

УДК 620.193:669.14

doi: 10.26907/2542-064X.2020.1.52-68

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ХИМИЧЕСКОЙ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ СИЛИЦИДОВ ВАНАДИЯ

*П.А. Николайчук*

*Грайфсвальдский университет, г. Грайфсвальд, 17487, Германия*

### Аннотация

Рассмотрены фазовые и химические равновесия в системе V – Si при 25 °С. Оценена возможная максимальная растворимость кремния в ванадии при 25 °С и вычислены термодинамические активности насыщенного раствора. Построена диаграмма состояния системы V – Si – O при 25 °С и вычислены характеристики инвариантных состояний этой системы. Построена диаграмма активность – pH для соединений ванадия(V). Построена диаграмма потенциал – pH системы V – Si – H<sub>2</sub>O при 25 °С, давлении воздуха 1 бар и активностях ионов в растворе, равных 1 моль/л. Выполнен термодинамический анализ химической и электрохимической устойчивости сплавов системы V – Si.

**Ключевые слова:** система V – Si, силициды ванадия, фазовые равновесия, низкотемпературное окисление, химическая и электрохимическая устойчивость

### Введение

Силициды переходных металлов, в том числе и ванадия, широко известны своей огнеупорностью, антиферромагнитными и сверхпроводящими свойствами, твёрдостью и высокой устойчивостью к окислению [1, 2]. Кремний оказывает положительное влияние на коррозионные свойства ванадия и его сплавов [3–10]. В настоящей работе производится оценка коррозионных свойств системы V – Si с точки зрения химической термодинамики.<sup>1</sup>

### 1. Фазовые и химические равновесия в системе V – Si при 25 °С

Диаграмма состояния системы V – Si представлена в работе [13]. В системе существует четыре силицида ванадия: V<sub>3</sub>Si, V<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, V<sub>6</sub>Si<sub>5</sub> и VSi<sub>2</sub>; однако силицид V<sub>6</sub>Si<sub>5</sub> термодинамически устойчив лишь при повышенных температурах [1, 2, 13–15]. Соединения V<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, V<sub>6</sub>Si<sub>5</sub> и VSi<sub>2</sub> имеют стехиометрический состав, в то время как V<sub>3</sub>Si обладает заметной областью гомогенности при высоких температурах. При этом ширина этой области гомогенности быстро снижается с уменьшением температуры: она составляет ~5 ат. % при 1800 °С, и только ~1 ат. % при 1000 °С. Поэтому в настоящей работе силицид V<sub>3</sub>Si считается стехиометрическим

<sup>1</sup> Настоящее исследование является продолжением серии работ, посвящённых термодинамической оценке химической и электрохимической устойчивости силицидов переходных металлов четвёртого периода [11, 12].

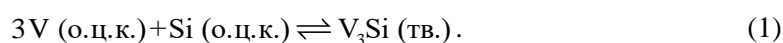
Табл. 1

Стандартные энергии Гиббса образования силицидов ванадия, оксидов ванадия и кремния, а также ионов ванадия и кремния в водных средах [2, 13, 16–25]

Соединение	$-\Delta_f G_{298.15}^0$ , Дж/моль	Ссылка
V <sub>3</sub> Si (тв.)	168400 ± 100	[2]
V <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> (тв.)	459300 ± 100	[13]
VSi <sub>2</sub> (тв.)	119300 ± 100	[2]
VO (тв.)	404200 ± 100	[17–20, 22–24]
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (тв.)	1139300 ± 100	[18–20, 22]
V <sub>3</sub> O <sub>5</sub> (тв.)	1816000 ± 1 000	[22]
V <sub>4</sub> O <sub>7</sub> (тв.)	2477000 ± 2 000	[16, 22]
V <sub>5</sub> O <sub>9</sub> (тв.)	3137000 ± 2 000	[16]
V <sub>6</sub> O <sub>11</sub> (тв.)	3797000 ± 2 000	[16]
V <sub>7</sub> O <sub>13</sub> (тв.)	4455000 ± 2 000	[16]
V <sub>8</sub> O <sub>15</sub> (тв.)	5113000 ± 2 000	[16]
VO <sub>2</sub> (тв.)	659000 ± 100	[16–19, 22–24]
V <sub>6</sub> O <sub>13</sub> (тв.)	4075000 ± 2 000	[16, 22]
V <sub>3</sub> O <sub>7</sub> (тв.)	2100000 ± 5 000	[17]
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (тв.)	1419700 ± 100	[17–24]
SiO <sub>2</sub> (тв.)	805100 ± 100	[25]
V <sup>2+</sup> (водн.)	226800 ± 200	[20–23]
V <sup>3+</sup> (водн.)	251400 ± 200	[20–23]
VO <sup>2+</sup> (водн.)	446400 ± 200	[18, 19, 22, 23]
VO <sub>2</sub> <sup>+</sup> (водн.)	587000 ± 200	[18, 19, 22, 23]
VO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (водн.)	783700 ± 500	[16, 18, 19, 22, 23]
VO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (водн.)	889000 ± 1 000	[16, 18, 22]
HVO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (водн.)	974900 ± 200	[18, 20, 22, 23]
V <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>4-</sup> (водн.)	1719600 ± 200	[18, 22, 23]
HV <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>3-</sup> (водн.)	1792400 ± 200	[18, 22, 23]
H <sub>3</sub> V <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>-</sup> (водн.)	1863800 ± 200	[18, 22, 23]
V <sub>4</sub> O <sub>12</sub> <sup>4-</sup> (водн.)	3194500 ± 500	[20]
V <sub>10</sub> O <sub>28</sub> <sup>6-</sup> (водн.)	7670000 ± 500	[22, 23]
HV <sub>10</sub> O <sub>28</sub> <sup>5-</sup> (водн.)	7702800 ± 200	[16, 18, 22, 23]
H <sub>2</sub> V <sub>10</sub> O <sub>28</sub> <sup>4-</sup> (водн.)	7723600 ± 200	[18, 22, 23]
H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> (водн.)	1316500 ± 100	[25]
H <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (водн.)	1148600 ± 100	[25]
H <sub>2</sub> O (ж.)	237140 ± 10	[18]

соединением при 25 °С. Стандартные энергии Гиббса образования силицидов ванадия представлены в табл. 1.

Максимальная твёрдая растворимость кремния в ванадии с решёткой объёмно-центрированного куба (о.ц.к.) при 25 °С может быть оценена в соответствии с равновесием:



Выражение для энергии Гиббса реакции (1) состоит из двух слагаемых:

$$\Delta_r G_{298.15, (1)}^0 = \Delta_f G_{298.15, V_3Si}^0 - \Delta_{tr} G_{298.15, Si(алмаз \rightarrow о.п.к.)}^0 \quad (2)$$

В соответствии со справочником [26],

$$\Delta_{tr} G_{298.15, Si(алмаз \rightarrow о.п.к.)}^0 = 40300 \pm 100 \text{ Дж/моль}.$$

Избыточная энергия Гиббса твёрдого раствора кремния в ванадии с о.п.к. решёткой при 25 °С определяется выражением [2]<sup>2</sup>:

$$G_{298.15, V-Si(о.п.к.)}^E = -187180 \cdot x_{Si} \cdot (1 - x_{Si}), \text{ Дж/моль} \quad (3)$$

Энергия Гиббса реакции (1) связана с термодинамическими активностями кремния и ванадия в твёрдом растворе следующим образом:

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{298.15, (1)}^0 &= -2478.9562 \cdot \ln \frac{a_{V_3Si(тв.)}}{a_{V(о.п.к.)}^3 \cdot a_{Si(о.п.к.)}} = \\ &= 7436.8686 \cdot \ln a_{V(о.п.к.)} + 2478.9562 \cdot \ln a_{Si(о.п.к.)}. \end{aligned} \quad (4)$$

Дифференцирование уравнения (3) по мольным долям ванадия и кремния и применение уравнения связи избыточного химического потенциала компонента с его коэффициентом активности приводят к следующим выражениям для активностей компонентов твёрдого раствора:

$$2478.9562 \cdot \ln a_{V(о.п.к.)} = 2478.9562 \cdot \ln (1 - x_{Si}) - 187180 \cdot x_{Si}^2, \quad (5)$$

$$2478.9562 \cdot \ln a_{Si(о.п.к.)} = 2478.9562 \cdot \ln x_{Si} - 187180 \cdot (1 - x_{Si})^2. \quad (6)$$

Подстановка уравнений (2), (5) и (6) в выражение (4) и его решение относительно мольной доли кремния позволяет вычислить максимальную твёрдую растворимость кремния в ванадии при 25 °С, которая соответствует

$$x_{Si} = (2.3 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}.$$

Активности компонентов твёрдого раствора равны соответственно

$$a_{V(о.п.к.)} = 0.99922 \pm 0.00002 \quad \text{и} \quad a_{Si(о.п.к.)} = (4.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-37}.$$

## 2. Термодинамическое описание системы V – Si – O при 25 °С

Фазовая диаграмма системы V – O богата различными оксидами. При 25 °С термодинамически устойчивы следующие из них: VO, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, фазы Магнели [28, 29] V<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub> (4 ≤ n ≤ 8), VO<sub>2</sub>, V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>, V<sub>3</sub>O<sub>7</sub> и V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Кремний образует единственный оксид SiO<sub>2</sub>. При стандартной температуре силикаты ванадия неизвестны [30]. Стандартные энергии Гиббса образования оксидов ванадия и кремния представлены в табл. 1. Диаграмма состояния системы V – Si – O<sup>3</sup> представлена на рис. 1. Соответствующие равновесия представлены в табл. 2.

<sup>2</sup> В оригинальной работе [2] выражение для  $G_{298.15, V-Si(о.п.к.)}^E$  приведено в виде ряда Редлиха – Кистера [27], коэффициенты которого зависят от температуры. В настоящей работе в целях упрощения в соответствующее выражение подставлена температура 298.15 К и в нём приведены подобные члены.

<sup>3</sup> Методика построения и анализа диаграмм состояния систем Me<sub>1</sub> – Me<sub>2</sub> – O представлена в работах [31–33]. По классификации диаграмм состояния металлических систем, предложенной авторами [34, 35], подобные диаграммы относятся к третьему типу.

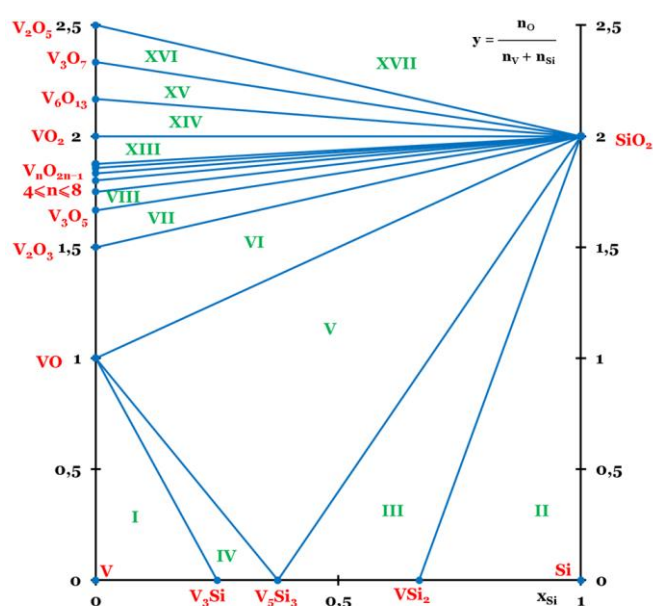


Рис. 1. Диаграмма состояния системы V – Si – O

Табл. 2

Инвариантные состояния системы V – Si – O в соответствии с диаграммой, представленной на рис. 1

№ области на рис. 1	Равновесные фазы	Уравнение реакции	$P_{O_2}$ , бар
I	V (о.ц.к.) – $V_3Si$ – VO	$2V$ (о.ц.к.) + $O_2$ (г.) $\rightleftharpoons$ $2VO$ ; $a_{V(о.ц.к.)} = 0.99922 \pm 0.00002$	$7.3 \cdot 10^{-142}$
II	Si (алмаз) – $VSi_2$ – $SiO_2$	Si (алмаз) + $O_2$ (г.) $\rightleftharpoons$ $SiO_2$	$7.7 \cdot 10^{-142}$
III	$VSi_2$ – $V_5Si_3$ – $SiO_2$	$5VSi_2 + 7O_2$ (г.) $\rightleftharpoons$ $V_5Si_3 + 7SiO_2$	$2.1 \cdot 10^{-138}$
IV	$V_3Si$ – $V_5Si_3$ – VO	$3V_3Si + 2O_2$ (г.) $\rightleftharpoons$ $V_5Si_3 + 4VO$	$7.6 \cdot 10^{-138}$
V	$V_5Si_3$ – VO – $SiO_2$	$2V_5Si_3 + 11O_2$ (г.) $\rightleftharpoons$ $10VO + 6SiO_2$	$3.2 \cdot 10^{-127}$
VI	VO – $V_2O_3$ – $SiO_2$	$4VO + O_2$ (г.) $\rightleftharpoons$ $2V_2O_3$	$4.5 \cdot 10^{-111}$
VII	$V_2O_3$ – $V_3O_5$ – $SiO_2$	$6V_2O_3 + O_2$ (г.) $\rightleftharpoons$ $4V_3O_5$	$4.6 \cdot 10^{-91}$
VIII	$V_3O_5$ – $V_4O_7$ – $SiO_2$	$8V_3O_5 + O_2$ (г.) $\rightleftharpoons$ $6V_4O_7$	$1.1 \cdot 10^{-68}$
IX	$V_4O_7$ – $V_5O_9$ – $SiO_2$	$10V_4O_7 + O_2$ (г.) $\rightleftharpoons$ $8V_5O_9$	$5.5 \cdot 10^{-59}$
X	$V_5O_9$ – $V_6O_{11}$ – $SiO_2$	$12V_5O_9 + O_2$ (г.) $\rightleftharpoons$ $10V_6O_{11}$	$9.7 \cdot 10^{-58}$
XI	$V_6O_{11}$ – $V_7O_{13}$ – $SiO_2$	$14V_6O_{11} + O_2$ (г.) $\rightleftharpoons$ $12V_7O_{13}$	$2.2 \cdot 10^{-54}$
XII	$V_7O_{13}$ – $V_8O_{15}$ – $SiO_2$	$16V_7O_{13} + O_2$ (г.) $\rightleftharpoons$ $14V_8O_{15}$	$1.1 \cdot 10^{-52}$
XIII	$V_8O_{15}$ – VO <sub>2</sub> – $SiO_2$	$2V_8O_{15} + O_2$ (г.) $\rightleftharpoons$ $16VO_2$	$5.6 \cdot 10^{-51}$
XIV	VO <sub>2</sub> – $V_6O_{13}$ – $SiO_2$	$12VO_2 + O_2$ (г.) $\rightleftharpoons$ $2V_6O_{13}$	$3.4 \cdot 10^{-47}$
XV	$V_6O_{13}$ – $V_3O_7$ – $SiO_2$	$2V_6O_{13} + O_2$ (г.) $\rightleftharpoons$ $4V_3O_7$	$1.3 \cdot 10^{-44}$
XVI	$V_3O_7$ – $V_2O_5$ – $SiO_2$	$4V_3O_7 + O_2$ (г.) $\rightleftharpoons$ $6V_2O_5$	$1.6 \cdot 10^{-21}$
XVII	$V_2O_5$ – $SiO_2$ – $O_2$ (г.)	–	–

### 3. Диаграмма электрохимического равновесия системы V – Si – H<sub>2</sub>O

В водных средах ванадий может образовывать четыре различных катиона – V<sup>2+</sup> (водн.), V<sup>3+</sup> (водн.), VO<sup>2+</sup> (водн.) и VO<sub>2</sub><sup>+</sup> (водн.). Ванадий(V) образует множество анионов. Простейшими ванадатами являются VO<sub>3</sub><sup>-</sup> (водн.) и VO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (водн.), однако они склонны к полимеризации и образованию таких поливанадатов, как V<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup> (водн.), V<sub>4</sub>O<sub>12</sub><sup>4-</sup> (водн.) и V<sub>10</sub>O<sub>28</sub><sup>6-</sup> (водн.). Эти ванадаты, в свою очередь, могут подвергаться гидролизу. Данные о равновесиях с участием изополиванадатов в растворе зачастую противоречивы, и единое мнение до сих пор отсутствует [24, 36–38]. В литературе имеется множество вариантов диаграммы потенциал – pH для ванадия с различными ионами [21–23, 39]. Ванадий не образует гидридов [40]. Стандартные энергии Гиббса образования соединений ванадия в водных средах приведены в табл. 1. На рис. 2 представлена диаграмма активность – pH для соединений ванадия(V). На этой диаграмме показаны области термодинамической устойчивости различных поливанадатов в зависимости от pH и активностей ионов в растворе. Согласно диаграмме при активностях ионов в растворе, равных 1 моль/л, с увеличением pH среды реализуется следующая последовательность равновесий:

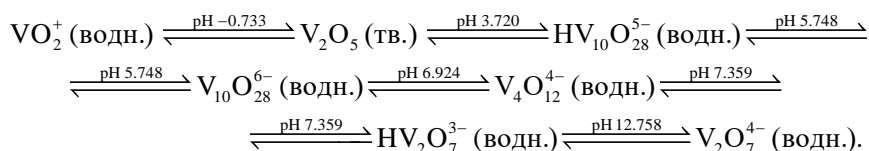


Диаграмма Пурбе для кремния построена ранее [25]. Диаграмма потенциал – pH<sup>4</sup> системы V – Si – H<sub>2</sub>O при 25 °C, давлении воздуха 1 бар и активностях ионов в растворе, равных 1 моль/л, представлена на рис. 3. Термодинамические характеристики химических и электрохимических равновесий в системе представлены в табл. 3. Погрешности в расчётах равновесных электродных потенциалов не превышают ±0.005 В.

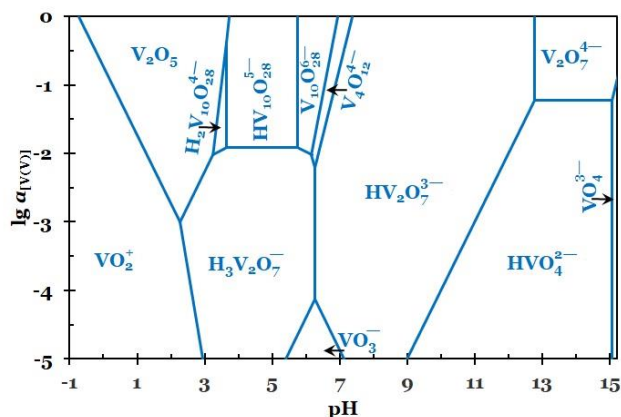


Рис. 2. Диаграмма активность – pH для соединений V(V) при 25 °C и давлении воздуха 1 бар

<sup>4</sup> Методика построения и анализа диаграмм потенциал – pH для многокомпонентных систем представлена во множестве работ [41–43].

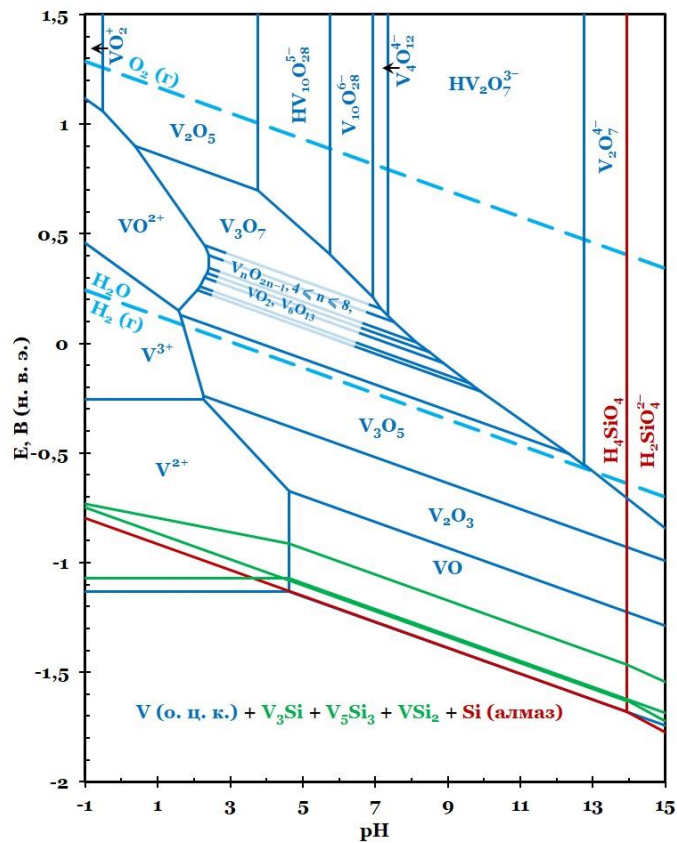


Рис. 3. Диаграмма потенциал – рН системы V – Si – H<sub>2</sub>O при 25°C, давлении воздуха 1 бар и активностях ионов в растворе, равных 1 моль/л

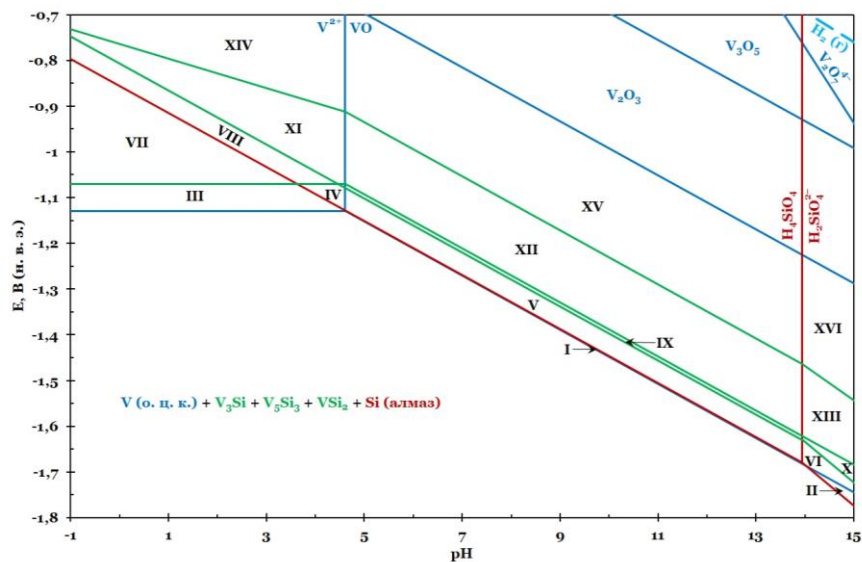


Рис. 4. Сечение диаграммы потенциал – рН системы V – Si – H<sub>2</sub>O в области термодинамической устойчивости силицидов ванадия. Области, размеченные на диаграмме, указаны в тексте

Табл. 3

Химические и электрохимические равновесия в системе V – Si – H<sub>2</sub>O при 25 °С и давлении воздуха 1 бар

Уравнение реакции	Равновесный потенциал, В (н. в. э.), pH раствора или равновесное значение активностей ионов в растворе
$V_2O_5 + 2H^+ \rightleftharpoons 2VO_2^+ + H_2O$	$pH = -0.733 - \lg a_{VO_2^+}$
$H_3V_2O_7^- + 3H^+ \rightleftharpoons 2VO_2^+ + 3H_2O$	$pH = 1.263 + \frac{1}{3} \lg \frac{a_{H_3V_2O_7^-}}{a_{VO_2^+}^2}$
$H_3V_2O_7^- + H^+ \rightleftharpoons V_2O_5 + 2H_2O$	$pH = 5.254 + \lg a_{H_3V_2O_7^-}$
$H_2V_{10}O_{28}^{4-} + 4H^+ \rightleftharpoons 5V_2O_5 + 3H_2O$	$pH = 3.738 + 0.25 \lg a_{H_2V_{10}O_{28}^{4-}}$
$HV_{10}O_{28}^{5-} + 5H^+ \rightleftharpoons 5V_2O_5 + 3H_2O$	$pH = 3.720 + 0.2 \lg a_{HV_{10}O_{28}^{5-}}$
$HV_{10}O_{28}^{5-} + H^+ \rightleftharpoons H_2V_{10}O_{28}^{4-}$	$pH = 3.645 + \lg \frac{a_{HV_{10}O_{28}^{5-}}}{a_{H_2V_{10}O_{28}^{4-}}}$
$V_{10}O_{28}^{6-} + H^+ \rightleftharpoons HV_{10}O_{28}^{5-}$	$pH = 5.748 + \lg \frac{a_{V_{10}O_{28}^{6-}}}{a_{HV_{10}O_{28}^{5-}}}$
$5H_3V_2O_7^- + H^+ \rightleftharpoons H_2V_{10}O_{28}^{4-} + 7H_2O$	$pH = 11.318 + \lg \frac{a_{H_3V_2O_7^-}^5}{a_{H_2V_{10}O_{28}^{4-}}}$
$5H_3V_2O_7^- \rightleftharpoons HV_{10}O_{28}^{5-} + 7H_2O$	$\lg \frac{a_{H_3V_2O_7^-}^5}{a_{HV_{10}O_{28}^{5-}}} = -7.672$
$V_{10}O_{28}^{6-} + 7H_2O + H^+ \rightleftharpoons 5H_3V_2O_7^-$	$pH = -1.924 + \lg \frac{a_{V_{10}O_{28}^{6-}}}{a_{H_3V_2O_7^-}^5}$
$5V_4O_{12}^{4-} + 8H^+ \rightleftharpoons 2V_{10}O_{28}^{6-} + 4H_2O$	$pH = 6.924 + 0.125 \lg \frac{a_{V_4O_{12}^{4-}}^5}{a_{V_{10}O_{28}^{6-}}^2}$
$HV_2O_7^{3-} + H^+ \rightleftharpoons 2VO_3^- + H_2O$	$pH = 2.127 + \lg \frac{a_{HV_2O_7^{3-}}}{a_{VO_3^-}^2}$
$HV_2O_7^{3-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_3V_2O_7^-$	$pH = 6.256 + 0.5 \lg \frac{a_{HV_2O_7^{3-}}}{a_{H_3V_2O_7^-}}$
$2VO_3^- + H_2O + H^+ \rightleftharpoons H_3V_2O_7^-$	$pH = 10.385 + \lg \frac{a_{VO_3^-}^2}{a_{H_3V_2O_7^-}}$
$V_4O_{12}^{4-} + 2H_2O + 2H^+ \rightleftharpoons 2H_3V_2O_7^-$	$pH = 5.154 + 0.5 \lg \frac{a_{V_4O_{12}^{4-}}}{a_{H_3V_2O_7^-}^2}$

$2\text{HV}_2\text{O}_7^{3-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{V}_4\text{O}_{12}^{4-} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{pH} = 7.359 + 0.5 \lg \frac{a_{\text{HV}_2\text{O}_7^{3-}}^2}{a_{\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}}}$
$\text{V}_2\text{O}_7^{4-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HV}_2\text{O}_7^{3-}$	$\text{pH} = 12.758 + \lg \frac{a_{\text{V}_2\text{O}_7^{4-}}}{a_{\text{HV}_2\text{O}_7^{3-}}}$
$2\text{HVO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HV}_2\text{O}_7^{3-} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{pH} = 13.974 + \lg \frac{a_{\text{HVO}_4^{2-}}^2}{a_{\text{HV}_2\text{O}_7^{3-}}}$
$2\text{HVO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{V}_2\text{O}_7^{3-} + \text{H}_2\text{O}$	$\lg \frac{a_{\text{HVO}_4^{2-}}^2}{a_{\text{V}_2\text{O}_7^{3-}}} = -1.22$
$2\text{VO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{V}_2\text{O}_7^{4-} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{pH} = 15.662 + 0.5 \lg \frac{a_{\text{VO}_4^{3-}}^2}{a_{\text{V}_2\text{O}_7^{4-}}}$
$\text{VO}_4^{3-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HVO}_4^{2-}$	$\text{pH} = 15.050 + \lg \frac{a_{\text{VO}_4^{3-}}}{a_{\text{HVO}_4^{2-}}}$
$\text{V}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{V (o. ц. к.)};$ $a_{\text{V (o. ц. к.)}} = 0.99922 \pm 0.00002$	$E = -1.130 + 0.0295 \lg a_{\text{V}^{2+}}$
$\text{VO} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{V (o. ц. к.)} + \text{H}_2\text{O};$ $a_{\text{V (o. ц. к.)}} = 0.99922 \pm 0.00002$	$E = -0.858 - 0.0591 \text{pH}$
$\text{VO} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{V}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{pH} = 4.601 - 0.5 \lg a_{\text{V}^{2+}}$
$\text{V}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{VO} + \text{H}_2\text{O}$	$E = -0.402 - 0.0591 \text{pH}$
$\text{V}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{V}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	$E = 0.142 - 0.1773 \text{pH} - 0.0591 \lg a_{\text{V}^{2+}}$
$\text{V}^{3+} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{V}^{2+}$	$E = -0.256 + 0.0591 \lg \frac{a_{\text{V}^{3+}}}{a_{\text{V}^{2+}}}$
$\text{V}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{V}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{pH} = 2.242 - \frac{1}{3} \lg a_{\text{V}^{3+}}$
$2\text{V}_3\text{O}_5 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons 3\text{V}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$E = -0.106 - 0.0591 \text{pH}$
$\text{V}_3\text{O}_5 + 10\text{H}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons 3\text{V}^{3+} + 5\text{H}_2\text{O}$	$E = 1.087 - 0.591 \text{pH} - 0.1773 \lg a_{\text{V}^{3+}}$
$3\text{V}_4\text{O}_7 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons 4\text{V}_3\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$	$E = 0.224 - 0.0591 \text{pH}$
$\text{V}_4\text{O}_7 + 14\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons 4\text{V}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	$E = 0.799 - 0.4137 \text{pH} - 0.1182 \lg a_{\text{V}^{3+}}$
$\text{VO}^{2+} + 2\text{H}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	$E = 0.337 - 0.1182 \text{pH} + 0.0591 \lg \frac{a_{\text{VO}^{2+}}}{a_{\text{V}^{3+}}}$
$4\text{VO}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{V}_4\text{O}_7 + 6\text{H}^+$	$E = -0.125 + 0.1773 \text{pH} + 0.1182 \lg a_{\text{VO}^{2+}}$
$4\text{V}_5\text{O}_9 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons 5\text{V}_4\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$	$E = 0.368 - 0.0591 \text{pH}$
$5\text{VO}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{V}_5\text{O}_9 + 8\text{H}^+$	$E = -0.248 + 0.2364 \text{pH} + 0.1477 \lg a_{\text{VO}^{2+}}$
$5\text{V}_6\text{O}_{11} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons 6\text{V}_5\text{O}_9 + \text{H}_2\text{O}$	$E = 0.386 - 0.0591 \text{pH}$



$6\text{VO}^{2+} + 5\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{V}_6\text{O}_{11} + 10\text{H}^+$	$E = -0.375 + 0.2955\text{pH} + 0.1773\lg a_{\text{VO}^{2+}}$
$6\text{V}_7\text{O}_{13} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons 7\text{V}_6\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O}$	$E = 0.436 - 0.0591\text{pH}$
$7\text{VO}^{2+} + 6\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{V}_7\text{O}_{13} + 12\text{H}^+$	$E = -0.510 + 0.3546\text{pH} + 0.2068\lg a_{\text{VO}^{2+}}$
$7\text{V}_8\text{O}_{15} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons 8\text{V}_7\text{O}_{13} + \text{H}_2\text{O}$	$E = 0.461 - 0.0591\text{pH}$
$8\text{VO}^{2+} + 7\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{V}_8\text{O}_{15} + 14\text{H}^+$	$E = -0.648 + 0.4137\text{pH} + 0.2364\lg a_{\text{VO}^{2+}}$
$8\text{VO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{V}_8\text{O}_{15} + \text{H}_2\text{O}$	$E = 0.486 - 0.0591\text{pH}$
$\text{VO}_2 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{pH} = 2.398 - 0.5\lg a_{\text{VO}^{2+}}$
$\text{V}_6\text{O}_{13} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons 6\text{VO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$E = 0.542 - 0.0591\text{pH}$
$\text{V}_6\text{O}_{13} + 14\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons 6\text{VO}^{2+} + 7\text{H}_2\text{O}$	$E = 1.393 - 0.4137\text{pH} - 0.1773\lg a_{\text{VO}^{2+}}$
$2\text{V}_3\text{O}_7 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{V}_6\text{O}_{13} + \text{H}_2\text{O}$	$E = 0.580 - 0.0591\text{pH}$
$\text{V}_3\text{O}_7 + 8\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons 3\text{VO}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	$E = 0.987 - 0.2364\text{pH} - 0.0887\lg a_{\text{VO}^{2+}}$
$3\text{V}_2\text{O}_5 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{V}_3\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$	$E = 0.922 - 0.0591\text{pH}$
$\text{V}_2\text{O}_5 + 6\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{VO}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	$E = 0.965 - 0.1773\text{pH} - 0.0591\lg a_{\text{VO}^{2+}}$
$\text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	$E = 0.996 - 0.1182\text{pH} + 0.0591\lg \frac{a_{\text{VO}_2^+}}{a_{\text{VO}^{2+}}}$
$3\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-} + 25\text{H}^+ + 10\bar{e} \rightleftharpoons 10\text{V}_3\text{O}_7 + 14\text{H}_2\text{O}$	$E = 1.256 - 0.1478\text{pH} + 0.0177\lg a_{\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}}$
$3\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-} + 28\text{H}^+ + 10\bar{e} \rightleftharpoons 10\text{V}_3\text{O}_7 + 14\text{H}_2\text{O}$	$E = 1.358 - 0.1655\text{pH} + 0.0177\lg a_{\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}}$
$3\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-} + 16\text{H}^+ + 4\bar{e} \rightleftharpoons 4\text{V}_3\text{O}_7 + 8\text{H}_2\text{O}$	$E = 1.849 - 0.2364\text{pH} + 0.0443\lg a_{\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}}$
$3\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-} + 20\text{H}^+ + 8\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{V}_6\text{O}_{13} + 10\text{H}_2\text{O}$	$E = 1.215 - 0.1478\text{pH} + 0.0222\lg a_{\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}}$
$3\text{HV}_2\text{O}_7^{3-} + 13\text{H}^+ + 4\bar{e} \rightleftharpoons \text{V}_6\text{O}_{13} + 8\text{H}_2\text{O}$	$E = 1.541 - 0.1921\text{pH} + 0.0443\lg a_{\text{HV}_2\text{O}_7^{3-}}$
$\text{HV}_2\text{O}_7^{3-} + 5\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{VO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	$E = 1.208 - 0.1478\text{pH} + 0.0295\lg a_{\text{HV}_2\text{O}_7^{3-}}$
$4\text{HV}_2\text{O}_7^{3-} + 22\text{H}^+ + 10\bar{e} \rightleftharpoons \text{V}_8\text{O}_{15} + 13\text{H}_2\text{O}$	$E = 1.064 - 0.1300\text{pH} + 0.0236\lg a_{\text{HV}_2\text{O}_7^{3-}}$
$7\text{HV}_2\text{O}_7^{3-} + 39\text{H}^+ + 18\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{V}_7\text{O}_{13} + 23\text{H}_2\text{O}$	$E = 1.047 - 0.1280\text{pH} + 0.0230\lg a_{\text{HV}_2\text{O}_7^{3-}}$
$3\text{HV}_2\text{O}_7^{3-} + 17\text{H}^+ + 8\bar{e} \rightleftharpoons \text{V}_6\text{O}_{11} + 10\text{H}_2\text{O}$	$E = 1.025 - 0.1256\text{pH} + 0.0222\lg a_{\text{HV}_2\text{O}_7^{3-}}$
$5\text{HV}_2\text{O}_7^{3-} + 29\text{H}^+ + 14\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{V}_5\text{O}_9 + 17\text{H}_2\text{O}$	$E = 0.995 - 0.1224\text{pH} + 0.0211\lg a_{\text{HV}_2\text{O}_7^{3-}}$
$2\text{HV}_2\text{O}_7^{3-} + 12\text{H}^+ + 6\bar{e} \rightleftharpoons \text{V}_4\text{O}_7 + 7\text{H}_2\text{O}$	$E = 0.953 - 0.1182\text{pH} + 0.0197\lg a_{\text{HV}_2\text{O}_7^{3-}}$
$3\text{HV}_2\text{O}_7^{3-} + 19\text{H}^+ + 10\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{V}_3\text{O}_5 + 11\text{H}_2\text{O}$	$E = 0.880 - 0.1123\text{pH} + 0.0177\lg a_{\text{HV}_2\text{O}_7^{3-}}$
$3\text{V}_2\text{O}_7^{4-} + 22\text{H}^+ + 10\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{V}_3\text{O}_5 + 11\text{H}_2\text{O}$	$E = 1.106 - 0.1300\text{pH} + 0.0177\lg a_{\text{V}_2\text{O}_7^{4-}}$
$\text{H}_4\text{SiO}_4 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} \rightleftharpoons \text{Si (алмаз)} + 4\text{H}_2\text{O}$	$E = -0.857 - 0.0591\text{pH}$
$\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\bar{e} \rightleftharpoons \text{Si (алмаз)} + 4\text{H}_2\text{O}$	$E = -0.445 - 0.0887\text{pH} + 0.0148\lg a_{\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}}$
$\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_4\text{SiO}_4$	$\text{pH} = 13.95 - 0.5\lg a_{\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}}$

$7\text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{V}_5\text{Si}_3 + 28\text{H}^+ + 28\bar{e} \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons 5\text{VSi}_2 + 28\text{H}_2\text{O}$	$E = -0.806 - 0.0591\text{pH}$
$7\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} + \text{V}_5\text{Si}_3 + 42\text{H}^+ + 28\bar{e} \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons 5\text{VSi}_2 + 28\text{H}_2\text{O}$	$E = -0.394 - 0.0887\text{pH} + 0.0148\lg a_{\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}}$
$4\text{V}^{2+} + \text{V}_3\text{Si}_3 + 8\bar{e} \rightleftharpoons 3\text{V}_3\text{Si}$	$E = -1.070 + 0.0295\lg a_{\text{V}^{2+}}$
$4\text{VO} + \text{V}_3\text{Si}_3 + 8\text{H}^+ + 8\bar{e} \rightleftharpoons 3\text{V}_3\text{Si} + 4\text{H}_2\text{O}$	$E = -0.798 - 0.0591\text{pH}$
$10\text{V}^{2+} + 6\text{H}_4\text{SiO}_4 + 24\text{H}^+ + 44\bar{e} \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons 2\text{V}_5\text{Si}_3 + 24\text{H}_2\text{O}$	$E = -0.765 - 0.0322\text{pH} + 0.0134\lg a_{\text{V}^{2+}}$
$10\text{VO} + 6\text{H}_4\text{SiO}_4 + 44\text{H}^+ + 44\bar{e} \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons 2\text{V}_5\text{Si}_3 + 34\text{H}_2\text{O}$	$E = -0.641 - 0.0591\text{pH}$
$10\text{VO} + 6\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} + 56\text{H}^+ + 44\bar{e} \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons 2\text{V}_5\text{Si}_3 + 34\text{H}_2\text{O}$	$E = -0.416 - 0.0752\text{pH} + 0.0081\lg a_{\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}}$

Как можно видеть, верхняя часть диаграммы представляет собой простое наложение друг на друга диаграмм Пурбе для ванадия и кремния. Равновесия с участием силицидов ванадия реализуются при потенциалах, значительно отрицательнее области электрохимической устойчивости воды. На рис. 4 представлено сечение диаграммы потенциал – pH в области термодинамической устойчивости силицидов ванадия. На рисунке обозначены следующие области термодинамической устойчивости различных фаз:

- I – VO + V<sub>3</sub>Si + V<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> + VSi<sub>2</sub> + Si (алмаз);
- II – V (о. ц. к.) + V<sub>3</sub>Si + V<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> + VSi<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub><sup>2-</sup>;
- III – V<sup>2+</sup> + V<sub>3</sub>Si + V<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> + VSi<sub>2</sub> + Si (алмаз);
- IV – V<sup>2+</sup> + V<sub>3</sub>Si + V<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> + VSi<sub>2</sub> + H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>;
- V – VO + V<sub>3</sub>Si + V<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> + VSi<sub>2</sub> + H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>;
- VI – VO + V<sub>3</sub>Si + V<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> + VSi<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub><sup>2-</sup>;
- VII – V<sup>2+</sup> + V<sub>3</sub>Si + V<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> + Si (алмаз);
- VIII – V<sup>2+</sup> + V<sub>3</sub>Si + V<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> + H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>;
- IX – VO + V<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> + VSi<sub>2</sub> + H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>;
- X – VO + V<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> + VSi<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub><sup>2-</sup>;
- XI – V<sup>2+</sup> + V<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> + H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>;
- XII – VO + V<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> + H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>;
- XIII – VO + V<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub><sup>2-</sup>;
- XIV – V<sup>2+</sup> + H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>;
- XV – VO + H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>;
- XVI – VO + H<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

Представленные диаграммы показывают, что влияние кремния на коррозионно-электрохимические свойства сплавов системы V – Si крайне незначительно.

В воздушных средах на поверхности ванадиевокремниевых сплавов образуется защитная плёнка диоксида кремния [5]. В водных средах, если содержание кремния в системе достаточно,  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  является единственным продуктом, предотвращающим растворение силицидов ванадия. Причиной тому являются близкие друг к другу значения химического сродства ванадия и кремния к кислороду. Этим ванадий резко выделяется среди других переходных металлов четвёртого периода [11, 12], для которых их силициды и силикаты играют существенную роль в формировании защитных плёнок, предотвращающих их окисление.

### Заключение

Установлено, что в системе V – Si при 25 °C термодинамически устойчивы силициды ванадия  $\text{V}_3\text{Si}$  (являющийся при этой температуре стехиометрическим соединением),  $\text{V}_5\text{Si}_3$  и  $\text{VSi}_2$ , а также твёрдый раствор ванадия в кремнии с решёткой о. ц. к. Термодинамический расчёт показывает отрицательный характер отклонения этого твёрдого раствора от идеальности, а также исчезающе малую растворимость кремния в ванадии при 25 °C.

Термодинамический расчёт инвариантных состояний системы V – Si – O при 25 °C свидетельствует об очень близком термодинамическом сродстве ванадия и кремния к кислороду. Окисление сплавов системы V – Si на воздухе заканчивается образованием оксидов  $\text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{SiO}_2$ , а силициды ванадия практически не оказывают влияния на коррозионную стойкость системы.

Термодинамическая устойчивость тех или иных соединений ванадия(V) в водных средах значительно меняется в зависимости от pH среды и активностей ионов в растворе. Чем выше содержание ванадия в растворе, тем более ванадаты склонны к полимеризации.

Диаграмма потенциал – pH системы V – Si –  $\text{H}_2\text{O}$  при 25 °C, давлении воздуха 1 бар и активностях ионов в растворе, равных 1 моль/л, показывает, что и в водных средах силициды ванадия не участвуют в формировании защитных пассивирующих плёнок на поверхности сплавов, а положительное влияние кремния на коррозионную стойкость системы V – Si ограничивается образованием оксидов и оксигидратов кремния.

### Литература

1. Storms E., Myers C.E. Thermodynamics and Phase Equilibria in the Vanadium–Silicon System. – Binghamton, 1984. – 24 p.
2. Zhang Ch., Du Y., Xiong W., Xu H., Nash Ph., Ouyang Y., Hu R. Thermodynamic modeling of the V–Si system supported by key experiments // Calphad. – 2008. – V. 32, No 2. – P. 320–325. – doi: 10.1016/j.calphad.2007.12.005.
3. Kieffer R., Schmid H., Benesovsky F. Die Systeme Niob-Silizium und Vanadin-Silizium // Plansee proceedings 2. Plansee Seminar “De Re Metallica.” –Tirol: Reutte, 1956. – P. 154–165.
4. Fellner P., Matiašovský K. Electrolytic silicide coating in fused salts // Electrodeposition and Surf. Treat. – 1975. – V. 3, No 4. – P. 235–244. – doi: 10.1016/0300-9416(75)90002-4.
5. Jangg G., Kieffer R., Prem E., Heidler E. Die Korrosionsbeständigkeit der Silicide der Übergangsmetalle // Werkst. Korros. – 1969. – Bd. 20, H. 2. – S. 98–102. – doi: 10.1002/maco.19690200204.

6. *Chaia N., Portebois L., Mathieu S., David N., Vilasi M.* On the interdiffusion in multi-layered silicide coatings for the vanadium-based alloy V-4Cr-4Ti // *J. Nucl. Mater.* – 2017. – V. 484. – P. 148–156. – doi: 10.1016/j.jnucmat.2016.11.027.
7. *Chu W.K., Kraütle H., Mayer J.W., Müller H., Nicolet M.-A.* Identification of the dominant diffusing species in silicide formation // *Appl. Phys. Lett.* – 1974. – V. 25, No 8. – P. 454–457. – doi: 10.1063/1.1655546.
8. *Muroga T., Chen J.M., Chernov V.M., Kurtz R.J., Le Flem M.* Present status of vanadium alloys for fusion applications // *J. Nucl. Mater.* – 2014. – V. 455, No 1–3. – P. 263–268. – doi: 10.1016/j.jnucmat.2014.06.025.
9. *Mathieu S., Chaia N., Le Flem M., Vilasi M.* Multi-layered silicides coating for vanadium alloys for generation IV reactors // *Surface Coat. Technol.* – 2012. – V. 206, No 22. – P. 4594–4600. – doi: 10.1016/j.surfcoat.2012.05.016.
10. *Chaia N., Mathieu St., Cozzika Th., Flem M., Desgranges C., Pasquier S., Courouau J.-L., Lorentz V., Petitjean C., David N., Vilasi M.* Protective silicides coatings on vanadium alloys for nuclear applications // 8th Int. Symp. on High Temperature Corrosion and Protection of Materials. – Les Embiez, France, 2012. – URL: [https://www.researchgate.net/publication/248390089\\_Protective\\_silicides\\_coatings\\_on\\_vanadium\\_alloys\\_for\\_nuclear\\_applications](https://www.researchgate.net/publication/248390089_Protective_silicides_coatings_on_vanadium_alloys_for_nuclear_applications).
11. *Nikolajtschuk P.A.* Thermodynamische Einschätzung der chemischen und elektrochemischen Stabilität von Siliziden der Übergangsmetalle der vierten Periode. – Inauguraldissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald. – Greifswald: Universität Greifswald, 2019. – 641 S.
12. *Nikolaychuk P.A.* Thermodynamic evaluation of electrochemical stability of Me – Si systems (Me = 4th row transition metal) // *Журн. Сиб. фед. ун-та. Сер. Химия.* – 2015. – Т. 8, № 2. – С. 160–180. – doi: 10.17516/1998-2836-2015-8-2-160-180.
13. *Smith J.F.* The Si–V (Silicon-Vanadium) system: Addendum // *Bull. Alloy Phase Diagrams.* – 1985. – V. 6, No 3. – P. 266–271. – doi: 10.1007/BF02880413.
14. *Okamoto H.* Si–V (Silicon-Vanadium) // *J. Phase Equilib. Diffus.* – 2010. – V. 31, No 4. – P. 409–410. – doi: 10.1007/s11669-010-9733-5.
15. *Smith J.F.* The Si–V (Silicon-Vanadium) system // *Bull. Alloy Phase Diagrams.* – 1981. – V. 2, No 1. – P. 42–48. – doi: 10.1007/BF02873702.
16. Термические константы веществ. – 2007. – URL: <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcome.html>, свободный.
17. *Chase M.W. Jr., Davies C.A., Downey J.R. Jr., Frurip D.J., McDonald R.A., Syverud A.N.* JANAF thermochemical tables. Third edition // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 1985. – V. 14, Suppl. 1. – P. 1–1856.
18. *Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B., Schumm R.H., Halow I., Bailey S.M., Churney K.L., Nuttall R.L.* The NBS tables of chemical thermodynamic properties. Selected values for inorganic and C<sub>1</sub> and C<sub>2</sub> organic substances in SI units // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 1982. – V. 11, Suppl. 2. – P. 1–392.
19. *Speight J.G.* Lange’s Handbook of Chemistry. – N. Y.: McGraw-Hill, 2005. – 1623 p.
20. *Schweitzer G.K., Pesterfield L.L.* The Aqueous Chemistry of the Elements. – Oxford: Oxford Univ. Press, 2010. – 447 p.
21. *Evans H.T. Jr., Garrels R.M.* Thermodynamic equilibria of vanadium in aqueous systems as applied to the interpretation of the Colorado Plateau ore deposits // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 1958. – V. 15, No 1–2. – P. 131–149. – doi: 10.1016/0016-7037(58)90015-2.
22. *Kelsall G., Thompson I., Francis P.* Redox chemistry of H<sub>2</sub>S oxidation by the British Gas Stretford process part IV: V-S-H<sub>2</sub>O thermodynamics and aqueous vanadium(v) reduction

- in alkaline solutions // *J. Appl. Electrochem.* – 1993. – V. 23, No 5. – P. 417–426. – doi: 10.1007/BF00707617.
23. *Post K., Robins R.G.* Thermodynamic diagrams for the vanadium-water system at 298.15 K // *Electrochim. Acta.* – 1976. – V. 21, No 6. – P. 401–405. – doi: 10.1016/0013-4686(76)85115-8.
  24. *Sadiq M.* Thermodynamic solubility relationships of inorganic vanadium in the marine environment // *Mar. Chem.* – 1988. – V. 23, No 1–2. – P. 87–96. – doi: 10.1016/0304-4203(88)90024-2.
  25. *Nikolaychuk P.A.* The revised Pourbaix diagram for silicon // *Silicon.* – 2014. – V. 6, No 2. – P. 109–116. – doi: 10.1007/s12633-013-9172-0.
  26. *Dinsdale A.T.* SGTE data for pure elements // *Calphad.* – 1991. – V. 15, No 4. – P. 317–425. – doi: 10.1016/0364-5916(91)90030-N.
  27. *Redlich O., Kister A.T.* Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions // *Ind. Eng. Chem.* – 1948. – V. 40, No 2. – P. 345–348. – doi: 10.1021/ie50458a036.
  28. *Schwingschlögl U., Eyert V.* The vanadium Magnéli phases  $V_nO_{2n-1}$  // *Ann. Phys.* – 2004. – V. 13, No 9. – P. 475–510. – doi: 10.1002/andp.200410099.
  29. *Magnéli A.* Non-stoichiometry and structural disorder in some families of inorganic compounds // *Pure Appl. Chem.* – 1978. – V. 50, No 11–12. – P. 1261–1271. – doi: 10.1351/pac197850111261.
  30. *Spear K.E., Gilles P.W., Schäfer H.* Chemical transport reactions in the vanadium-silicon-oxygen system and the ternary phase diagram // *J. Less Common Metals.* – 1968. – V. 14, No 1. – P. 69–75. – doi: 10.1016/0022-5088(68)90204-X.
  31. *Третьяков Ю.Д.* Термодинамика ферритов. – Л.: Химия, 1967. – 305 с.
  32. *Тюрин А.Г.* Термодинамика химической и электрохимической устойчивости твёрдых сплавов железа, хрома и никеля. – Челябинск: Изд-во Челяб. гос. ун-та, 2012. – 241 с.
  33. *Hubbard K.J., Schlom D.G.* Thermodynamic stability of binary oxides in contact with silicon // *J. Materials Res.* – 1996. – V. 11, No 11. – P. 2757–2776. – doi: 10.1557/JMR.1996.0350.
  34. *Lukas H.L., Fries S.G., Sundman B.* Computational Thermodynamics: The Calphad Method. – Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2007. – 323 p.
  35. *Schmalzried H., Pelton A.D.* Zur geometrischen Darstellung von Phasengleichgewichten // *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* – 1973. – Bd. 77, H. 2. – S. 90–94. – doi: 10.1002/bbpc.19730770207.
  36. *Pope M.T., Dale B.W.* Isopoly-vanadates, -niobates, and -tantalates // *Q. Rev., Chem. Soc.* – 1968. – V. 22, No 4. – P. 527–548. – doi: 10.1039/QR9682200527.
  37. *Ropp R.C., Carroll B.* Precipitation of rare earth vanadates from aqueous solution // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1977. – V. 39, No 8. – P. 1303–1307. – doi: 10.1016/0022-1902(77)80286-8.
  38. *Музгин В.Н., Хамзина Л.Б., Золотавин В.Л., Безруков И.Я.* Аналитическая химия ванадия. – М.: Наука, 1981. – 216 с.
  39. *Zeng Y., Ma M.-R.* Predominance diagram of dissolved species and Pourbaix diagram of V–H<sub>2</sub>O system at high vanadium concentration // *Acta Physico-Chimica Sinica.* – 2009. – V. 25, No 5. – P. 953–957 – doi: 10.3866/PKU.WHXB20090519. (In Chinese)
  40. *Griffiths R., Pryde J.A., Righini-Brand A.* Phase diagram and thermodynamic data for the hydrogen/vanadium system // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.* – 1972. – V. 68. – P. 2344–2349. – doi: 10.1039/F19726802344.

41. *Kiss L.* Kinetics of Electrochemical Metal Dissolution. – Budapest: Akademiai Kiado, 1988. – 272 p.
42. *Thompson W.T., Kaye M.H., Bale C.W., Pelton A.D.* Pourbaix Diagrams for Multielement Systems // Uhlig's Corrosion Handbook / Ed. by R.W. Revie. – N. Y.: Wiley, 2011. – P. 103–110. – doi: 10.1002/9780470872864.ch8.
43. *Vernik E.D. Jr.* Simplified procedure for constructing Pourbaix diagrams // Corrosion. – 1967. – V. 23, No 12. – P. 371–373. – doi: 10.5006/0010-9312-23.12.371.

Поступила в редакцию  
05.03.2019

---

**Николайчук Павел Анатольевич**, доктор естественных наук, приглашённый исследователь, кафедра аналитической химии и химии окружающей среды Института биохимии

Грайфсвальдский университет

ул. имени Феликса Хаусдорфа, д. 4, г. Грайфсвальд, 17487, Германия

E-mail: [npa@csu.ru](mailto:npa@csu.ru)

---

ISSN 2542-064X (Print)  
ISSN 2500-218X (Online)

**UCHENYE ZAPISKI KAZANSKOGO UNIVERSITETA. SERIYA ESTESTVENNYE NAUKI**  
(Proceedings of Kazan University. Natural Sciences Series)

2020, vol. 162, no. 1, pp. 52–68

---

doi: 10.26907/2542-064X.2020.1.52-68

### **Thermodynamic Assessment of Chemical and Electrochemical Stability of Vanadium Silicides**

*P.A. Nikolaychuk*

*University of Greifswald, Greifswald, 17487 Germany*

E-mail: [npa@csu.ru](mailto:npa@csu.ru)

Received March 5, 2019

#### **Abstract**

The phase and chemical equilibria in the V–Si system at 25 °C were considered. The possible maximum solid solubility of Si in bcc-V at 25 °C was estimated. The thermodynamic activities of the components in this saturated solution were calculated. The state diagram of the V–Si–O system at 25 °C was plotted and the characteristics of their invariant conditions were calculated. The activity – pH diagram for vanadium(V) compounds was plotted. The potential – pH diagram of the V–Si–H<sub>2</sub>O system at 25 °C, air pressure of 1 bar, and activities of ions in solution equal to 1 mol/L was plotted. The thermodynamic analysis of chemical and electrochemical stability of the V–Si system alloys was performed.

**Keywords:** V–Si system, vanadium silicides, phase equilibria, low temperature oxidation, chemical and electrochemical stability

#### **Figure Captions**

Fig. 1. The state diagram of the V–Si–O system.

Fig. 2. The activity – pH diagram for V(V) compounds at 25 °C and the air pressure of 1 bar.

Fig. 3. The potential – pH diagram of the V–Si–H<sub>2</sub>O system at 25 °C, air pressure of 1 bar, and activities of ions in solution equal to 1 mol/L.

Fig. 4. The potential – pH diagram of the V–Si–H<sub>2</sub>O system cut in the area of thermodynamic stability of vanadium silicides. Areas from the diagram are given in the text.

## References

1. Storms E., Myers C.E. *Thermodynamics and Phase Equilibria in the Vanadium–Silicon System*. Binghamton, 1984. 24 p.
2. Zhang Ch., Du Y., Xiong W., Xu H., Nash Ph., Ouyang Y., Hu R. Thermodynamic modeling of the V–Si system supported by key experiments. *Calphad*, 2008, vol. 32, no. 2, pp. 320–325. doi: 10.1016/j.calphad.2007.12.005.
3. Kieffer R., Schmid H., Benesovsky F. Die Systeme Niob-Silizium und Vanadin-Silizium. In: *Plansee proceedings 2. Plansee Seminar “De Re Metallica.”* Tirol, Reutte, 1956, pp. 154–165 (In German)
4. Fellner P., Matiašovský K. Electrolytic silicide coating in fused salts. *Electrodeposition Surf. Treat.*, 1975, vol. 3, no. 4, pp. 235–244. doi: 10.1016/0300-9416(75)90002-4.
5. Jangg G., Kieffer R., Prem E., Heidler E. Die Korrosionsbeständigkeit der Silicide der Übergangsmetalle. *Werkst. Korros.*, 1969, Bd. 20, H. 2, S. 98–102. doi: 10.1002/maco.19690200204. (In German)
6. Chaia N., Portebois L., Mathieu S., David N., Vilasi M. On the interdiffusion in multilayered silicide coatings for the vanadium-based alloy V-4Cr-4Ti. *J. Nucl. Mater.*, 2017, vol. 484, pp. 148–156. doi: 10.1016/j.jnucmat.2016.11.027.
7. Chu W.K., Kraütle H., Mayer J.W., Müller H., Nicolet M.-A. Identification of the dominant diffusing species in silicide formation. *Appl. Phys. Lett.*, 1974, vol. 25, no. 8, pp. 454–457. doi: 10.1063/1.1655546.
8. Muroga T., Chen J.M., Chernov V.M., Kurtz R.J., Le Flem M. Present status of vanadium alloys for fusion applications. *J. Nucl. Mater.*, 2014, vol. 455, nos. 1–3, pp. 263–268. doi: 10.1016/j.jnucmat.2014.06.025.
9. Mathieu S., Chaia N., Le Flem M., Vilasi M. Multi-layered silicides coating for vanadium alloys for generation IV reactors. *Surf. Coat. Technol.*, 2012, vol. 206, no. 22, pp. 4594–4600. doi: 10.1016/j.surfcoat.2012.05.016.
10. Chaia N., Mathieu St., Cozzika Th., Flem M., Desgranges C., Pasquier S., Courouau J.-L., Lorentz V., Petitjean C., David N., Vilasi M. Protective silicides coatings on vanadium alloys for nuclear applications. *Proc. 8th Int. Symp. on High Temperature Corrosion and Protection of Materials*. Les Embiez, 2012. Available at: [https://www.researchgate.net/publication/248390089\\_Protective\\_silicides\\_coatings\\_on\\_vanadium\\_alloys\\_for\\_nuclear\\_applications](https://www.researchgate.net/publication/248390089_Protective_silicides_coatings_on_vanadium_alloys_for_nuclear_applications).
11. Nikolajtschuk P.A. Thermodynamische Einschätzung der chemischen und elektrochemischen Stabilität von Siliziden der Übergangsmetalle der vierten Periode. In: *Inauguraldissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald*, Greifswald, Univ. Greifswald, 2019. 641 S. (In German)
12. Nikolaychuk P.A. Thermodynamic evaluation of electrochemical stability of Me – Si systems (Me = 4th row transition metal). *Zh. Sib. Fed. Univ. Ser. Khim.*, 2015, vol. 8, no. 2, pp. 160–180. doi: 10.17516/1998-2836-2015-8-2-160-180. (In Russian)
13. Smith J.F. The Si–V (Silicon–Vanadium) system: Addendum. *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 1985, vol. 6, no. 3, pp. 266–271. doi: 10.1007/BF02880413.
14. Okamoto H. Si–V (Silicon–Vanadium). *J. Phase Equilib. Diffus.*, 2010, vol. 31, no. 4, pp. 409–410. doi: 10.1007/s11669-010-9733-5.
15. Smith J.F. The Si–V (Silicon–Vanadium) system. *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 1981, vol. 2, no. 1, pp. 42–48. doi: 10.1007/BF02873702.
16. *Termicheskie konstanty veshchestv* [Thermal Constants of Substances], 2007. Available at: <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcom.html>. (In Russian)
17. Chase M.W. Jr., Davies C.A., Downey J.R. Jr., Frurip D.J., McDonald R.A., Syverud A.N. JANAF thermochemical tables. Third edition. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1985, vol. 14, suppl. 1, pp. 1–1856.
18. Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B., Schumm R.H., Halow I., Bailey S.M., Churney K.L., Nuttall R.L. The NBS tables of chemical thermodynamic properties. Selected values for inorganic and C<sub>1</sub> and C<sub>2</sub> organic substances in SI units. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1982, vol. 11, suppl. 2, pp. 1–392.

19. Speight J.G. *Lange's Handbook of Chemistry*. New York, McGraw-Hill, 2005, 1623 p.
20. Schweitzer G.K., Pesterfield L.L. *The Aqueous Chemistry of the Elements*. Oxford, Oxford Univ. Press, 2010. 447 p.
21. Evans H.T. Jr., Garrels R.M. Thermodynamic equilibria of vanadium in aqueous systems as applied to the interpretation of the Colorado Plateau ore deposits. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1958, vol. 15, nos. 1–2, pp. 131–149. doi: 10.1016/0016-7037(58)90015-2.
22. Kelsall G., Thompson I., Francis P. Redox chemistry of H<sub>2</sub>S oxidation by the British Gas Stretford process part IV: V-S-H<sub>2</sub>O thermodynamics and aqueous vanadium(v) reduction in alkaline solutions. *J. Appl. Electrochem.*, 1993, vol. 23, no. 5, pp. 417–426. doi: 10.1007/BF00707617.
23. Post K., Robins R.G. Thermodynamic diagrams for the vanadium-water system at 298.15 K. *Electrochim. Acta*, 1976, vol. 21, no. 6, pp. 401–405. doi: 10.1016/0013-4686(76)85115-8.
24. Sadiq M. Thermodynamic solubility relationships of inorganic vanadium in the marine environment. *Mar. Chem.*, 1988, vol. 23, nos. 1–2, pp. 87–96. doi: 10.1016/0304-4203(88)90024-2.
25. Nikolaychuk P.A. The revised Pourbaix diagram for silicon. *Silicon*, 2014, vol. 6, no. 2, pp. 109–116. doi: 10.1007/s12633-013-9172-0.
26. Dinsdale A.T. SGTE data for pure elements. *Calphad*, 1991, vol. 15, no. 4, pp. 317–425. doi: 10.1016/0364-5916(91)90030-N.
27. Redlich O., Kister A.T. Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions. *Ind. Eng. Chem.*, 1948, vol. 40, no. 2, pp. 345–348. doi: 10.1021/ie50458a036.
28. Schwingenschlögl U., Eyert V. The vanadium Magnéli phases V<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub>. *Ann. Phys.*, 2004, vol. 13, no. 9, pp. 475–510. doi: 10.1002/andp.200410099.
29. Magnéli A. Non-stoichiometry and structural disorder in some families of inorganic compounds. *Pure Appl. Chem.*, 1978, vol. 50, nos. 11–12, pp. 1261–1271. doi: 10.1351/pac197850111261.
30. Spear K.E., Gilles P.P.W., Schäfer H. Chemical transport reactions in the vanadium-silicon-oxygen system and the ternary phase diagram. *J. Less Common Met.*, 1968, vol. 14, no. 1, pp. 69–75. doi: 10.1016/0022-5088(68)90204-X.
31. Tretyakov Yu.D. *Termodinamika ferritov* [Thermodynamics of Ferrites]. Leningrad, Khimiya, 1967. 305 p. (In Russian)
32. Tyurin A.G. *Termodinamika khimicheskoi i elektrokhimicheskoi ustoychivosti tvorydykh splavov zheleza, khroma i nikel'ya* [Thermodynamics of Chemical and Electrochemical Stability of Hard Alloys of Iron, Chrome, and Nickel]. Chelyabinsk: Izd. Chelyab. Gos. Univ., 2012. 241 p. (In Russian)
33. Hubbard K.J., Schlom D.G. Thermodynamic stability of binary oxides in contact with silicon. *J. Mater. Res.*, 1996, vol. 11, no. 11, pp. 2757–2776. doi: 10.1557/JMR.1996.0350.
34. Lukas H.L., Fries S.G., Sundman B. *Computational Thermodynamics: The Calphad Method*. Cambridge, Cambridge Univ. Press, 2007. 323 p.
35. Schmalzried H., Pelton A.D. Zur geometrischen Darstellung von Phasengleichgewichten. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, 1973, Bd. 77, H. 2, S. 90–94. doi: 10.1016/0022-5088(68)90204-X.
36. Pope M.T., Dale B.W. Isopolyvanadates, -niobates, and -tantalates. *Q. Rev., Chem. Soc.*, 1968, vol. 22, no. 4, pp. 527–548. doi: 10.1039/QR9682200527.
37. Ropp R.C., Carroll B. Precipitation of rare earth vanadates from aqueous solution. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1977, vol. 39, no. 8, pp. 1303–1307. doi: 10.1016/0022-1902(77)80286-8.
38. Muzgin V.N., Khamzina L.B., Zolotavin V.L., Bezrukov I.Ya. *Analiticheskaya khimiya vanadiya* [Analytical Chemistry of Vanadium]. Moscow, Nauka, 1981. 216 p. (In Russian)
39. Zeng Y., Ma M.-R. Predominance diagram of dissolved species and Pourbaix diagram of V–H<sub>2</sub>O system at high vanadium concentration. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, 2009, vol. 25, no. 5, pp. 953–957. doi: 10.3866/PKU.WHXB20090519. (In Chinese)
40. Griffiths R., Pryde J.A., Righini-Brand A. Phase diagram and thermodynamic data for the hydrogen/vanadium system. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1972, vol. 68, pp. 2344–2349. doi: 10.1039/F19726802344.
41. Kiss L. *Kinetics of Electrochemical Metal Dissolution*. Budapest, Akad. Kiado, 1988. 272 p.



42. Thompson W.T., Kaye M.H., Bale C.W., Pelton A.D. Pourbaix diagrams for multielement systems. *Uhlig's Corrosion Handbook*. Revie R.W. (Ed.). New York, Wiley, 2011, pp. 103–110. doi: 10.1002/9780470872864.ch8.
43. Vernik E.D. Jr. Simplified procedure for constructing Pourbaix diagrams. *Corrosion*, 1967, vol. 23, no. 12, pp. 371–373. doi: 10.5006/0010-9312-23.12.371.

⟨ **Для цитирования:** Николайчук П.А. Термодинамическая оценка химической и электрохимической устойчивости силицидов ванадия // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2020. – Т. 162, кн. 1. – С. 52–68. – doi: 10.26907/2542-064X.2020.1.52-68. ⟩

⟨ **For citation:** Nikolaychuk P.A. Thermodynamic assessment of chemical and electrochemical stability of vanadium silicides. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2020, vol. 162, no. 1, pp. 52–68. doi: 10.26907/2542-064X.2020.1.52-68. (In Russian) ⟩