

1. *Мак-Гир Дж. П.* Одновалентный алюминий.— Успехи химии, 1953, 22, № 4, с. 499—507.
2. *Беляев А. И., Фирсанова Л. А.* Одновалентный алюминий в металлургических процессах.— М.: Металлургиздат, 1959.— 123 с.
3. *Получение чистого алюминия / А. И. Беляев, Г. Е. Фольсон, Г. И. Лазарев, Л. А. Фирсанова.*— М.: Металлургия, 1967.— 259 с.
4. *Davidson A. W., Retzlaff F. W.* Anodic oxidation of elements of the aluminium sub-group in anhydrous acetic acid.— J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, N 4, p. 1700—1705.
5. *Gerrcau M., Epelboin J.* Sur la formation d'ions Al^{+} au cours de la dissolution anodique de l'aluminium.— J. Chem. Phys., 1966, 63, N 11/12, p. 1515—1524.
6. *Davidson A. W., Bennet W. E., Klienberg J.* Oxidation of aluminium in liquid ammonia.— J. Amer. Chem. Soc., 1952, 72, N 3, p. 732—735.
7. *Rajola E., Davidson A. W.* Low valent aluminium as a product of anodic oxidation in aqueous solution.— Ibid., 1956, 78, N 3, p. 556—560.
8. *Kiss L., Varsanyi M. L., Dudas E.* Anodic dissolution of aluminium in anhydrous acetic acid solution.— Acta Chem. Acad. Sci., 1973, 79, N 1, p. 73—80.
9. *Изучение механизма анодного растворения алюминия в диметилформамиде методом вращающегося дискового электрода с кольцом / Н. М. Гонтмахер, О. Н. Нечаева, В. П. Григорьев, Л. Н. Некрасов.*— Электрохимия, 1977, вып. 13, № 11, с. 1748—1751.
10. *Лазарев В. Ф., Суханова Л. И., Левин А. И.* К вопросу о механизме анодного растворения алюминия.— Там же, 1975, вып. 11, № 5, с. 841—843.
11. *О механизме анодного растворения алюминия в апротонных растворителях / А. М. Гонтмахер, В. П. Григорьев, Г. А. Абакушев и др.*— Докл. АН СССР, 1976, 228, № 4, с. 846—848.
12. *Левинская А. Л., Саранинас Й. А.* Исследование субвалентных состояний ионов алюминия при его анодном растворении.— М., 1981.— 13 с. (Электрохимия).— Рукопись деп. в ВИНТИ 30.01.81, № 424-81 Деп.
13. *Hisamatsu J.*— J. Electrochem. Soc. Jap., 1959, 27, E-73.
14. *Bianchi G., Mazza F., Trasatti S.*— Proc. 2-nd Congress of metall Corrosion., 1966. p. 905.
15. *Плесков Ю. В., Филиновский В. Ю.* Вращающийся дисковый электрод.— М.: Наука, 1972.— 343 с.
16. *Филиновский В. Ю., Плесков Ю. В.* Вращающийся дисковый электрод.— В кн.: Кинетика сложных электрохимических реакций / Под ред. В. Е. Казаринова. М., Наука, 1981, с. 50—103.
17. *Козин Л. Ф., Сокольский Д. В.* Роль ионов низшей валентности в кинетике электродных реакций.— В кн.: Электродные процессы: Тр. ИОКЭ АН КазССР. Алма-Ата: Наука, 1971, т. 2, с. 3—44.
18. *Козин Л. Ф., Лепесов К. К., Кобранд Е. Е.* Исследование анодного растворения металлов на вращающемся дисковом электроде с кольцом.— В кн.: Кинетика и механизм электродных реакций. Алма-Ата: Наука, 1975, т. 11, с. 3—15.
19. *Hoch M., Johnston H. S.* Formation, stability and crystal structure of the solid aluminium suboxides: Al_2O and AlO .— J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, N 9, p. 2560—2561.

Институт общей и неорганической химии
АН УССР, Киев

Поступила
20.09.82

УДК 669.293:516.13:516.16.001.2—128.2

ЛОКАЛЬНАЯ ДЕПАССИВАЦИЯ ТИТАНА В АЗОТНОКИСЛЫХ ХЛОРИД-ФТОРИДСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРАХ

А. М. Седенков, Д. Н. Дрожина

Азотнокислое разложение сильвинитов, нефелинов является безотходным и наиболее экономически выгодным способом получения соды, хлора и минеральных удобрений [1]. Однако внедрение этого способа в промышленность сопряжено с большими трудностями подбора коррозионностойких материалов для аппаратного оформления технологического процесса.

В данной работе рассматривается один из случаев, когда затруднено применение титана без дополнительной защиты.

Титан в азотной кислоте находится в пассивном состоянии [2, 3] и в отличие от нержавеющей сталей [4] не подвержен воздействию хлоридов. Даже при соотношении $HNO_3/Cl^- = 3$ он растворяется равномерно, и скорость его растворения не превышает $0,02 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$. Но при

введении в этот раствор фторидов, уже в количестве 0,1 мас. % поверхность титана после 200-часовых испытаний покрывается питтингами, которые с увеличением времени испытаний перерастают в язвы. Глубина язв на поверхности титана ВТ1-0 после 300-часовых испытаний в растворе $\text{HNO}_3/\text{Cl}^- = 3+0,1$ мас. % составляет 0,5—1 мм при общей скорости растворения более 40 г/м²·ч.

Исследования показали, что титан в азотной кислоте с фторидами растворяется равномерно и скорость его растворения практически не зависит от потенциала металла [5].

Наличие локального разрушения поверхности титана в азотнокислых хлорид-фторидсодержащих растворах, несмотря на то, что основой этих растворов является такой пассиватор, как азотная кислота, можно объяснить исходя из следующих соображений. На титане в условиях его окисления азотной кислотой образуется прочная защитная окисная пленка [6]. Фториды, обладая специфической особенностью, обусловленной большой прочностью связи $\text{Ti}-\text{F}$, взаимодействуя с окисной пленкой, разрушают ее [7]. Следовательно, в области коррозионного потенциала протекают два конкурирующих процесса: процесс пассивации титана, обусловленный высоким значением окислительно-восстановительного потенциала среды, и процесс растворения пассивирующего окисла в результате его взаимодействия с ионами фтора. Присутствие в такой неравновесной системе ионов хлора приводит к возможности их непосредственного участия в элементарном акте ионизации титана. Это происходит на тех участках металлической поверхности, у которых концентрация хлоридов достигает некоторого критического значения, заметно превосходящего его объемную концентрацию, и которые достаточно активированы для такого взаимодействия ионами фтора.

Как в случае азотной кислоты с хлоридами, так и в случае присутствия в HNO_3 хлоридов и фторидов методом радиоактивных изотопов в интервале потенциалов 1,2—1,8 В (н. в. э.) необратимой адсорбции хлор-ионов на поверхности титановых образцов не было обнаружено, однако, как следует из гравиметрических исследований, хлориды принимают непосредственное участие в растворении титана в азотной кислоте, содержащей анионы хлора и фтора.

Согласно [8], если анион необратимо не адсорбируется на поверхности металла, но участвует в его ионизации, то концентрация этих анионов у поверхности образца должна быть несколько выше, чем в объеме раствора. Для выяснения специфики участия хлор-ионов в локальной депассивации титана в азотной кислоте с фторидами при использовании специально сконструированной радиохимической ячейки был выполнен ряд экспериментов [9]. Было установлено, что количество хлоридов, находящихся в диффузионном слое у поверхности образца, более чем на 30 % выше их концентрации в объеме раствора.

На основании сопоставления данных, полученных гравиметрическими и радиохимическими методами, можно предположить следующий механизм хлоридно-фторидной депассивации титана. Хлориды непосредственно участвуют в элементарном акте ионизации атомов титана через образование ряда переходных комплексных соединений с титаном, которые вследствие их невысокой стойкости [10] диссоциируют в диффузионной области двойного электрического слоя на катионы титана и анионы хлора. Последние накапливаются в двойном электрическом слое и в дальнейшем вероятность их последующего участия в активации поверхности титанового образца возрастает. Индукционный период в активации титана, по-видимому, обусловлен как временем разрыхления ионами фтора окисной пленки на поверхности образца, так и временем повышения приэлектродной концентрации хлор-ионов до критической.

1. Шилов В. Р., Шмаева Т. М. Обзор патентов по химическим способам использования хлористого аммония в газовой промышленности.— В кн.: СЭВ, информация о научно-техническом сотрудничестве. Приложение 32. М., 1972, с. 3—37.

2. *Томашов Н. Д., Альтовский Р. М.* Коррозия и защита титана.— М. : Медгиз, 1963.— 100 с.
3. *Влияние некоторых факторов на коррозионно-электрохимическое поведение титана в азотной кислоте / А. М. Седенков, Т. Т. Пономаренко, В. С. Кузуб, Б. А. Гру.*— Черкассы, 1981.— 7 с.— Рукопись деп. в ОНИИТЭХИМ 26.03.81, № 240хп-Д81.
4. *Журавлев В. К., Кутепов М. М., Орешкин В. И.* Влияние перемешивания на коррозионно-электрохимическое поведение стали Х18Н10Т в растворах азотной кислоты с хлор-ионом.— Защита металлов, 1972, 8, № 2, с. 183—186.
5. *Седенков А. М., Пономаренко Т. Т., Кузуб В. С.* Коррозионно-электрохимическое поведение титана в азотной кислоте в присутствии фтор-ионов.— В кн.: Экспресс-информация.— М. : НИИТЭХИМ., 1981, № 10, с. 17.
6. *Томашов Н. Д., Альтовский Р. М., Кушнарев М. Н.* Исследование структуры пассивных окисных пленок на поверхности титана.— Докл. АН СССР, 1961, 141, № 4, с. 913—916.
7. *Андреева В. В., Казарин В. И.* Новые конструкционные химически стойкие металлические материалы.— М. : Госхимиздат, 1961.— 19 с.
8. *Казаринов В. Е.* Новая радиохимическая методика для исследования адсорбции из растворов.— Электрохимия, 1966, 2, вып. 10, с. 1170.
9. *Седенков А. М.* Коррозионно-электрохимическое поведение титана в азотнокислых хлорид-фторидсодержащих растворах в присутствии ингибиторов: Автореф. дис. ... канд. техн. наук.— М., 1983.— 24 с.
10. *Голуб А. М., Скопенко В. В.* Основы координационной химии.— Киев : Вища школа, 1977.— 184 с.

Научно-исследовательский и проектный институт
основной химии, Харьков

Поступила
25.04.83