

ПРИРОДА ХИМИЧЕСКОЙ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ТУГОПЛАВКИХ ФАЗ ВНЕДРЕНИЯ В МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТАХ

Жиляев В.А.

Институт химии твердого тела УрО РАН, ул. Первомайская, 91.
Екатеринбург, Россия. zhilyaev@ihim.uran.ru

На примере титансодержащих тугоплавких фаз внедрения (ТФВ) – кубических (типа NaCl) карбидов, нитридов и монооксидов титана различного состава, их взаимных твердых растворов - изучены закономерности проявления химической и электрохимической активности ТФВ в растворах минеральных кислот HCl, H₂SO₄, HNO₃. Цель исследования - установление взаимосвязи кинетики и механизма растворения ТФВ в минеральных кислотах с их составом и электронным строением, выяснение причин изменения механизма взаимодействия ТФВ с кислотами при переходе от условий химического растворения к условиям анодного растворения.

Анализ и обобщение полученных результатов позволяет сформулировать следующие основные выводы:

1. Характер зависимостей степени растворения порошкообразных (крупностью 1÷3 мкм) титансодержащих ТФВ от состава в концентрированных *соляной и серной кислотах* однотипен. Степень растворения ТФВ при прочих равных условиях (20°C, 10 суток) *увеличивается*:

- в ряду TiC_{0,96} – TiN_{0,95} – TiO_{1,03};
- с ростом отношения Ti/X в области гомогенности ТФВ;
- в ряду TiC_xN_z - TiC_xO_y -TiN_zO_y, а также с ростом содержания более электроотрицательного элемента внедрения в каждой фазе.

2. Характер зависимостей степени растворения титансодержащих ТФВ от состава в концентрированной *азотной кислоте* также однотипен, но противоположен таковому для соляной и серной кислот. Степень растворения ТФВ в азотной кислоте в тех же условиях *уменьшается*:

- в ряду TiC_{0,96} – TiN_{0,95} – TiO_{1,03};
- с ростом отношения Ti/X в области гомогенности ТФВ;
- в ряду TiC_xN_z - TiC_xO_y -TiN_zO_y, а также с ростом содержания более электроотрицательного элемента внедрения в каждой фазе.

3. Химическая активность титансодержащих ТФВ по отношению к концентрированным минеральным кислотам (а также HF и H₂O₂) коррелирует со степенью их *металличности*. Чем выше плотность Ti3d-состояний на уровне Ферми, тем легче осуществляется процесс растворения ТФВ в относительно слабых окислителях (HCl, H₂SO₄, HF; твердофазные продукты взаимодействия, способные пассивировать поверхность растворяющихся зерен ТФВ, не образуются) и тем труднее - в сильных окислителях (HNO₃, H₂O₂; на зернах ТФВ формируется защитная пленка TiO₂, препятствующая их дальнейшему растворению). Степень ионности Me-X-связей ТФВ не оказывает на процесс растворения сколько-нибудь существенного влияния.

4. Впервые экспериментально продемонстрирована *генетическая связь* химической активности TiC, TiN, TiO и металлического титана по отношению к концентрированным минеральным кислотам.

5. Электрохимическая активность ТФВ, в отличие от химической, коррелирует *со степенью ионности* ТФВ. Чем последняя выше, тем труднее протекает процесс растворения ТФВ. В этих условиях различие в окислительных свойствах использованных минеральных кислот не проявляется. Характер зависимостей «состав ТФВ - степень растворения» становится однотипным для всех кислот, причем для соляной и серной он изменяется на противоположный.

6. Электрохимическая активность ТФВ, в отличие от химической, снижается в ряду TiC_{0,96} - TiC_{0,49}N_{0,48} - TiN_{0,95} независимо от сорта используемой кислоты (HCl, H₂SO₄, HNO₃) и её концентрации (0,5÷12 М). При этом для каждой из исследованных ТФВ с ростом концентрации кислоты или продолжительности экспозиции степень растворения ТФВ увеличивается. Лимитирующей стадией процесса растворения является химическая реакция на границе ТФВ – кислота.