ge

Активности компонентов  $\beta$ -фазы и  $\gamma$ -фазы зависят от состава и температуры следующим образом:

$$a_1 = x_1 \cdot \exp \left( \frac{x_2^2 \cdot (L_{12}^{(0)} + (1 - 4x_1) \cdot T \cdot L_{12}^{(1)})}{R \cdot T} \right), \quad (22)$$

$$a_2 = x_2 \cdot \exp \left( \frac{x_1^2 \cdot (L_{12}^{(0)} + (4x_2 - 1) \cdot T \cdot L_{12}^{(1)})}{RT} \right). \quad (23)$$

Зависимость активности марганца от состава раствора при 25°C показана на рисунке 3. Активность германия в рассматриваемом диапазоне концентраций близка к нулю.

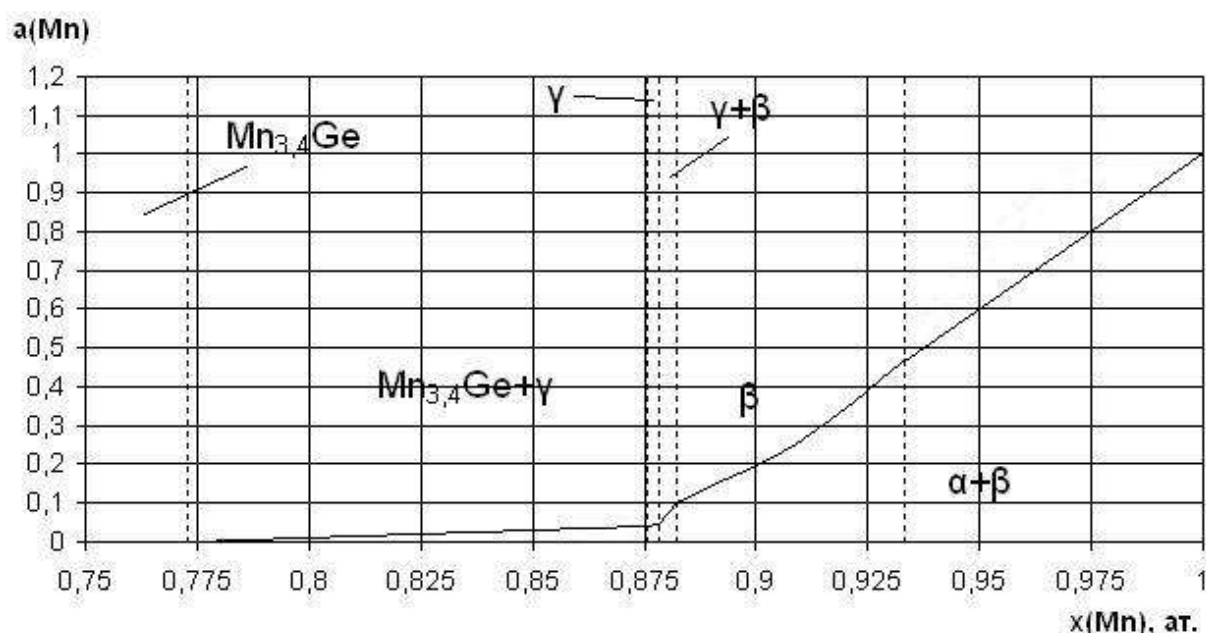


Рис. 3. Зависимость активности марганца от состава раствора при 25°C.

Fig. 3. The dependence of manganese activity on the solution composition at 25°C.

### 3. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Mn – Ge – O.

#### ХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ

В системе Mn – O при 25°C термодинамически устойчивы оксиды марганца MnO, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и MnO<sub>2</sub>, а в системе Ge – O образуется один

оксид,  $\text{GeO}_2$  [8]. Стандартные энергии Гиббса образования оксидов марганца и германия заимствованы из справочника [16]. В тройной системе  $\text{Mn} - \text{Ge} - \text{O}$  возможно образование германатов марганца  $\text{MnGeO}_3$  и  $\text{Mn}_2\text{GeO}_4$  [17], данных о стандартных энергиях Гиббса образования которых в литературе нет.

### 3.1. Оценка термодинамической устойчивости германатов марганца

Для того, чтобы оценить стандартные энергии Гиббса образования германатов марганца, было использовано допущение о том, что энергии Гиббса образования однотипных (похожих по составу) веществ  $A$  и  $B$  приближённо подчиняются следующей закономерности [18]:

$$\Delta_f G_{298,15}^0 (A) = a \cdot \Delta_f G_{298,15}^0 (B). \quad (24)$$

Данную закономерность не рекомендуется экстраполировать на другие температуры из-за больших разниц в теплоёмкостях веществ при низких температурах (параметр  $a$  в таком случае заметно зависит от температуры), но можно использовать при постоянной температуре 298,15 К. С её помощью стандартные энергии Гиббса образования  $\text{MnGeO}_3$  и  $\text{Mn}_2\text{GeO}_4$  можно оценить следующим образом:

$$\frac{\Delta_f G_{298,15}^0 (\text{Mn}_2\text{GeO}_4)}{\Delta_f G_{298,15}^0 (\text{Mn}_2\text{SiO}_4)} = \frac{\Delta_f G_{298,15}^0 (\text{Fe}_2\text{GeO}_4)}{\Delta_f G_{298,15}^0 (\text{Fe}_2\text{SiO}_4)}, \quad (25)$$

$$\frac{\Delta_f G_{298,15}^0 (\text{MnGeO}_3)}{\Delta_f G_{298,15}^0 (\text{Mn}_2\text{GeO}_4)} = \frac{\Delta_f G_{298,15}^0 (\text{MnSiO}_3)}{\Delta_f G_{298,15}^0 (\text{Mn}_2\text{SiO}_4)}. \quad (26)$$

Необходимые для оценки данные о стандартных энергиях Гиббса образования соединений  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{MnSiO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  и  $\text{Fe}_2\text{GeO}_4$  взяты из работ [19 – 21]. По результатам оценки получены следующие значения:

$$\Delta_f G_{298,15}^0 (\text{Mn}_2\text{GeO}_4) = -1428300 \text{ Дж/моль}, \quad (27)$$

$$\Delta_f G_{298,15}^0 (\text{MnGeO}_3) = -995800 \text{ Дж/моль}. \quad (28)$$

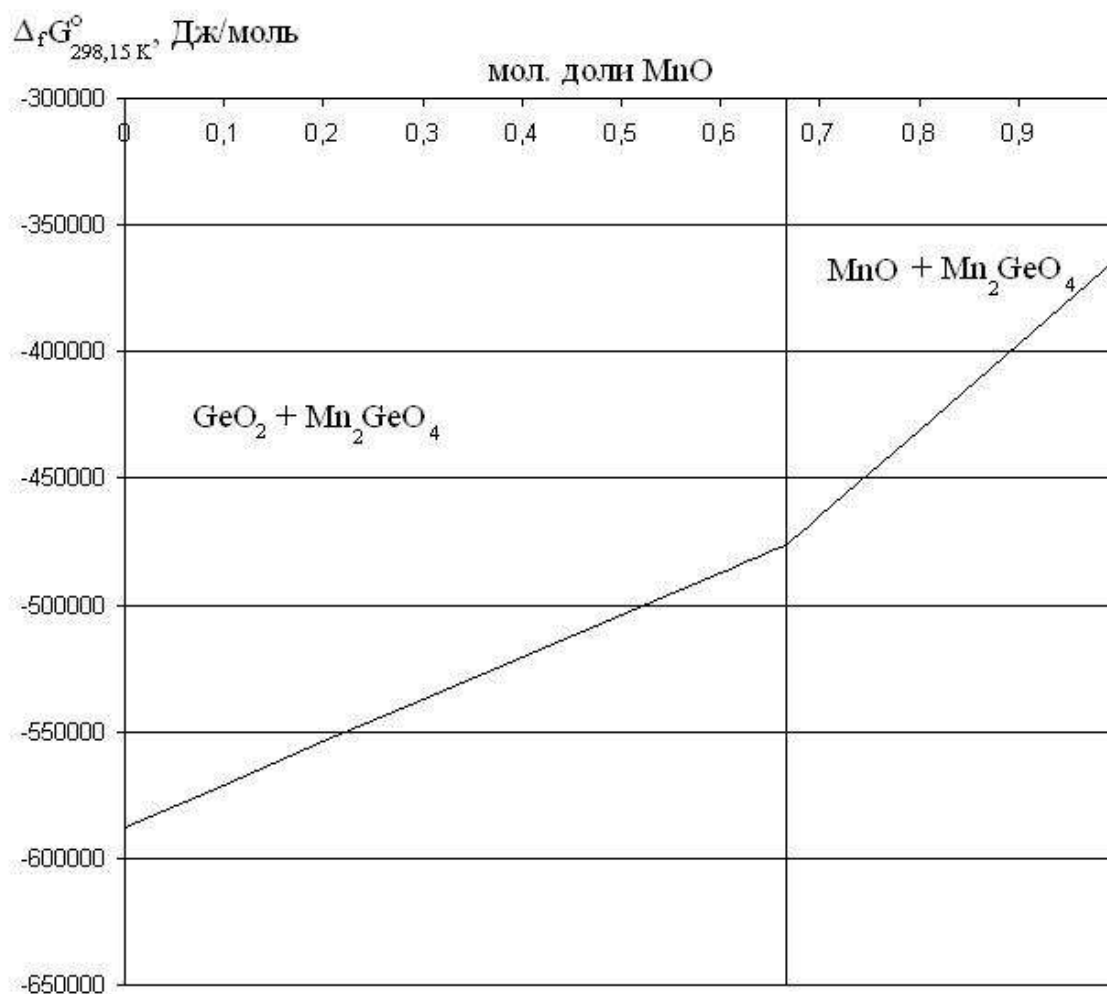


Рис. 4. Зависимость  $\Delta_f G_{298,15}^0$  наиболее устойчивых наборов равновесных фаз от компонентного состава системы  $\text{MnO} - \text{GeO}_2$ .

Fig. 4. The dependence of  $\Delta_f G_{298,15}^0$  of the components of the  $\text{MnO} - \text{GeO}_2$  system on its composition.

По данным работы [17], растворимость  $\text{MnGeO}_3$  в  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  даже при  $900^\circ\text{C}$  составляет всего 0,32 мол. %, поэтому при комнатной температуре ей можно пренебречь.

Для того, чтобы узнать, какие германаты марганца наиболее устойчивы при температуре 298,15 К, был рассмотрен разрез  $\text{MnO} - \text{GeO}_2$ . Путём варьирования компонентного состава системы и минимизации стандартной энергии Гиббса образования компонентов, были определены наиболее устойчивые соединения. Результат оценки показан на рисунке 4.

Рисунок 4 показывает, что германат  $\text{MnGeO}_3$  при  $25^\circ\text{C}$  термодинамически неустойчив при любом составе системы.

### 3.2. Диаграмма состояния системы $\text{Mn} - \text{Ge} - \text{O}$ при $25^\circ\text{C}$

Диаграмма состояния системы  $\text{Mn} - \text{Ge} - \text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$  показана на рисунке 5. По оси абсцисс отложена мольная доля германия в двойной системе  $\text{Mn} - \text{Ge}$ ,

а по оси ординат - степень окисленности системы  $y = \frac{n_{\text{O}}}{n_{\text{Mn}} + n_{\text{Ge}}}$ .

На диаграмме показаны следующие инвариантные равновесия, реализуемые в системе:

- I.  $\alpha\text{-Mn} - \beta\text{-фаза} - \text{MnO}$ ;
- II.  $\gamma\text{-фаза} - \beta\text{-фаза} - \text{MnO}$ ;
- III.  $\gamma\text{-фаза} - \text{Mn}_{3,4}\text{Ge} - \text{MnO}$ ;
- IV.  $\text{Mn}_7\text{Ge}_3 - \text{Mn}_{3,4}\text{Ge} - \text{MnO}$ ;
- V.  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3 - \text{Mn}_7\text{Ge}_3 - \text{MnO}$ ;
- VI.  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3 - \text{MnO} - \text{Mn}_2\text{GeO}_4$ ;
- VII.  $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8 - \text{Mn}_5\text{Ge}_3 - \text{Mn}_2\text{GeO}_4$ ;

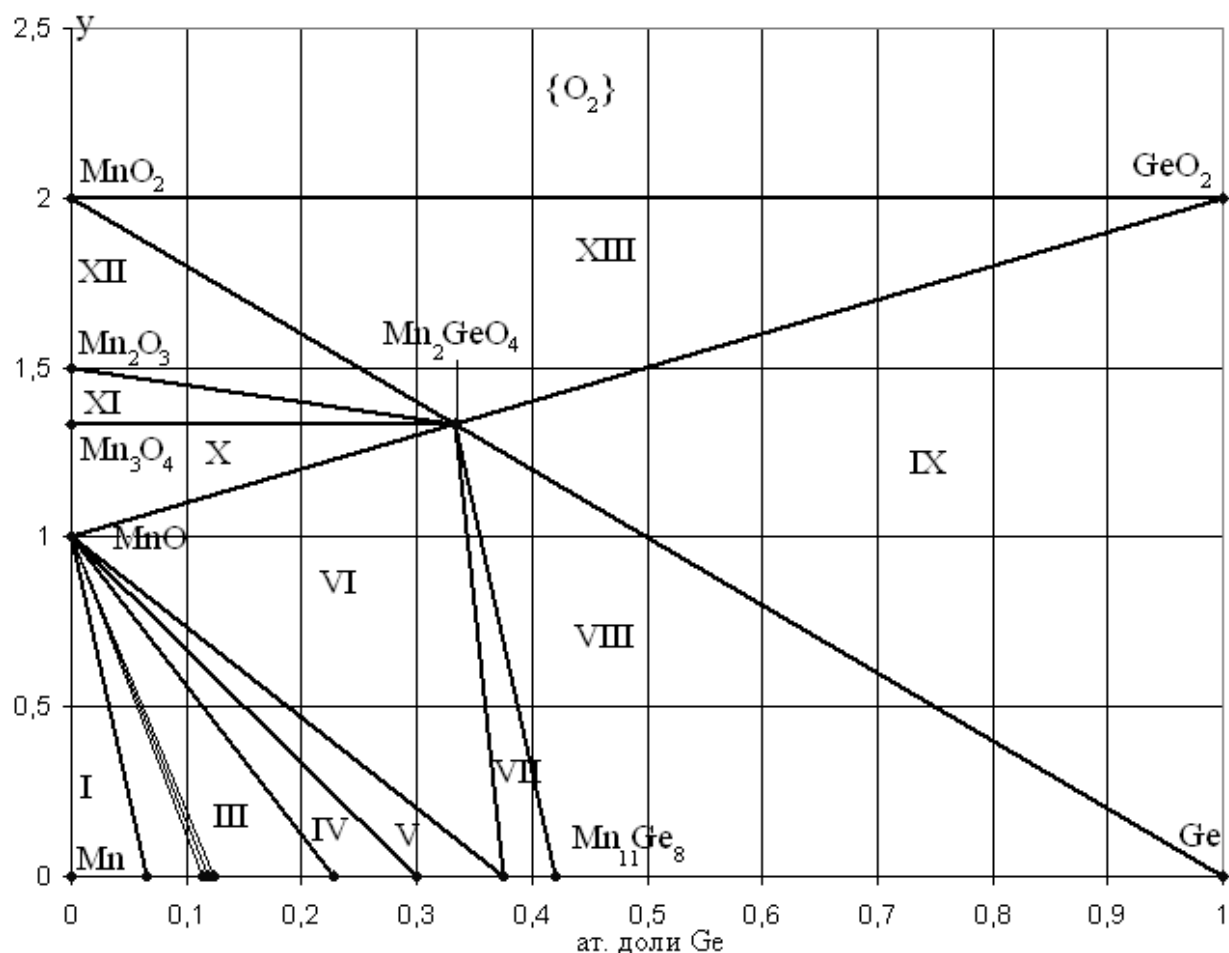


Рис. 5. Диаграмма состояния системы  $\text{Mn} - \text{Ge}$  при  $25^\circ\text{C}$  и 1 бар.

Fig. 5. The state diagram of the  $\text{Mn} - \text{Ge}$  system at  $25^\circ\text{C}$  and 1 bar.

VIII.  $\text{Ge} - \text{Mn}_{11}\text{Ge}_8 - \text{Mn}_2\text{GeO}_4$ ;

IX.  $\text{Ge} - \text{GeO}_2 - \text{Mn}_2\text{GeO}_4$ ;

X.  $\text{MnO} - \text{Mn}_3\text{O}_4 - \text{Mn}_2\text{GeO}_4$ ;

XI.  $\text{Mn}_3\text{O}_4 - \text{Mn}_2\text{O}_3 - \text{Mn}_2\text{GeO}_4$ ;

XII.  $\text{Mn}_2\text{O}_3 - \text{MnO}_2 - \text{Mn}_2\text{GeO}_4$ ;

XIII.  $\text{MnO}_2 - \text{Mn}_2\text{GeO}_4 - \text{GeO}_2$ .

Термодинамические характеристики инвариантных состояний в системе приведены в таблице 3.



Таблица 3.

Характеристики инвариантных состояний системы Mn - Ge - O при 25°C.

Table 3.

Characteristics of the Mn - Ge - O system invariant conditions at 25°C.

Фазовое равновесие	$p(O_2)$ , бар	Составы конденсированных фаз
I. $\alpha$ -Mn - $\beta$ -фаза - MnO	$7,00 \cdot 10^{-128}$	$x(\alpha\text{-Mn}) = 1; x(\text{MnO}) = 1;$ $x(\beta\text{-Mn}) = 0,93431$
II. MnO - $\beta$ -фаза - $\gamma$ -фаза	$7,41 \cdot 10^{-127}$	$x(\text{MnO}) = 1; x(\beta\text{-Mn}) = 0,88636;$ $x(\gamma\text{-Mn}) = 0,88154$
III. $\text{Mn}_{3,4}\text{Ge}$ - MnO - $\gamma$ -фаза	$1,22 \cdot 10^{-126}$	$x(\text{Mn}_{3,4}\text{Ge}) = 1; x(\text{MnO}) = 1;$ $x(\gamma\text{-Mn}) = 0,87565$
IV. $\text{Mn}_{3,4}\text{Ge}$ - $\text{Mn}_7\text{Ge}_3$ - MnO	$8,31 \cdot 10^{-125}$	$x(\text{Mn}_{3,4}\text{Ge}) = 1; x(\text{Mn}_7\text{Ge}_3) = 1;$ $x(\text{MnO}) = 1$
V. $\text{Mn}_7\text{Ge}_3$ - $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$ - MnO	$1,45 \cdot 10^{-124}$	$x(\text{Mn}_5\text{Ge}_3) = 1; x(\text{Mn}_7\text{Ge}_3) = 1; x(\text{MnO}) = 1$
VI. $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$ - MnO - $\text{Mn}_2\text{GeO}_4$	$1,14 \cdot 10^{-120}$	$x(\text{Mn}_5\text{Ge}_3) = 1; x(\text{Mn}_2\text{GeO}_4) = 1;$ $x(\text{MnO}) = 1$
VII. $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$ - $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$ - $\text{Mn}_2\text{GeO}_4$	$1,77 \cdot 10^{-120}$	$x(\text{Mn}_5\text{Ge}_3) = 1; x(\text{Mn}_2\text{GeO}_4) = 1;$ $x(\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8) = 1$
VIII. Ge - $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$ - $\text{Mn}_2\text{GeO}_4$	$3,38 \cdot 10^{-120}$	$x(\text{Ge}) = 1; x(\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8) = 1;$ $x(\text{Mn}_2\text{GeO}_4) = 1$

IX. $Ge - GeO_2 - Mn_2GeO_4$	$1,15 \cdot 10^{-103}$	$x(Ge)=1; x(GeO_2)=1; x(Mn_2GeO_4)=1$
X. $MnO - Mn_3O_4 - Mn_2GeO_4$	$7,08 \cdot 10^{-69}$	$x(Mn_3O_4) = 1; x(MnO)=1;$ $x(Mn_2GeO_4)=1$
XI. $Mn_3O_4 - Mn_2O_3 -$ $Mn_2GeO_4$	$1,14 \cdot 10^{-27}$	$x(Mn_3O_4) = 1; x(Mn_2O_3)=1;$ $x(Mn_2GeO_4)=1$
XII. $Mn_2O_3 - MnO_2 -$ $Mn_2GeO_4$	$6,25 \cdot 10^{-18}$	$x(MnO_2) = 1; x(Mn_2O_3)=1;$ $x(Mn_2GeO_4)=1$
XIII. $MnO_2 - Mn_2GeO_4 -$ $GeO_2$	$2,10 \cdot 10^{-16}$	$x(MnO_2) = 1; x(Mn_2GeO_4)=1;$ $x(GeO_2)=1$

Расчёты показывают, что окисление германидов марганца и сплавов системы  $Mn - Ge$  кислородом воздуха приводит к образованию на его поверхности оксидов  $MnO_2$  и  $GeO_2$ , а также германата марганца  $Mn_2GeO_4$ . Конкретный состав пассивирующей плёнки на металле будет определяться содержанием германия в сплавах.

#### 4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ.

Термодинамические характеристики основных химических и электрохимических равновесий в системе  $Mn - Ge - H_2O$  при  $25^\circ C$  и давлении воздуха 1 бар рассчитаны по результатам фазовых равновесий в системе  $Mn - Ge - O$  и данным о стандартных электродных потенциалах [22, 23] и константах основности гидроксидов марганца [24] и представлены в таблице

4. На основании этих расчётов построена диаграмма электрохимического равновесия (потенциал - pH) марганецгерманиевых сплавов при 25°C, давлении 1 бар и активностях ионов в растворе, равных 1,  $10^{-3}$  и  $10^{-6}$  моль/л (стандартное состояние - гипотетический одномолярный раствор), которая изображена на рисунках 6а - 6в. Рисунок 6г детализирует область активного растворения марганца на диаграмме.

Таблица 4.

Основные химические и электрохимические равновесия в системе

Mn - Ge - H<sub>2</sub>O при 25°C и 1 бар.

Table 4.

The basic chemical and electrochemical equilibria in the

Mn - Ge - H<sub>2</sub>O system at 25°C and 1 bar.

№	Электродная реакция	Равновесный потенциал, В (н. в. э.) или pH раствора
<i>a</i>	$2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2; p(\text{H}_2) = 10^{-7} \text{ бар}$	$\varphi = 0,20706 - 0,059159\text{pH}$
<i>b</i>	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = 2\text{H}_2\text{O}; p(\text{O}_2) = 0,21 \text{ бар}$	$\varphi = 1,2086 - 0,059159\text{pH}$
1	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Mn}_{(a)}$	$\varphi = -1,18 + 0,029580 \lg a_{\text{Mn}^{2+}}$ $x_{\text{Mn}(a)} = 1$
2	$\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Mn}_{(a)} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = -0,74001 - 0,059159\text{pH}$ $x_{\text{Mn}(a)} = 1$

3	$[\text{Mn}(\text{OH})_4]^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{Mn}_{(a)} + 4\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 0,24870 - 0,11832\text{pH} +$ $+ 0,029580\lg a_{[\text{Mn}(\text{OH})_4]^{2-}}$ $\ln a_{\text{Mn}(a)} = 0;$ $\ln a_{\text{Mn}(\beta)} = -0,62476$
4	$0,3579\text{Mn}^{2+} + 7,4417\text{Mn}_{(v)} + 0,7158e =$ $= 7,7996\text{Mn}_{(\beta)}$	$\varphi = -1,1648 + 0,029580\lg a_{\text{Mn}^{2+}}$ $\ln a_{\text{Mn}(\beta)} = -1,8045;$ $\ln a_{\text{Mn}(v)} = -2,4734$
5	$0,3579\text{Mn}(\text{OH})_2 + 7,4417\text{Mn}_{(v)} +$ $+ 0,7158\text{H}^+ + 0,7158e =$ $= 7,7996\text{Mn}_{(\beta)} + 0,7158\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = -0,72485 - 0,059159\text{pH}$ $\ln a_{\text{Mn}(\beta)} = -1,8045;$ $\ln a_{\text{Mn}(v)} = -2,4734$
6	$0,3579[\text{Mn}(\text{OH})_4]^{2-} + 7,4417\text{Mn}_{(v)} +$ $+ 1,4316\text{H}^+ + 0,7158e =$ $= 7,7996\text{Mn}_{(\beta)} + 1,4316\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 0,26385 - 0,11832\text{pH} +$ $+ 0,029580\lg a_{[\text{Mn}(\text{OH})_4]^{2-}}$ $\ln a_{\text{Mn}(\beta)} = -1,8045;$ $\ln a_{\text{Mn}(v)} = -2,4734$
7	$3,6421\text{Mn}^{2+} + \text{Mn}_{3,4}\text{Ge} +$ $+ 7,2842e = 7,0421\text{Mn}_{(v)} + \text{Ge}_{(v)}$	$\varphi = -1,1616 + 0,029580\lg a_{\text{Mn}^{2+}}$ $\ln a_{\text{Mn}(v)} = -20,959;$ $\ln a_{\text{Ge}(v)} = -144,30$
8	$3,6421\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{Mn}_{3,4}\text{Ge} +$ $+ 7,2842\text{H}^+ + 7,2842e =$ $= 7,0421\text{Mn}_{(v)} + \text{Ge}_{(v)} + 7,2842\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = -0,72166 - 0,059159\text{pH}$ $\ln a_{\text{Mn}(v)} = -20,959;$ $\ln a_{\text{Ge}(v)} = -144,30$

9	$3,6421[\text{Mn}(\text{OH})_4]^{2-} + \text{Mn}_{3,4}\text{Ge} + 14,5684\text{H}^+ + 7,2842e = 7,0421\text{Mn}_{(v)} + \text{Ge}_{(v)} + 14,5684\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 0,26705 - 0,11832\text{pH} + 0,029580\lg a_{[\text{Mn}(\text{OH})_4]^{2-}}$ $\ln a_{\text{Mn}(v)} = -20,959;$ $\ln a_{\text{Ge}(v)} = -144,30$
10	$3,2\text{Mn}^{2+} + \text{Mn}_7\text{Ge}_3 + 6,4e = 3\text{Mn}_{3,4}\text{Ge}$	$\varphi = -1,1345 + 0,029580\lg a_{\text{Mn}^{2+}}$
11	$3,2\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{Mn}_7\text{Ge}_3 + 6,4\text{H}^+ + 6,4e = 3\text{Mn}_{3,4}\text{Ge} + 6,4\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = -0,69455 - 0,059159\text{pH}$
12	$3,2[\text{Mn}(\text{OH})_4]^{2-} + \text{Mn}_7\text{Ge}_3 + 12,8\text{H}^+ + 6,4e = 3\text{Mn}_{3,4}\text{Ge} + 6,4\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 0,29416 - 0,11832\text{pH} + 0,029580\lg a_{[\text{Mn}(\text{OH})_4]^{2-}}$
13	$2\text{Mn}^{2+} + \text{Mn}_5\text{Ge}_3 + 4e = \text{Mn}_7\text{Ge}_3$	$\varphi = -1,1310 + 0,029580\lg a_{\text{Mn}^{2+}}$
14	$2\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{Mn}_5\text{Ge}_3 + 4\text{H}^+ + 4e = \text{Mn}_7\text{Ge}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = -0,69096 - 0,059159\text{pH}$
15	$2[\text{Mn}(\text{OH})_4]^{2-} + \text{Mn}_5\text{Ge}_3 + 8\text{H}^+ + 4e = \text{Mn}_7\text{Ge}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 0,29774 - 0,11832\text{pH} + 0,029580\lg a_{[\text{Mn}(\text{OH})_4]^{2-}}$
16	$7\text{Mn}^{2+} + 3\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8 + 14e = 8\text{Mn}_5\text{Ge}_3$	$\varphi = -1,0397 + 0,029580\lg a_{\text{Mn}^{2+}}$
17	$7\text{Mn}(\text{OH})_2 + 3\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8 + 14\text{H}^+ + 14e = 8\text{Mn}_5\text{Ge}_3 + 14\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = -0,59969 - 0,059159\text{pH}$
18	$7[\text{Mn}(\text{OH})_4]^{2-} + 3\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8 + 28\text{H}^+ + 14e = 8\text{Mn}_5\text{Ge}_3 + 28\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 0,38902 - 0,11832\text{pH} + 0,029580\lg a_{[\text{Mn}(\text{OH})_4]^{2-}}$
19	$11\text{Mn}^{2+} + 8\text{Ge} + 22e = \text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$	$\varphi = -1,0131 + 0,029580\lg a_{\text{Mn}^{2+}}$
20	$11\text{Mn}(\text{OH})_2 + 8\text{Ge} + 22\text{H}^+ + 22e = \text{Mn}_{11}\text{Ge}_8 + 22\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = -0,57309 - 0,059159\text{pH}$

21	$11[\text{Mn}(\text{OH})_4]^{2-} + 8\text{Ge} + 44\text{H}^+ + 22\text{e} = \text{Mn}_{11}\text{Ge}_8 + 44\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 0,41562 - 0,11832\text{pH} + 0,029580\lg a_{[\text{Mn}(\text{OH})_4]^{2-}}$
22	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$	$\text{pH} = 7,4374 - 0,5\lg a_{\text{Mn}^{2+}}$
23	$\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O} = [\text{Mn}(\text{OH})_4]^{2-} + 2\text{H}^+$	$\text{pH} = 16,713 + 0,5\lg a_{\text{Mn}^{2+}}$
24	$\text{Mn}_2\text{GeO}_4 + 8\text{H}^+ + 4\text{e} = 2\text{Mn}^{2+} + \text{Ge} + 4\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = -0,063453 - 0,11832\text{pH} - 0,029580\lg a_{\text{Mn}^{2+}}$ $\ln a_{\text{Ge}(A)} = 0$
25	$\text{Mn}_2\text{GeO}_4 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = 2\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{Ge}$	$\varphi = -0,50344 - 0,059159\text{pH}$ $\ln a_{\text{Ge}(A)} = 0$
26	$\text{Mn}_2\text{GeO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = 2[\text{Mn}(\text{OH})_4]^{2-} + \text{Ge}$	$\varphi = -1,4922 - 0,029580\lg a_{[\text{Mn}(\text{OH})_4]^{2-}}$ $\ln a_{\text{Ge}(A)} = 0$
27	$\text{GeO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{Ge} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = -0,29380 - 0,059159\text{pH}$ $\ln a_{\text{Ge}(A)} = 0$
28	$\text{GeO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HGeO}_3^- + \text{H}^+$	$\text{pH} = 20,222 + \lg a_{\text{HGeO}_3^-}$
29	$2\text{Mn}^{2+} + \text{GeO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Mn}_2\text{GeO}_4 + 4\text{H}^+$	$\text{pH} = 3,8936 - 0,5\lg a_{\text{Mn}^{2+}}$
30	$\text{Mn}_3\text{O}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = 3\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 0,48505 - 0,059159\text{pH}$
31	$\text{Mn}_3\text{O}_4 + 8\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = 3[\text{Mn}(\text{OH})_4]^{2-} + 4\text{H}^+$	$\varphi = -2,4811 + 0,11832\text{pH} - 0,088738\lg a_{[\text{Mn}(\text{OH})_4]^{2-}}$
32	$\text{Mn}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 2\text{e} = 3\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 1,8050 - 0,23664\text{pH} - 0,088738\lg a_{\text{Mn}^{3+}}$

33	$3\text{Mn}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e = 2\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 0,83018 - 0,059159\text{pH}$
34	$\text{Mn}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O} + 2e =$ $= 2[\text{Mn}(\text{OH})_4]^{2-} + 2\text{H}^+$	$\varphi = -1,3773 + 0,059159\text{pH} -$ $- 0,059159\lg a_{[\text{Mn}(\text{OH})_4]^{2-}}$
35	$2\text{MnO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 0,97424 - 0,059159\text{pH}$
36	$\text{Mn}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2e = 2\text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 1,4801 - 0,17748\text{pH} -$ $- 0,059159\lg a_{\text{Mn}^{2+}}$
37	$\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{HGeO}_3^- + 3\text{H}^+ +$ $+ 2e = \text{Mn}_2\text{GeO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 1,6176 - 0,088738\text{pH} +$ $+ 0,029580\lg a_{\text{HGeO}_3^-}$
38	$2\text{MnO}_2 + \text{HGeO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4e =$ $= \text{Mn}_2\text{GeO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 1,2959 - 0,73949\text{pH} +$ $+ 0,014790\lg a_{\text{HGeO}_3^-}$
39	$2\text{MnO}_2 + \text{GeO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e =$ $= \text{Mn}_2\text{GeO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 0,99681 - 0,059159\text{pH}$
40	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 1,2272 - 0,11832\text{pH} -$ $- 0,029580\lg a_{\text{Mn}^{2+}}$
41	$\text{MnO}_4^{3-} + 4\text{H}^+ + e = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 4,2377 - 0,23664\text{pH} +$ $+ 0,059159\lg a_{\text{MnO}_4^{3-}}$
42	$\text{MnO}_4^{2-} + e = \text{MnO}_4^{3-}$	$\varphi = 0,3 + 0,059159\lg \frac{a_{\text{MnO}_4^{2-}}}{a_{\text{MnO}_4^{3-}}}$
43	$\text{MnO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 2,2688 - 0,11832\text{pH} +$ $+ 0,029580\lg a_{\text{MnO}_4^{2-}}$
44	$\text{MnO}_4^- + e = \text{MnO}_4^{2-}$	$\varphi = 0,558 + 0,059159\lg \frac{a_{\text{MnO}_4^-}}{a_{\text{MnO}_4^{2-}}}$

45	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 1,6986 - 0,078879\text{pH} +$ $+ 0,019720\lg a_{\text{MnO}_4^-}$
46	$\text{Mn}^{3+} + \text{e} = \text{Mn}^{2+}$	$\varphi = 1,51 + 0,059159\lg \frac{a_{\text{Mn}^{3+}}}{a_{\text{Mn}^{2+}}}$
47	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{e} = \text{Mn}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 0,94432 - 0,23664\text{pH} -$ $- 0,059159\lg a_{\text{Mn}^{3+}}$
48	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{Mn}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 1,51 - 0,11832\text{pH} +$ $+ 0,059159\lg \frac{a_{\text{MnO}_4^-}}{a_{\text{Mn}^{3+}}}$

На диаграммах, представленных на рисунках ба – бг, можно выделить 38 областей термодинамической устойчивости различных фаз системы:

- I.  $\text{Mn}_{(a)} + \beta + \gamma + \text{Mn}_{3,4}\text{Ge} + \text{Mn}_7\text{Ge}_3 + \text{Mn}_5\text{Ge}_3 + \text{Mn}_{11}\text{Ge}_8 + \text{Ge}_{(\text{алмаз})}$ ;
- II.  $\beta + \gamma + \text{Mn}_{3,4}\text{Ge} + \text{Mn}_7\text{Ge}_3 + \text{Mn}_5\text{Ge}_3 + \text{Mn}_{11}\text{Ge}_8 + \text{Ge}_{(\text{алмаз})} + \text{Mn}^{2+}$ ;
- III.  $\beta + \gamma + \text{Mn}_{3,4}\text{Ge} + \text{Mn}_7\text{Ge}_3 + \text{Mn}_5\text{Ge}_3 + \text{Mn}_{11}\text{Ge}_8 + \text{Ge}_{(\text{алмаз})} + \text{Mn}(\text{OH})_2$ ;
- IV.  $\beta + \gamma + \text{Mn}_{3,4}\text{Ge} + \text{Mn}_7\text{Ge}_3 + \text{Mn}_5\text{Ge}_3 + \text{Mn}_{11}\text{Ge}_8 + \text{Ge}_{(\text{алмаз})} + [\text{Mn}(\text{OH})_4]^{2-}$ ;
- V.  $\gamma + \text{Mn}_{3,4}\text{Ge} + \text{Mn}_7\text{Ge}_3 + \text{Mn}_5\text{Ge}_3 + \text{Mn}_{11}\text{Ge}_8 + \text{Ge}_{(\text{алмаз})} + \text{Mn}^{2+}$ ;
- VI.  $\gamma + \text{Mn}_{3,4}\text{Ge} + \text{Mn}_7\text{Ge}_3 + \text{Mn}_5\text{Ge}_3 + \text{Mn}_{11}\text{Ge}_8 + \text{Ge}_{(\text{алмаз})} + \text{Mn}(\text{OH})_2$ ;
- VII.  $\gamma + \text{Mn}_{3,4}\text{Ge} + \text{Mn}_7\text{Ge}_3 + \text{Mn}_5\text{Ge}_3 + \text{Mn}_{11}\text{Ge}_8 + \text{Ge}_{(\text{алмаз})} + [\text{Mn}(\text{OH})_4]^{2-}$ ;
- VIII.  $\text{Mn}_{3,4}\text{Ge} + \text{Mn}_7\text{Ge}_3 + \text{Mn}_5\text{Ge}_3 + \text{Mn}_{11}\text{Ge}_8 + \text{Ge}_{(\text{алмаз})} + \text{Mn}^{2+}$ ;
- IX.  $\text{Mn}_{3,4}\text{Ge} + \text{Mn}_7\text{Ge}_3 + \text{Mn}_5\text{Ge}_3 + \text{Mn}_{11}\text{Ge}_8 + \text{Ge}_{(\text{алмаз})} + \text{Mn}(\text{OH})_2$ ;
- X.  $\text{Mn}_{3,4}\text{Ge} + \text{Mn}_7\text{Ge}_3 + \text{Mn}_5\text{Ge}_3 + \text{Mn}_{11}\text{Ge}_8 + \text{Ge}_{(\text{алмаз})} + [\text{Mn}(\text{OH})_4]^{2-}$ ;



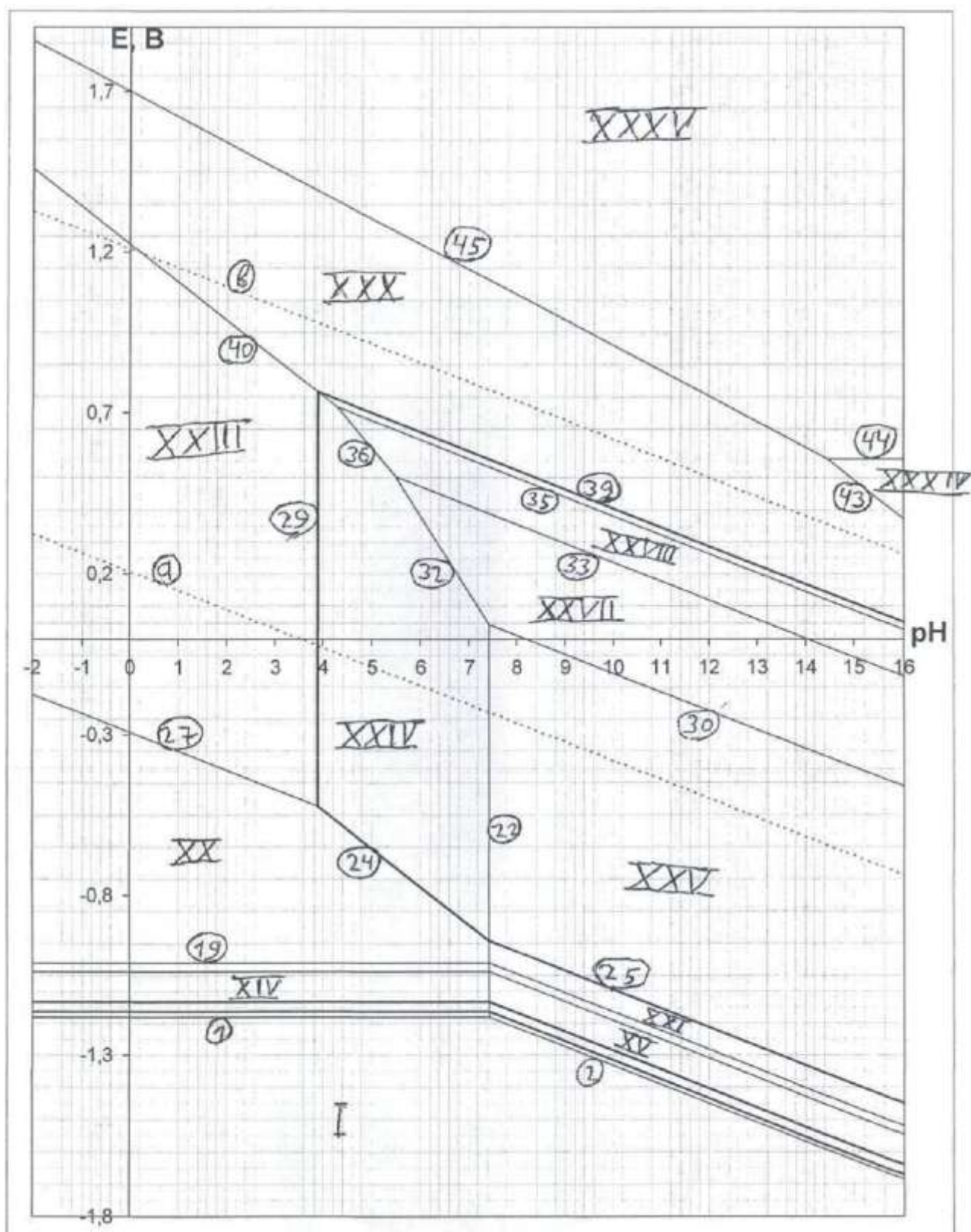


Рис. 6а. Диаграмма потенциал - pH системы Mn - Ge - H<sub>2</sub>O при 25°C, 1 бар и 1 моль/л.

Fig. 6a. The potential - pH diagram of the Mn - Ge - H<sub>2</sub>O system at 25°C, 1 bar and 1 mol/l.

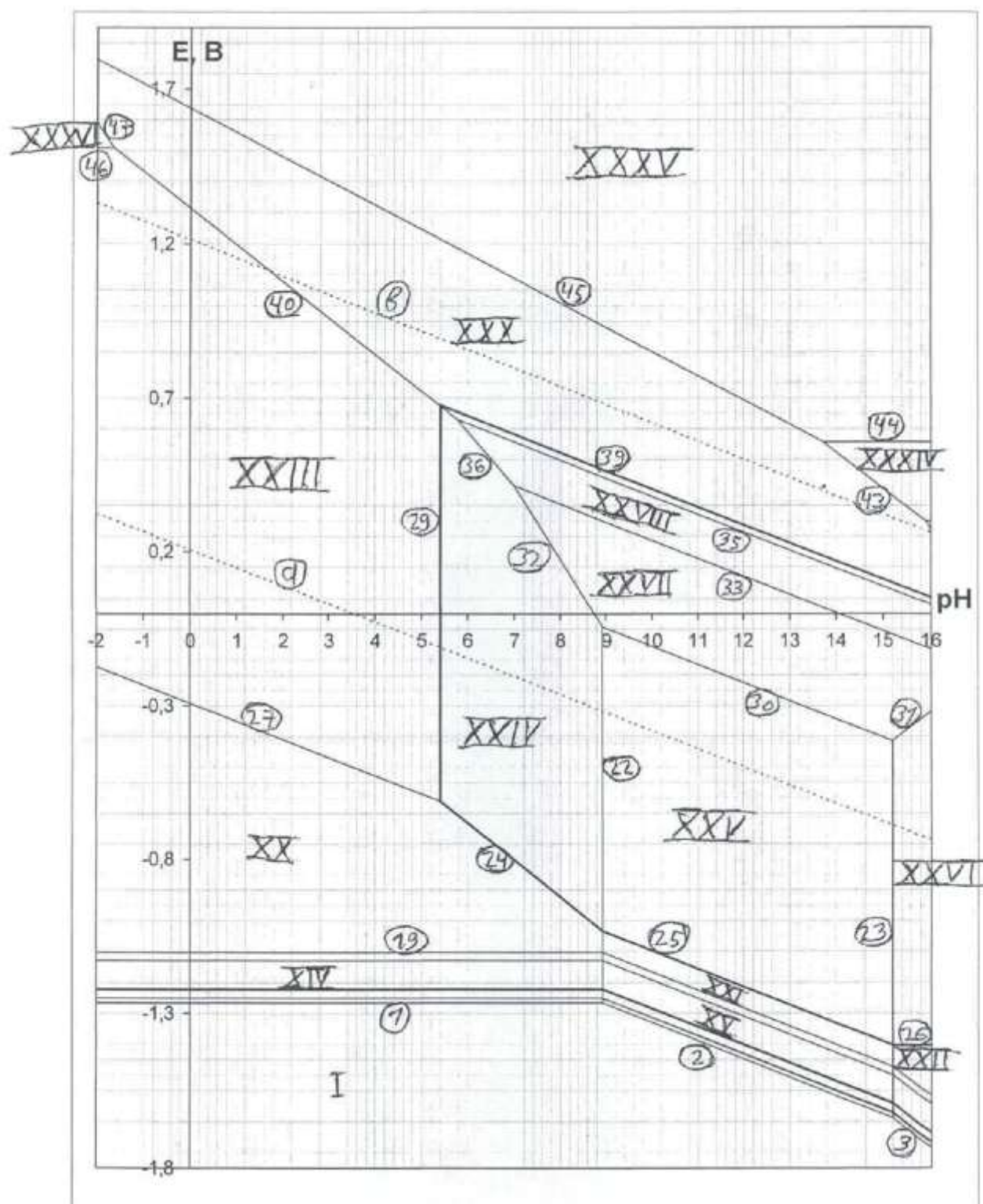


Рис. 6б. Диаграмма потенциал - pH системы Mn - Ge - H<sub>2</sub>O при 25°C, 1 бар и 10<sup>-3</sup> моль/л.

Fig. 6b. The potential - pH diagram of the Mn - Ge - H<sub>2</sub>O system at 25°C, 1 bar and 10<sup>-3</sup> mol/l.

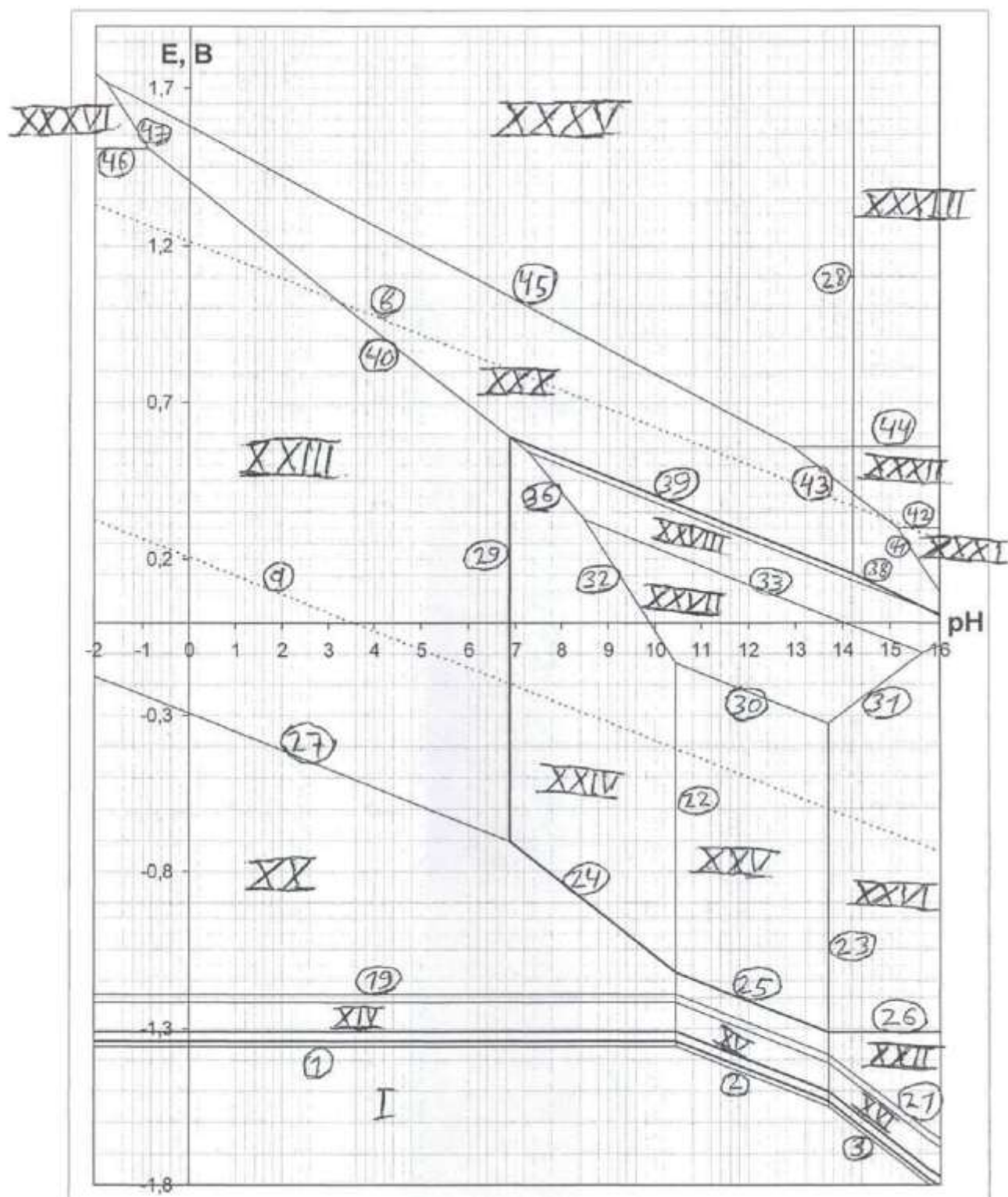


Рис. 6в. Диаграмма потенциал - pH системы Mn - Ge - H<sub>2</sub>O при 25°C, 1 бар и 10<sup>-6</sup> моль/л.

Fig. 6c. The potential - pH diagram of the Mn - Ge - H<sub>2</sub>O system at 25°C, 1 bar and 10<sup>-6</sup> mol/l.



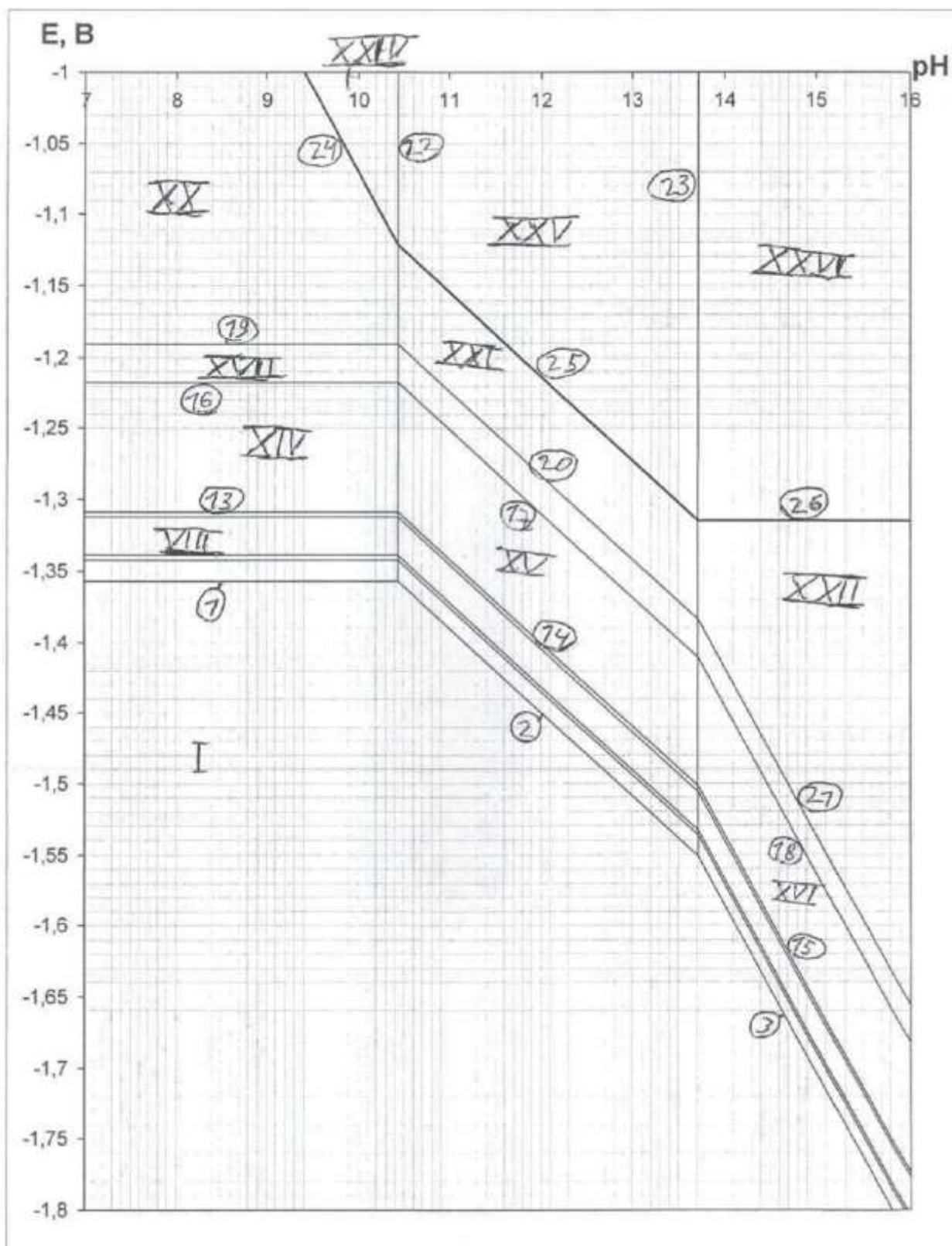
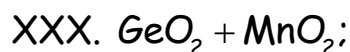
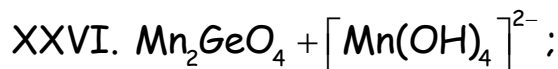
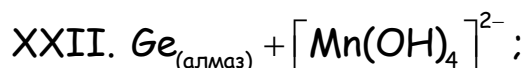
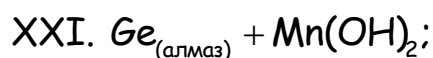
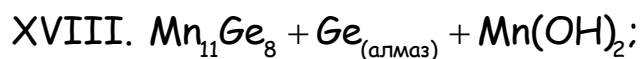
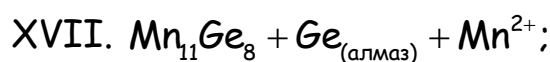
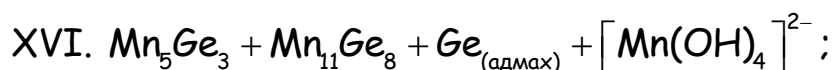
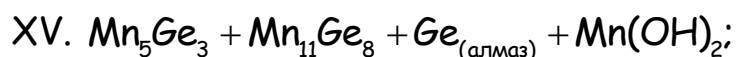
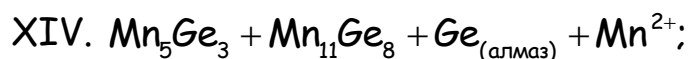
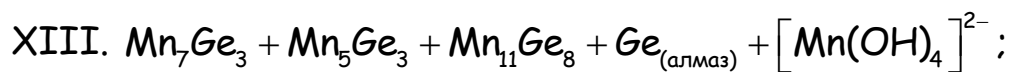
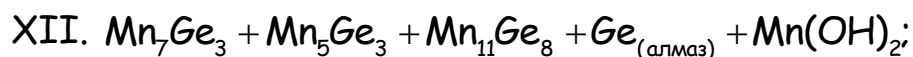
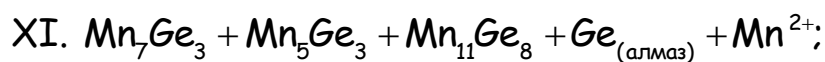


Рис. 6г. Сечение диаграммы потенциал - pH системы Mn - Ge - H<sub>2</sub>O при 25°C, 1 бар и 10<sup>-6</sup> моль/л в области активного растворения германидов марганца.

Fig. 6d. The potential - pH diagram of the Mn - Ge - H<sub>2</sub>O system at 25°C, 1 bar and 10<sup>-6</sup> mol/l in the area of the active dissolution of manganese germanides.





Область I – это область иммунности всех возможных структурных составляющих системы марганец-германий (двух твёрдых растворов замещения, четырёх интерметаллидов, марганца и германия в виде чистых простых веществ). В областях II – XII протекает селективное превращение марганца. Вид образующегося продукта при этом зависит от pH, концентрации и ионной силы раствора ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ,  $[\text{Mn}(\text{OH})_4]^{2-}$ ). Соответственно, превращение марганца в ионы приводит к его растворению, а в гидроксид – к образованию пассивационной плёнки, затормаживающей дальнейшую коррозию. При этом  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  термодинамически более устойчив соответствующего оксида  $\text{MnO}$ . В областях XXIV – XXIX наблюдается общая коррозия сплавов с образованием пассивационной плёнки  $\text{Mn}_2\text{GeO}_4$ . В областях XXXIV – XXXVI и XXIII происходит общая коррозия сплавов с растворением марганца и окисления германия до  $\text{GeO}_2$  (оксидная пассивация сплавов плёнкой диоксида германия). В областях XXXVII и XXXVIII происходит общая коррозия сплавов с растворением германия и образования пассивационной плёнки оксидов марганца. В области XXX происходит общая коррозия

сплавов с образованием диоксидов марганца и германия. В областях XXXI – XXXIII происходит полное растворение всех материалов.

## 5. ВЫВОДЫ

1. Проведена оценка стандартных энергий Гиббса образования германидов и германатов марганца  $Mn_{3,4}Ge$ ,  $Mn_7Ge_3$ ,  $Mn_5Ge_3$ ,  $Mn_{11}Ge_8$ ,  $MnGeO_3$  и  $Mn_2GeO_4$ .
2. В рамках модели растворов замещения описаны термодинамические свойства  $\beta$ - и  $\gamma$ -твёрдых металлических растворов системы  $Mn - Ge$  и оценены значения энергий Гиббса фазовых переходов чистых германия и марганца в  $\gamma$ -фазу. Показаны отрицательные отклонения твёрдых растворов от идеальности.
3. Рассчитаны сечения фазовых диаграмм  $Mn - Ge$  и  $Mn - Ge - O$  при  $25^\circ C$ .
4. Рассчитана диаграмма потенциал – pH системы  $Mn - Ge - H_2O$  при  $25^\circ C$ , 1 бар и различных активностях ионов в растворе. Рассмотрены термодинамические особенности коррозионно-электрохимического поведения германия и железа в сплавах при различных электродных потенциалах и pH растворов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

## REFERENCES

1. Княжева В. М., Бабич, С. Г., Колотыркин В. И., Кожевников В. Б. Металлоподобные соединения переходных металлов – новый класс

коррозионностойких материалов и покрытий // Защита металлов, 1991. Т. 27. № 4. С. 603 - 616.

Knyazheva V. M., Babich S. G., Kolotyркиn V. I., Kozhevnikova V. B. Metallopodobnye soyedineniya perekhodnykh metallov - novyi klass korrozionnostoikikh materialov i pokrytii [Metal-like transition metals compounds - a new class of corrosion-resistant materials and coatings] // Zashchita metallov, 1991. Vol. 27. No. 4. P. 603 - 616 [In Russian].

2. Ohoyama T. X-ray and Magnetic Studies of the Manganese-Germanium System // Journal of the Physical Society of Japan, 1961. Vol. 16. No 10. P. 1995 - 2002.

3. Durman E., Acel M., Dincer I., Elmali A., Elerman Y. Competing magnetic interactions in rare-earth manganese silicides and germanides // Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2007. Vol. 309. No 1. P. 40 - 53.

4. Cho S., Choi S., Hong S. C., Kim Y., Ketterson J. B., Kim B.-J., Kim Y. C., Jung Y.-H. Ferromagnetism in Mn-doped Ge // Physical Review B, 2002. Vol. 66. No 3. Article 033303. P. 1 - 3.

5. Aoyama I., Fedorov M. I., Zaitsev V. K., Solomkin F. Yu., Eremin E. S., Samunin A. Yu., Mikoujima M., Sano S., Tsuji T. Effects of Ge Doping on Micromorphology of MnSi in  $\text{MnSi}_{1.7}$  and on Their Thermoelectric Transport Properties // Japanese Journal of Applied Physics, 2005. Vol. 44. Part 1. No 12. P. 8562 - 8570.

6. Шейн А. Б. Электрохимия силицидов и германидов переходных металлов: монография. Пермь: Изд-во Пермского гос. ун-та, 2009. 257 с.

Shein A. B. Elektrokimiya silitcidov i germanidov perekhodnykh metallov: monografiya [The electrochemistry of the silicides and germanides of transition



metals: a monograph]. Perm: Izdatel'stvo Permskogo gos. un-ta, 2009. 257 p [In Russian].

**7.** Шейн А. Б. Коррозионно-электрохимическое поведение  $Mn_5Si_3$ ,  $Mn_5Ge_3$  и  $Mn_5(Ge_{1-x}Si_x)_3$  в сернокислом электролите // Ползуновский вестник, 2009. № 3. С. 247 - 252.

Shein A. B. Korrozionno-elektrokhimicheskoye povedeniye  $Mn_5Si_3$ ,  $Mn_5Ge_3$  i  $Mn_5(Ge_{1-x}Si_x)_3$  v sernokislom elektrolite [The corrosion-electrochemical behaviour of  $Mn_5Si_3$ ,  $Mn_5Ge_3$  and  $Mn_5(Ge_{1-x}Si_x)_3$  in the sulphuric acid electrolyte] // Polzunovskii Vestnik, 2009. No 3. P. 247 - 252 [In Russian].

**8.** Диаграммы состояния двойных металлических систем: справ. изд. В 3 т. Т. 2; под. ред. Н. П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1997. 1024 с.

Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskih system: sprav. izd [Phase diagrams of binary metallic systems: a handbook]. In 3 volumes. Vol. 2; Ed. Lyakishev N. P. Moscow: Mashinostroyeniye, 1997. 1024 p [In Russian].

**9.** Berche A., Tedenac J. C., Jund P. Thermodynamic modeling of the germanium - manganese system // Intermetallics, 2014. Vol. 47. P. 23 - 30.

**10.** Arras E., Caliste D., Deutsch T., Lançon F., Pochet P. Phase diagram, structure, and magnetic properties of the Ge-Mn system: A first-principles study // Physical Review B, 2011. Vol. 83. No 17. Article 174103. P. 1 - 12.

**11.** Gokhale A. B., Abbaschian R. The Ge-Mn (Germanium-Manganese) system // Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 1990. Vol. 11. No 5. P. 460 - 468.

**12.** Redlich O., Kister A. T. Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions // Industrial and Engineering Chemistry, 1948. Vol. 40. No 2. P. 345 - 348.

**13.** NASA Thermo Build Database.

URL: <http://www.grc.nasa.gov/WWW/CEAWeb/ceaThermoBuild.htm>.

Accessed 10 March 2016.

**14.** Физическая химия неорганических материалов. В 3 т.; под общ. ред. В. Н. Ерёменко. Киев: Наукова думка, 1988. Т. 1: Термодинамика интерметаллидов и фазовые равновесия в металлических системах / Л. В. Артюх, Ю. И. Буянов, Т. Я. Великанова и др. С. 9 - 70.

Fizicheskaya khimiya neorganicheskikh materialov [Physical Chemistry of Inorganic Materials]. In 3 Volumes. Ed. Eryomenko V. N. Kiev: Naukova dumka, 1988. Vol. 1. Termodinamika intermetallidov i fazovyye ravnovesiya v metallicheskih sistemakh [Thermodynamics of intermetallides and phase equilibria in metallic systems] / Artyukh L. V., Buyanov Yu. I., Velikanova T. Ya et al.. P. 9 - 70 [In Russian].

**15.** van't Hoff, M. J. H. Études de dynamique chimique [Studies on chemical dynamics] // Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, 1884. Vol. 3. No 10. P. 333 - 336 [In French].

**16.** Волков А. И., Жарский И. М. Термодинамические характеристики веществ: справочник. Минск: Букмастер, 2014. 288 с.

Volkov A. I., Zharskiy I. M. Termodinamicheskiye kharakteristiki veshchestv: spravochnik [Thermodynamic Properties of the Substances: A Handbook]. Minsk: Bukmaster, 2014. 288 p [In Russian].

**17.** Takayama E. The system  $\text{GeO}_2 - \text{MnO} - \text{Mn}_2\text{O}_3$  at  $900^\circ\text{C}$  // Journal of Solid State Chemistry, 1981. Vol. 39. No 1. P. 133 - 134.

**18.** Киреев В. А. Курс физической химии. Изд. 3-е. М.: Химия, 1975. 776 с.  
Kireev V. A. Kurs fizicheskoi khimii [A Course of Physical Chemistry]. 3rd Edn. Moscow: Khimiya, 1975. 776 p [In Russian].

**19.** Николайчук П. А., Шаляпина Т. И., Тюрин А. Г., Мосукова Т. В. Термодинамика химической и электрохимической устойчивости сплавов системы  $\text{Mn} - \text{Si}$  // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия "Химия", 2010. Вып. 4. № 31 (207). С. 72 - 82.

Nikolaychuk P. A., Shalyapina T. I., Tyurin A. G., Mosunova T. V. Termodinamika khimicheskoi i elektrokhimicheskoi ustoichivosti splavov sistemy  $\text{Mn} - \text{Si}$  [Thermodynamics of Chemical and Electrochemical Stability of  $\text{Mn} - \text{Si}$  system Alloys] // Vestnik Yuzhno-Ural'skogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya "Khimiya", 2010. Issue 4. No 31(207). P. 72 - 82 [In Russian].

**20.** Тюрин А. Г. Термодинамика химической и электрохимической устойчивости твёрдых сплавов железа, хрома и никеля. Челябинск: Издательство Челябинского государственного университета, 2012. 241 с.

Tyurin A. G. Termodinamika khimicheskoi i elektrokhimicheskoi ustoichivosti tvyordykh splavov zheleza, khroma i nikelya [Thermodynamics of Chemical and Electrochemical Stability of the Solid Iron, Chromium and Nickel Alloys].

Chelyabinsk: Izdatel'stvo Chelyabinskogo gosudarstvennogo universiteta, 2012. 241 p [In Russian].

**21.** Тюрин А. Г., Николайчук П. А., Канатьева И. И. Термодинамика химической и электрохимической устойчивости сплавов системы Fe - Ge // Коррозия: материалы, защита, 2015. № 12. С. 1 - 9.

Tyurin A. G., Nikolaychuk P. A., Kanatyeva I. I. Termodinamika khimicheskoi i elektrokhimicheskoi ustoichivosti splavov sistemy Fe - Ge [Thermodynamics of Chemical and Electrochemical Stability of Fe - Ge system Alloys] // Korroziya: materialy, zashchita, 2015.No 12. P. 1 - 9 [In Russian].

**22.** Справочник по электрохимии; под ред. Сухотина А. М. Л.: Химия, 1981. 488 с.

Spravochnik po elektrokhimii [Handbook on Electrochemistry]; Ed. Sukhotin A. M. Leningrad: Khimiya, 1981. 488 p [In Russian].

**23.** Speight J. Lange's Handbook of Chemistry, 16th Edition. New York: McGraw-Hill Education, 2005. 1623 p.

**24.** Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. Изд. 6-е. М.: Химия, 1989. 448 с.

Lur'e Yu. Yu. Spravochnik po analiticheskoi khimii [Handbook on Analytical Chemistry]. 6th Edn. Moscow: Khimiya, 1989. 488 p [In Russian].