

УДК 541.13:546.82

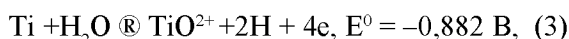
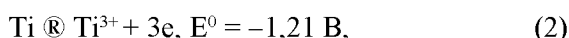
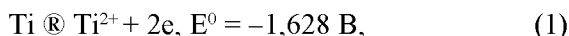
*М. Ж. ЖУРИНОВ, А. Б. БАЕШОВ, А. К. БАЕШОВА, Г. М. ИЗТЛЕУОВ***ЯВЛЕНИЕ ПОСТЭЛЕКТРОЛИЗНОГО РАСТВОРЕНИЯ ТИТАНА**

Обнаружено новое явление постэлектролизного саморастворения металлического титана. Показано, что при предварительной электрохимической поляризации титановых электродов переменным током определенной частоты (30–100 Гц) в различных растворах электролитов поверхность металла становится настолько активной, что процесс продолжается и после электролиза (т.е. после отключения электрического тока) до полного растворения титана.

Известно, что титан обладает высокой коррозионной стойкостью во многих агрессивных средах, в том числе и в окислительных в присутствии хлорид-ионов. При обычных температурах на титан не действует ни царская водка, ни влажный хлор. В водных растворах титан анодно не растворяется, его поверхность мгновенно пассивируется и ток в электрохимической цепи не протекает [1–5, 7].

Наиболее вероятной причиной нахождения титана в этих средах в пассивном состоянии является образование на его поверхности нерастворимой в воде, кислых и щелочных растворах защитной оксидной пленки, исключающей прямой контакт между электролитом и чистой поверхностью металла. Эта пленка формируется на поверхности металла в считанные доли секунды, и состав ее изменяется в зависимости от внешних условий.

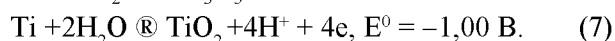
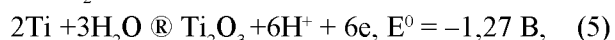
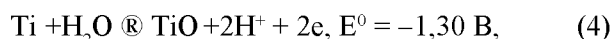
Однако существующие представления об устойчивости титана находились в противоречии с теоретическими основами электрохимии. Дело в том, что стандартные электродные потенциалы растворения титана в водных растворах, рассчитанные по изменению свободной энергии процесса, составляют [2–11]:



т.е. титан с термодинамической точки зрения весьма нестабилен, потенциалы ионизации атомов титана значительно более отрицательны, чем стандартный потенциал водородного электрода. В связи с этим титан должен растворяться, вытесняя ионы водорода из воды, однако на

практике он мгновенно переходит в пассивное состояние.

Потенциалы образования оксидных пленок на поверхности титана составляют [5, 11]:



Потенциалы титана в растворах кислот являются стационарными, но не равновесными, и они положительнее равновесных термодинамических потенциалов. Например, стационарный потенциал титана при концентрации соляной кислоты менее 5% в присутствии воздуха более положительнее, чем потенциал водородного электрода, поэтому в таких условиях титан находится в пассивном состоянии.

При анодной поляризации постоянным током титан пассивируется даже в растворах, содержащих хлорид-ионы. Его пассивность обусловлена формированием на его поверхности в растворах электролитов тонких, сплошных нерастворимых оксидных пленок [7–9] с полупроводниковыми свойствами.

Ранее нами было исследовано электрохимическое растворение титана при поляризации симметричным и асимметричным переменным током и было показано, что титан в водных растворах образует трехвалентные ионы [12–14]. В этих работах было установлено, что после предварительной обработки титановых стружек переменным током наблюдается их химическое растворение.

Целью данной работы явилось исследование влияния продолжительности предваритель-

ной поляризации переменным током, исходной концентрации кислоты, плотности и частоты тока на скорость химического растворения металла после электролиза.

Исследования проводились в электролизере, состоящем из трех секций; в средней секции находились титановые стружки, работающие как биполярные электроды. В крайних секциях в качестве основных электродов использовали две титановые пластинки, соединенные с источником

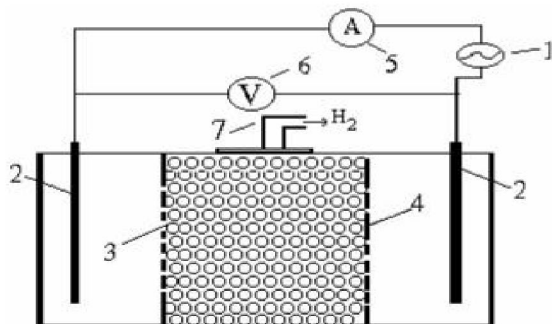
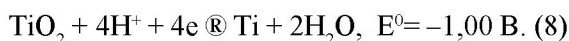


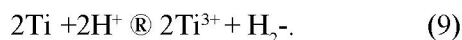
Рис. 1. Схема установки для растворения кусковых титановых электродов: 1 – источник переменного тока В-24; 2 – монополярные пластинчатые титановые электроды; 3 – кусковые титановые электроды; 4 – перегородка из токонепроводящего материала с отверстием; 5 – амперметр; 6 – вольтметр; 7 – газоотводная трубка

переменного тока (рис. 1).

При поляризации титанового электрода переменным током с частотой от 30 до 80 Гц в катодном полупериоде происходит восстановление оксидного слоя металла и обнажение поверхности титана:



При дальнейшей поляризации электрода металлический титан, не имея на поверхности защитной оксидной пленки, начинает растворяться анодно [по реакции (3)] и в результате химического взаимодействия с раствором электролита:



По-видимому, постоянно и интенсивно выделяющийся на поверхности титана водород и приэлектродный слой определенной структуры препятствуют формированию новых оксидных пленок, благодаря чему происходит непрерывное растворение титана с образованием его трехвалентных ионов. В работах [2, 3, 10, 15] показано, что на поверхности титана может образоваться гидридный слой, который, по-видимому, также

препятствует формированию оксидной пленки.

Как показали результаты исследований, с увеличением времени предварительной поляризации переменным током скорость химического растворения начинает расти. При предварительной обработке металла в течение 30 мин и более скорость дальнейшего химического растворения титана практически остается постоянной (рис. 2). Это объясняется тем, что в данных условиях за 30 мин полностью восстанавливается оксидная пленка на поверхности титана, скорость дальнейшего его растворения зависит только от скорости диффузии ионов титана и в среднем остается

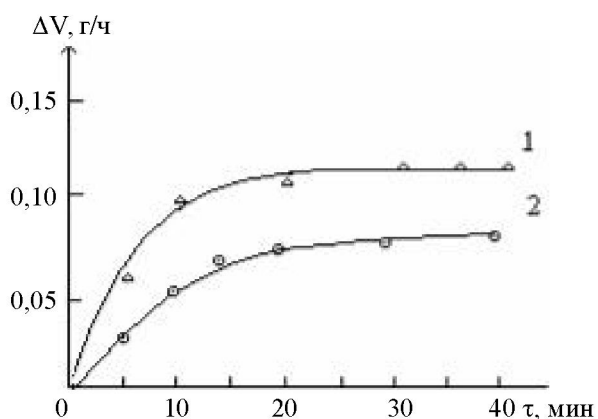


Рис. 2. Влияние продолжительности электрохимической активации титановых электродов переменным током при плотности тока на основных (крайних токоподводящих) электродах  $1000 \text{ А/м}^2$  на скорость постэлектролизного химического растворения металла в течение 60 мин:

1 – в 3 М растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 2 – в 3 М растворе  $\text{HCl}$

постоянной.

Как известно, даже в кислых растворах титан не растворяется. Нами впервые обнаружено и исследовано постэлектролизное химическое растворение металлического титана. Отмечаем, что без предварительной обработки скорость растворения титана равна нулю. В таблице приведены результаты исследования влияния продолжительности предварительной обработки титановых электродов на количество титана, перешедшего в раствор в течение 28 ч (1680 мин).

Нами также исследовано влияние плотности тока на крайних монополярных титановых электродах на скорость растворения титана. При электрохимической активации титановых электродов при различных плотностях тока (до  $1000 \text{ А/м}^2$ ) скорость постэлектролизного химического растворения металла постепенно повышается, а затем остается практически постоянной (рис. 3). По-види-

Время предварительной обработки переменным током $\tau$ , мин	Кол-во растворенного титана при поляризации переменным током, г	Количество титана, перешедшего в раствор в результате постэлектролизного (т.е. после отключения тока) растворения, г, в зависимости от времени $\tau$ , мин						
		240	480	720	960	1200	1440	1680
0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	0,062	0,599	1,116	1,641	2,167	2,686	3,203	3,720
10	0,135	0,968	1,804	2,602	3,447	4,281	5,076	5,886
15	0,266	1,257	2,247	3,246	4,238	5,226	6,219	7,199
20	0,504	1,545	2,580	3,620	4,662	5,702	6,740	7,780
25	0,641	1,705	2,770	3,830	4,891	5,950	7,007	8,603
30	0,763	1,913	3,063	4,213	5,363	6,513	7,663	8,813

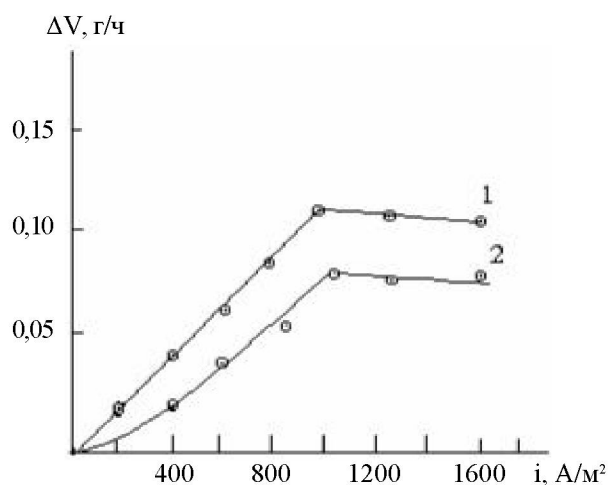


Рис. 3. Влияние плотности тока на крайних электродах при электроактивации титана на скорость его постэлектролизного химического растворения: 1 – в 3 М растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 2 – в 3 М растворе HCl;  $\tau = 0,5$  ч

тому, в данном случае дальнейшая стабилизация скорости постэлектролизного химического растворения зависит от скорости диффузии ионов титана от поверхности металла в глубь раствора.

Как показали результаты исследований, с повышением исходной концентрации кислоты после электрохимической активации электродов ( $t = \text{const}$ ) повышается скорость постэлектролизного саморастворения титана (рис. 4). В результате саморастворения титана с течением времени начинают выпадать кристаллические осадки хлорида и сульфата титана (III) [12–15]. Показано также, что повышение температуры раствора существенно ускоряет скорость саморастворения титана, что вполне согласуется с термодинамикой химических процессов.

На постэлектролизное саморастворение титана существенно влияет частота переменного тока при электрохимической активации. Установлено, что максимальная скорость химичес-

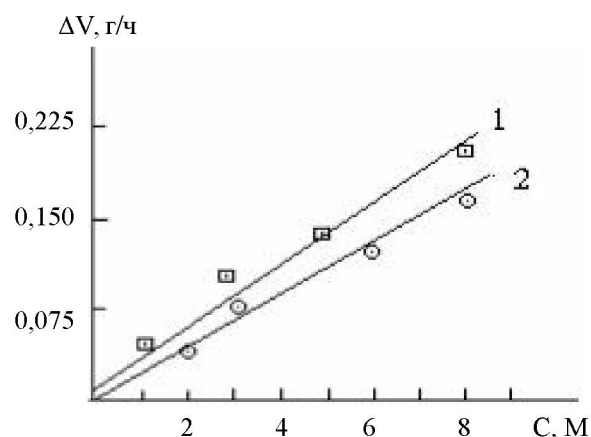


Рис. 4. Влияние исходной концентрации кислоты на скорость химического растворения титана после электрохимической активации электродов: 1 – в 3 М растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 2 – в 3 М растворе HCl;  $i = 1000$  А/м<sup>2</sup>,  $\tau = 0,5$  ч

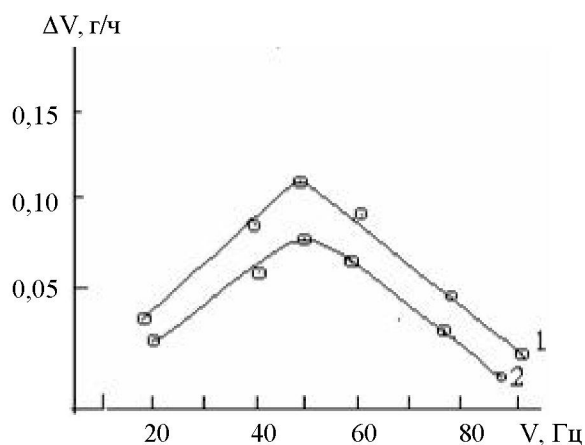


Рис. 5. Влияние частоты тока при электроактивации титановых электродов на процесс постэлектролизного саморастворения металла: 1 – в 3 М растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 2 – в 3 М растворе HCl;  $i = 1000$  А/м<sup>2</sup>,  $\tau = 0,5$  ч

кого растворения титановых электродов наблюдается при частоте переменного тока  $\sim 50$  Гц (рис. 5).

Таким образом, нами впервые обнаружено

новое явление постэлектролизного саморастворения металлического титана. Показано, что при предварительной электрохимической активации титановых электродов переменным током металл активно растворяется по смешанному механизму – анодно и химически. Установлено, что после отключения тока химическое растворение металла продолжается. Кроме того, выявлено, что скорость постэлектролизного саморастворения титана зависит от экспериментальных факторов – состава раствора, температуры, плотности и частоты тока при предварительной электро- активации металла. Найдены оптимальные условия процесса растворения титана.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Николаев Г.И. Металл века. М., 1987. 164 с.
2. Горощенко Я.Г. Химия титана. Киев, 1970. 500 с.
3. Лучинский Г.П. Химия титана. М., 1971. 480 с.
4. Титан и его сплавы. Металлургия и химия титана. М., 1963. Вып. 9. С. 4-8.
5. Томашов Н.Д., Альтовский Р.М., Кушнеров М.Я. Исследование структурных пассивных пленок на поверхности титана // Докл. АН СССР. 1961. Т. 141, №7. С. 913-916.
6. Колотыркин Я.М., Петров И.С. Электрохимическое поведение титана в водных растворах электролитов // ЖФХ. 1957. Т. 31, вып. 3. С. 659-671.
7. Цветкова Р.В., Красильщиков А.И. О пассивности титана в серной кислоте // ЖФХ. 1965. Т. 39, № 3. С. 207-211.
8. Цветкова Р.В., Дяткина С.Я., Красильщиков А.И. Коррозия и пассивность титана в серной кислоте // ЖФХ. 1963. Т. 37, № 5. С. 515-519.
9. Томашов И.Д., Рускол Г.А., Аюан Г.А. Пассивность титана в серной кислоте // Защита металлов. 1958. Т. 10,

вып. 5. С. 515-519.

10. Справочник по электрохимии. Л.: Химия, 1981. С. 151.
11. Латимер. Окислительно-восстановительные потенциалы. М., 1982. 350 с.
12. Изтлеуов Г.М., Баешов А.Б., Баешова А.Қ., Мадиев О.Қ. Құрамында титан түйіршіктері бар өндіріс қалдықтарын қышқылды ортада электрохимиялық жолмен еріту және оның қосылыстарын алу // Поиск. 2000. №6. 17-22 б.
13. Предпатент №12601 РК. Способ получения сульфата титана (III) / Баешов А., Изтлеуов Г., Баешова А.К., Журинов М.Ж. от 25.09.2000
14. Предпатент №12378 РК. Способ получения гидроксида титана (IV) / Баешов А., Изтлеуов Г., Баешова А.К., Журинов М.Ж. от 26.03.2001. Оpubл. 15.07.2001.
15. Кожасков Б.Е., Букетов Е.А., Баешов А. Об анодном пике на катодной потенциодинамической кривой титанового электрода в кислой среде // Докл. АН СССР. 1982. Т. 265, №1. С. 113.

## Резюме

Титанның жиілігі 30–100 Гц айнымалы токпен электрхимиялық тәсілмен белсендіргеннен кейін оның қышқылды орталарда өздігінен ери беру құбылысы алғаш рет байқалған. Титанның электролизден соң өздігінен еру үрдісінің жылдамдығына – электрхимиялық белсендіу ұзақтығы, қышқыл ерітіндісінің концентрациясы, айнымалы токтың тығыздығы және ток жиілігінің елеулі әсер ететіндігі анықталды. Титанды еріту үрдісінің оңтайлы жағдайы табылған.

## Summary

A new phenomenon of the post electrolyze self-dissolution of the metal titanium was found. It was shown that during preliminary polarization of the titanium electrodes by alternating current with definite frequency (30–100 Hz) at the different electrolytes' solutions the metal surface was became so active that the process was continued also after electrolyze (i. e. after turning out of electric current) up to total dissolution of titanium.

*Институт органического катализа  
и электрохимии им. Д. В. Сокольского  
МОН РК, г. Алматы*

*Поступила 2.04.06г.*