

В.А. Жиляев

V.A. Zhilyaev

Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург
Institute of Solid State Chemistry Ural Branch of RAS, Yekaterinburg

**ВЗАИМОСВЯЗЬ СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И ХИМИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ ТУГОПЛАВКИХ ФАЗ ВНЕДРЕНИЯ. ЧАСТЬ II.
ПРИРОДА ХИМИЧЕСКОЙ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ
АКТИВНОСТИ ТУГОПЛАВКИХ ФАЗ ВНЕДРЕНИЯ
В МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТАХ**

**INTERRELATION OF COMPOSITION, STRUCTURE
AND CHEMICAL PROPERTIES OF REFRACTORY INTERSTITIAL
PHASES. PART II. THE NATURE OF CHEMICAL
AND ELECTROCHEMICAL ACTIVITY OF THE REFRACTORY
INTERSTITIAL PHASES IN MINERAL ACIDS**

Исследована взаимосвязь состава, структуры и химических свойств кубических (типа NaCl) тугоплавких фаз внедрения (ТФВ). На примере карбидов, нитридов и монооксидов титана различного состава обсуждены закономерности проявления химической и электрохимической активности ТФВ в растворах минеральных кислот (HCl, H₂SO₄, HNO₃). Показано, что химическая активность ТФВ в минеральных кислотах коррелирует со степенью их металличности, а электрохимическая – со степенью их ионности. Экспериментально продемонстрирована генетическая связь химической активности TiC, TiN и TiO в концентрированных минеральных кислотах с химической активностью металлического титана.

Ключевые слова: тугоплавкие фазы внедрения, минеральные кислоты, относительная растворимость, концентрационные зависимости, закономерности.

The interrelation of composition, structure and chemical properties cubic (type NaCl) of refractory interstitial phases (RIP) is investigated. On an example of carbides, nitrides and monoxides of the titanium are discussed the regularities of manifestation of chemical and electrochemical activity of RIP in mineral acids (HCl, H₂SO₄, and HNO₃). It is shown that chemical activity of RIP in mineral acids correlates with degree of their metallicity, and electrochemical – with degree of their ionicity. Experimentally demonstrated a genetic link between the chemical activity TiC, TiN and TiO in concentrated mineral acids and chemical activity of titanium metal.

Keywords: refractory interstitial phases, mineral acids, relative solubility, concentration dependences, regularities.

В предыдущей статье [1] на примере реакций типа твердое – твердое (системы ТФВ – переходный металл IV, V и VIII групп, карбид титана – оксид переходного металла, нитрид титана – углерод) нами проанализирована взаимосвязь состава, структуры и химических свойств тугоплавких фаз внедрения. Показано, что селективный характер проявления химической активности компонентами ТФВ есть следствие твердорастворной природы этих фаз. Установлено, что начальные стадии взаимодействия ТФВ с различными твердыми реагентами протекают однотипно: если состав ТФВ близок к стехиометрии, то в реакцию с ними вступает преимущественно ее неметаллический компонент, а если далек – то металлический. Констатируется, что химическая активность компонентов ТФВ является функцией их термодинамической активности.

Цель настоящей работы – выяснение природы химической и электрохимической активности ТФВ в реакциях типа твердое – жидкое (на примере систем титансодержащая ТФВ – минеральная кислота). С этой целью изучены закономерности проявления химической и электрохимической активности карбидов, нитридов и монооксидов титана различного состава в растворах HCl, H₂SO₄ и HNO₃, исследована взаимосвязь химической и электрохимической активности ТФВ в указанных кислотах с их составом и электронным строением.

В качестве основных аналитических методов в этом исследовании были использованы химический анализ, рентгенофазовый анализ (РФА, дифрактометр Stadi P), электронографический анализ (ЭГА, электронный микроскоп JEM-150), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС, установка ESCALAB МК II), спектрофотометрический анализ (спектрофотометр СФ-46) и вольтамперометрия (полярограф ПУ-1).

Взаимосвязь состава, структуры и химической активности ТФВ в концентрированных минеральных кислотах. Методические особенности проведения химических экспериментов описаны нами в статье [2]. Добавим лишь, что в этих опытах использовались навески порошкообразных препаратов TiC_x, TiN_z и TiO_y массой 1 г со средним размером зерна 1–3 мкм.

Экспериментальные результаты, характеризующие влияние состава исследуемых образцов на относительную растворимость в минеральных кислотах (22 °С, 10 сут, мольное соотношение кислота/проба – 6/1), обобщены в табл. 1–3.

Из приведенных данных видно, что степень растворения TiC_x, TiN_z и TiO_y в соляной и серной кислотах, оцениваемая по количеству титана, перешедшему в раствор, закономерно увеличивается как в ряду TiC–TiN–TiO, так и с ростом соотношения металл/неметалл в области гомогенности каждой фазы. В этих же направлениях, согласно данным РФЭС (рис. 1), растет плотность Ti3d-состояний на уровне Ферми, т.е. степень металличности ТФВ и, следовательно, их химическая активность (уровень Ферми, по определению, есть химический потенциал электронов [3]).

Таблица 1

Влияние состава TiC_x на степень растворения
в концентрированных минеральных кислотах, %

Среда	$TiC_{0,96}$	$TiC_{0,90}$	$TiC_{0,80}$	$TiC_{0,65}$
35 % HCl	1,20	1,40	1,80	2,50
93 % H_2SO_4	0,40	0,60	1,00	1,50
65 % HNO_3	100	100	93,0	67,0

Таблица 2

Влияние состава TiN_z на степень растворения
в концентрированных минеральных кислотах, %

Среда	$TiN_{0,95}$	$TiN_{0,85}$	$TiN_{0,79}$	$TiN_{0,61}$
35 % HCl	1,40	1,60	2,10	3,20
93 % H_2SO_4	0,60	0,90	1,40	2,30
65 % HNO_3	42,0	38,0	34,0	26,0

Таблица 3

Влияние состава TiO_y на степень растворения
в концентрированных минеральных кислотах, %

Среда	$TiO_{1,20}$	$TiO_{1,12}$	$TiO_{1,03}$	$TiO_{0,91}$	$TiO_{0,82}$
35 % HCl	3,00	4,50	8,10	9,90	10,40
93 % H_2SO_4	1,70	2,10	2,80	4,40	7,10
65 % HNO_3	1,00	0,85	0,60	0,45	0,30

Симбатный рост плотности Ti3d-состояний на уровне Ферми и относительной растворимости ТФВ в соляной и серной кислотах (при отсутствии, по данным РФА и ЭГА, твердофазных продуктов взаимодействия, способных пассивировать поверхность зерен) свидетельствует об определяющем влиянии на этот процесс степени металличности ТФВ (чем она выше, тем выше степень растворения).

Важно отметить, что одновременный рост степени ионности ТФВ в ряду TiC–TiN–TiO не оказывает на процесс растворения сколько-нибудь существенного влияния. Действительно, если бы на скорость растворения ТФВ в HCl и H_2SO_4 определяющее влияние оказывала степень ионности ТФВ, мы

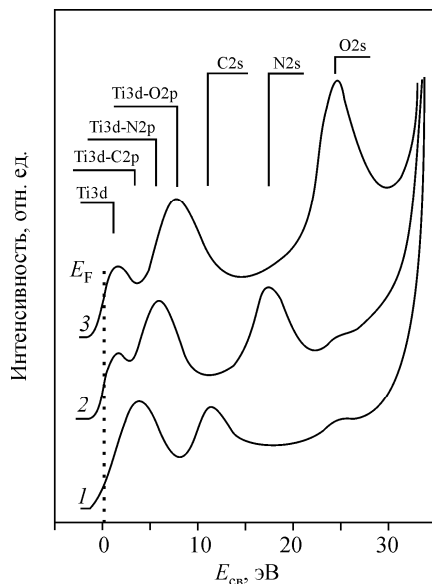


Рис. 1. РФЭ-спектры валентных полос $\text{TiC}_{0,96}$ (1), $\text{TiN}_{0,95}$ (2) и $\text{TiO}_{1,03}$ (3)

вправе были бы ожидать в этом направлении не увеличения, а снижения интенсивности взаимодействия, как это наблюдается в ряду высших, преимущественно ионных оксидов титана в тех же условиях (рис. 2).

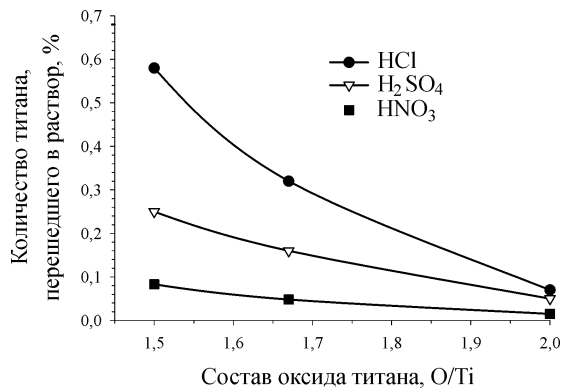
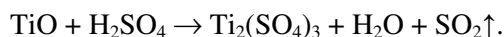
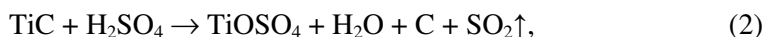
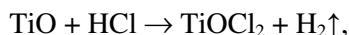
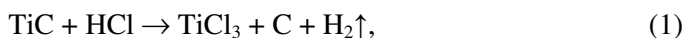


Рис. 2. Относительная растворимость Ti_2O_3 , Ti_3O_5 и TiO_2 в концентрированных минеральных кислотах (22 °C, 10 сут)

Обсудим отличительные особенности процесса растворения ТФВ в рассматриваемых кислотах. Известно, что соляная и серная кислота по сравнению с азотной кислотой обладают слабыми окислительными свойствами.

Можно предположить, что титан при взаимодействии ТФВ с этими кислотами будет переходить в раствор в виде различных по степени окисления хлоридных (оксихлоридных) и сульфатных (окисульфатных) комплексов:



Реальность предложенных схем подтверждается результатами спектрофотометрического анализа (в растворах HCl и H₂SO₄ присутствуют ионы Ti³⁺ или TiO²⁺) и появлением визуально наблюдаемых выделений свободного углерода в реакциях (1) и (2).

С другой стороны, в продуктах взаимодействия с азотной кислотой сильнодефектных карбидов TiC_{0,80–0,65}, а также TiN_z и TiO_y любого состава рентгенографически обнаруживается фаза TiO₂ (рис. 3).

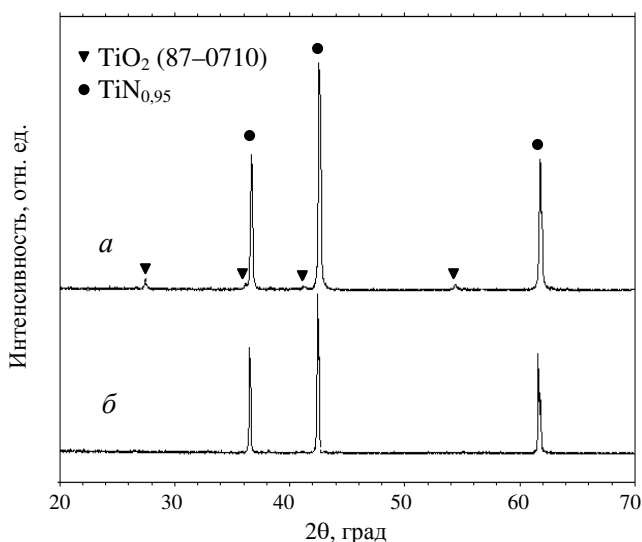
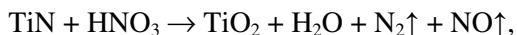
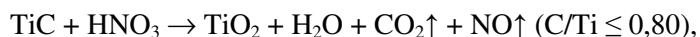


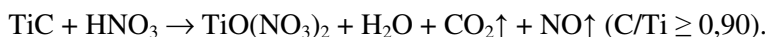
Рис. 3. Рентгенограммы нитрида титана TiN_{0,95}: а – образец после экспозиции в 65%-ной HNO₃; б – исходный образец

Судя по характеру соответствующих зависимостей (см. табл. 1–3), логично предположить, что ее образование на поверхности растворяющихся зерен блокирует дальнейшее протекание процесса. Таким образом, процесс

растворения титансодержащих ТФВ в концентрированной HNO_3 может быть описан следующими реакциями:



Обращает на себя внимание тот факт, что карбиды титана, близкие к верхней границе области гомогенности ($\text{TiC}_{0,96}$ – $\text{TiC}_{0,90}$), в отличие от бедных по углероду составов, полностью растворяются в азотной кислоте в рассматриваемых условиях. Оксиды титана в этом случае не образуются (их образование не зафиксировано методами РФА и ЭГА и после промежуточных экспозиций в течение 3 и 6 сут). Наиболее вероятная причина этого – преимущественное окисление углерода карбидной фазы (химический потенциал углерода в TiC_x , где $x = 0,97$ – $0,90$, на 5–7 порядков выше, чем титана [4, 5]). Поскольку при этом в растворах обнаруживаются ионы TiO^{2+} и отсутствуют выделения свободного углерода, можно предположить, что титан переходит в жидкую фазу в виде растворимых оксинитратных комплексов:



В целом оказывается, что чем выше плотность $\text{Ti}3d$ -состояний на уровне Ферми в рассматриваемых ТФВ (чем выше степень металличности ТФВ), тем легче осуществляется процесс их растворения в относительно слабых окислителях (HCl и H_2SO_4 , твердофазные продукты взаимодействия, способные пассивировать поверхность зерен ТФВ, не образуются) и тем труднее – в сильных окислителях (HNO_3 , быстрее формируется поверхностный слой оксида титана, блокирующий процесс дальнейшего растворения). К аналогичному заключению мы пришли и при изучении особенностей химического поведения карбонитридов, оксикарбидов и оксинитридов титана различного состава в тех же кислотах [6].

Чтобы оценить степень общности этого вывода, мы изучили относительную растворимость чистого титана (максимальная плотность $\text{Ti}3d$ -состояний на уровне Ферми) в тех же условиях. Оказалось, что отмеченная выше закономерность справедлива для всего ряда исследованных веществ, включая металлический титан (рис. 4). Имеющиеся в литературе экспериментальные данные хорошо согласуются с изложенными представлениями. Известно, например, что металлический титан неустойчив в концентрированных соляной и серной кислотах [7], но практически нерастворим в концентрированной азотной кислоте из-за быстрого образования барьерного слоя TiO_2 [8].

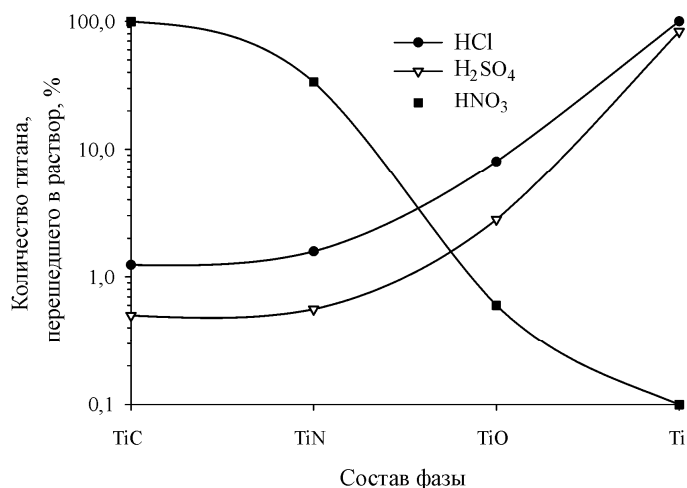


Рис. 4. Относительная растворимость $\text{TiC}_{0,96}$, $\text{TiN}_{0,95}$, $\text{TiO}_{1,03}$ и металлического титана в минеральных кислотах (22°C , 10 сут)

Обобщение приведенных выше результатов позволяет сделать еще один вывод, имеющий принципиальное значение для понимания природы химической активности металлоподобных ТФВ в минеральных кислотах.

Как мы убедились, чистый титан хорошо растворяется в концентрированных соляной и серной кислотах, но практически нерастворим в аналогичной азотной кислоте. Мы убедились также, что отмеченные различия в характере взаимодействия металлического титана с разными по окислительной способности кислотами сохраняются и при переходе к его тугоплавким C,N,O-содержащим фазам. Более того, удалось установить, что степень растворения титансодержащих ТФВ в концентрированных минеральных кислотах четко коррелирует с плотностью $\text{Ti}3d$ -состояний на уровне Ферми этих фаз.

Отсюда следует, что химическая активность титансодержащих ТФВ и металлического титана по отношению к концентрированным минеральным кислотам связаны между собой генетически. Этот вывод хорошо согласуется как с твердорастворной природой ТФВ, так и с представлением о конкурентном характере сосуществующих в них гетеродесмичных Me–Me- и Me–X-связей [9].

В заключение отметим, что процесс растворения TiC_x , TiN_z и TiO_y (а также TiC_xN_z , TiC_xO_y и TiN_zO_y [6]) в концентрированных минеральных кислотах является конгруэнтным – составы ТФВ до и после экспозиции в кислотах практически не отличаются. Процесс растворения ТФВ в металлических расплавах на основе никеля, напротив, является инконгруэнтным [10].

Очевидная причина этого – низкая диффузионная подвижность компонентов ТФВ при комнатной температуре, недостаточная для их перераспределения в пределах зерна.

Взаимосвязь состава, структуры и электрохимической активности ТФВ в растворах минеральных кислот. Несомненный интерес представляет вопрос, останется ли роль плотности Ti3d-состояний на уровне Ферми определяющей, если процесс растворения титаносодержащих ТФВ в тех же кислотах осуществлять в электрохимическом режиме? Чтобы ответить на этот вопрос, мы изучили процесс анодного растворения $TiC_{0,96}$, $TiC_{0,49}N_{0,48}$ и $TiN_{0,95}$ в растворах HCl , H_2SO_4 и HNO_3 .

Для выявления закономерностей анодного растворения титаносодержащих ТФВ в растворах минеральных кислот использовался метод вольтамперометрии с угольно-пастовым электроактивным электродом (УПЭЭ) [11]. Вольтамперометрическое определение предельных токов анодного растворения выполнялось с помощью полярографа ПУ-1.

Основные результаты исследования излагаются ниже на примере растворов серной кислоты, так как характер концентрационных и временных зависимостей токов анодного растворения ТФВ во всех использованных кислотах оказался однотипным. Зависимости токов анодного растворения исследуемых ТФВ от продолжительности экспозиции в 8 М H_2SO_4 показаны на рис. 5.

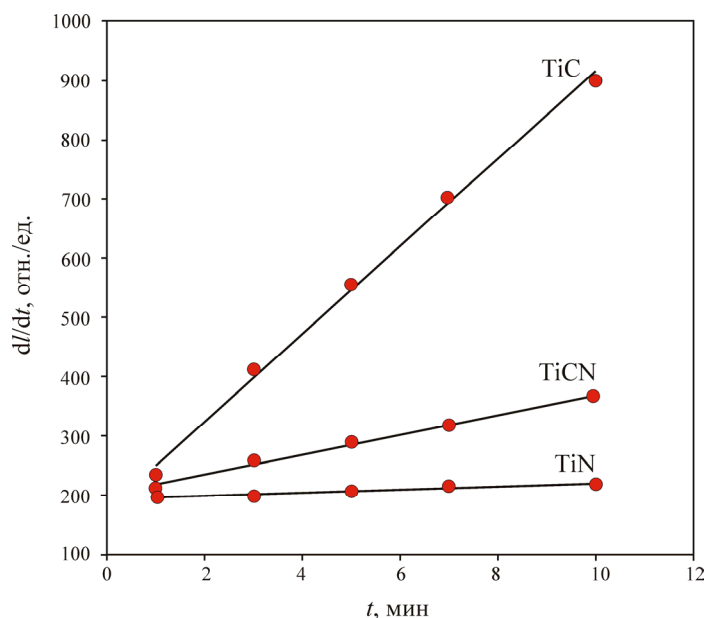


Рис. 5. Кинетические зависимости токов анодного растворения $TiC_{0,96}$, $TiC_{0,49}N_{0,48}$ и $TiN_{0,95}$ в 8 М H_2SO_4

Видно, что в ряду $\text{TiC}-\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}-\text{TiN}$ величины анодных токов растворения, характеризующие интенсивность взаимодействия ТФВ с кислотой, уменьшаются. Линейный характер зависимостей токов растворения от времени свидетельствует о том, что лимитирующей стадией процесса является химическая реакция на границе ТФВ – кислота.

На рис. 6 показаны зависимости токов анодного растворения исследуемых ТФВ от концентрации серной кислоты. Из приведенных данных видно, что в ряду $\text{TiC}-\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}-\text{TiN}$ величины токов растворения также уменьшаются. С ростом концентрации кислоты скорость анодного растворения исследуемых ТФВ увеличивается. Сначала она изменяется относительно слабо, но начиная с некоторой концентрации резко возрастает. Согласно данным РФА твердофазные продукты взаимодействия при этом не образуются и на каждом участке сохраняется линейный характер зависимостей, поэтому отмеченную особенность логично связать с изменением химического состава переходящих в электролит ионных комплексов.

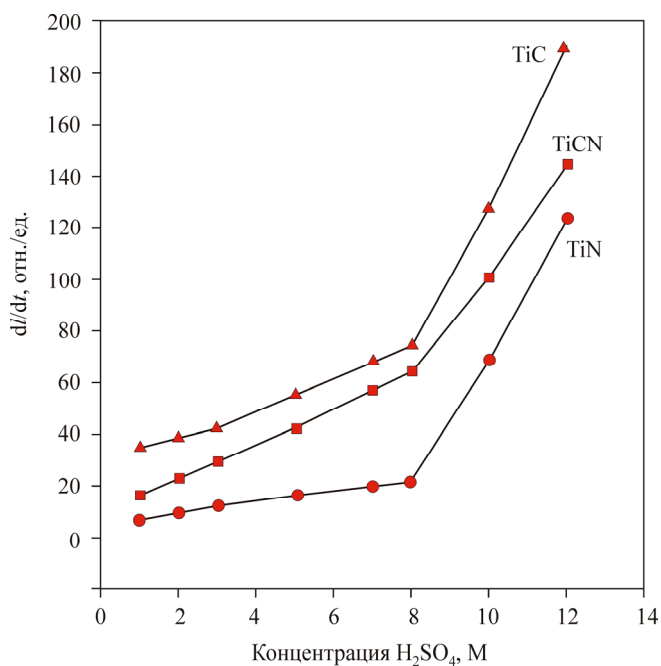


Рис. 6. Зависимости токов анодного растворения $\text{TiC}_{0,96}$, $\text{TiC}_{0,49}\text{N}_{0,48}$ и $\text{TiN}_{0,95}$ от концентрации H_2SO_4

В табл. 4 приведены величины максимальных токов анодной поляризации, характеризующие относительную активность исследуемых ТФВ в растворах использованных минеральных кислот.

Таблица 4

Токи пиков анодной поляризации титансодержащих ТФВ
в минеральных кислотах при $E = 0,6$ В

Образец	Ток пика, мкА		
	3 М HNO ₃	5 М HCl	10 М H ₂ SO ₄
TiC _{0,96}	30	116	125
TiC _{0,49} N _{0,48}	20	68	95
TiN _{0,95}	14	36	68

Видно, что электрохимическая активность ТФВ действительно снижается в ряду TiC–TiC_{0,5}N_{0,5}–TiN независимо от сорта и концентрации используемой кислоты. Иначе говоря, в условиях анодного растворения ТФВ, в отличие от химического, существенная разница в окислительных свойствах используемых кислот не проявляется. В этом случае характер зависимостей «состав ТФВ – интенсивность взаимодействия» становится однотипным для всех кислот (причем для HCl и H₂SO₄ он изменяется на противоположный), следовательно, можно утверждать, что он определяется теперь степенью ионности ТФВ: чем она выше, тем труднее инициируется процесс растворения. О правомерности такого заключения свидетельствует и аналогичный характер этих зависимостей для высших оксидов титана (см. рис. 4), которые характеризуются преимущественно ионным типом связи.

Таким образом, на примере карбида, нитрида и монооксида титана различного состава исследованы общие закономерности и отличительные особенности проявления химической и электрохимической активности металлоподобных ТФВ в контакте с растворами минеральных кислот. Рассмотрена взаимосвязь изучаемых процессов с электронным строением ТФВ.

Анализ и обобщение полученных результатов позволяет сформулировать следующие основные выводы:

1. Характер зависимостей химической активности титансодержащих ТФВ от состава в концентрированных *соляной и серной* кислотах однотипен. Степень растворения ТФВ при прочих равных условиях *увеличивается*:

- в рядах TiC–TiN–TiO;
- 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 [6].

2. Характер зависимостей химической активности титансодержащих ТФВ от состава в концентрированной *азотной кислоте* также однотипен, но противоположен наблюдаемому в соляной и серной кислотах. Степень растворения ТФВ при прочих равных 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 [6].

3. Впервые экспериментально продемонстрирована генетическая связь между химической активностью металлического титана и титансодержащих ТФВ в концентрированных минеральных кислотах.

4. Выяснена природа химической и электрохимической активности титансодержащих ТФВ в минеральных кислотах. Показано, что химическая активность ТФВ по отношению к минеральным кислотам коррелирует со степенью делокализации $Me-Me$ -связей (чем она выше, тем легче протекает процесс растворения), а электрохимическая – со степенью ионности $Me-X$ -связей (чем последняя выше, тем труднее протекает процесс растворения).

Список литературы

1. Жияев В.А. Взаимосвязь состава, структуры и химических свойств тугоплавких фаз внедрения. Ч. 1. Закономерности реакций тугоплавких фаз внедрения с твердыми реагентами // Вестник ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение. – Пермь, 2012. – Т. 14, № 3. – С. 7–21.

2. Жияев В.А., Швейкин Г.П., Штин А.П. Взаимодействие карбидов, нитридов и оксидов титана с концентрированными минеральными кислотами // Журн. неорганической химии. – 2001. – Т. 46, № 8. – С. 1264–1267.

3. Хенней Н. Химия твердого тела. – М.: Мир, 1971. – 223 с.

4. Малкин В.И., Покидышев В.С. Изучение термодинамических свойств карбида титана в области гомогенности методом э.д.с. // Журн. физ. химии. – 1971. – Т. 45, № 8. – С. 2044–2046.

5. Сторме Э. Тугоплавкие карбиды. – М.: Атомиздат, 1970. – 304 с.

6. Жияев В.А., Штин А.П. Взаимодействие карбонитридов, оксикарбидов и оксинитридов титана с концентрированными минеральными кислотами // Журн. неорганической химии. – 2003. – Т. 48, № 8. – С. 1402–1408.

7. Рачев Х., Стефанова С. Справочник по коррозии. – М.: Мир, 1982. – 520 с.

8. Томашов Н.Д., Альтовский Р.М., Кушнерев М.Я. Исследование структуры пассивных окисных пленок на поверхности титана // Докл. АН СССР. – 1961. – Т. 141, № 4. – С. 913–916.

9. Жияев В. А. Твердорастворная природа тугоплавких фаз внедрения. Ч. I. Физическое обоснование // Материаловедение. – 2012. – № 3. – С. 3–9.

10. Жияев В.А., Патраков Е.И., Федоренко В.В. Химические основы жидкофазного спекания TiC - и $TiCN$ -керметов. Часть 1. Закономерности про-

цессов растворения, фазо- и структурообразования в системах TiC–Ni и TiC–Ni/Mo // Вестник ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение. – Пермь, 2012. – Т. 14, № 1. – С. 32–40.

11. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я. Твердофазные реакции в электроаналитической химии. – М.: Химия, 1982. – 264 с.

Получено 1.11.2012

Жиляев Виктор Александрович – доктор технических наук, ведущий научный сотрудник, Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91, e-mail: zhilyaev@ihim.uran.ru).

Zhilyaev Viktor Aleksandrovich – Doctor of Technical Sciences, Leading scientific worker, Institute of Solid State Chemistry Ural Branch of RAS (620990, Ekaterinburg, Pervomayskaya st., 91, e-mail: zhilyaev@ihim.uran.ru).