

Таким образом, разработанная методика анализа данных по электромиграции ионов в концентрированных растворах ионогенов позволяет осуществлять деление суммарных чисел переноса на ионмиграционную и ионотропную составляющие, а также определять вклад каждого из механизмов проводимости в общий перенос тока через раствор.

1. Фиалков Ю. Я. Двойные жидкие системы.— Киев: Техніка, 1969.—220 с.
2. Карапетян Ю. А., Крысенко А. Д. Оценка вклада протонной проводимости в перенос тока в некоторых индивидуальных Н-кислотах.— Укр. хим. журн., 1983, 49, № 10, с. 1106—1108.
3. Айзенберг М. А., Стаднийчук П. М. Взаимодействие противоположно направленных потоков при электромиграции ионов.— Теорет. и эксперим. химия, 1974, 10, № 6, с. 774—780.
4. Механизм электролитической диссоциации в двойных системах, образованных некоторыми минеральными кислотами с амидами уксусной кислоты/В. П. Басов, Ю. А. Карапетян, А. Д. Крысенко, Ю. Я. Фиалков.— Укр. хим. журн., 1975, 41, № 6, с. 581—584.
5. Механизмы кислотно-основного взаимодействия, электролитической диссоциации и переноса тока в двойных системах апротонные кислоты — органические основания/В. П. Басов, Ю. А. Карапетян, А. Д. Крысенко и др.— Журн. орган. химии, 1975, 45, № 7, с. 1432—1436.
6. Карапетян Ю. А., Крысенко А. Д., Фиалков Ю. Я. Исследование ионного состава растворов апротонных кислот.— Укр. хим. журн., 1976, 42, № 11, с. 1210—1213.
7. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов.— М.: Химия, 1966.—575 с.
8. Современные аспекты электрохимии/Под ред. Дж. Бокриса, Б. Конуэя.— М.: Мир, 1966.—509 с.
9. Об эстафетном механизме переноса тока в двойных системах, образованных треххлористой сурьмой/В. П. Басов, Ю. А. Карапетян, А. Д. Крысенко и др.— Докл. АН СССР, 1973, 211, № 4, с. 851—852.

Киев, политехн. ин-т

Поступила 25.06.84

УДК 541.135.3

АНОДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ УГЛЕГРАФИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ В ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ ХЛОРИДНО-ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

В. И. Тараненко, В. И. Шаповал, Н. Н. Ускова

В связи с необходимостью выбора оптимальных технологических параметров процесса электролиза титана из расплавленных электролитов, в том числе и напряжений на анодах, плотности тока, формы и материала анода, исследована анодная поляризация электродов из углеграфитовых материалов в хлоридных и хлоридно-фторидных расплавах, содержащих фтортитанат калия. Возможность взаимодействия углеграфитового анода с фтор-ионом установлена при электролизе фтортитанатных [1] и фторцирконатных [2] расплавов. В последнее время в ряде работ [3—5] отмечается, что при электролизе хлоридно-фторидных расплавов анодные газы состоят из смеси хлора и фреонов различного состава. При анодной поляризации стеклогуглерода во фторидных расплавах на его поверхности образуются фторуглеродные соединения (C_xF_y), а состав анодных газов определяется в основном CF_4 [6]. Хлоруглероды (C_xCl_y) являются продуктом промежуточной реакции при анодной поляризации углеграфитовых материалов в хлоридных расплавах [7—9]. В хлоридно-фторидных расплавах на графитовых анодах образуются и фторуглероды, и смешанные фторхлоруглероды [10—11].

Нами исследовано влияние содержания фтористого натрия, фтортитаната калия, соотношения $[F^-]:[TiF_6^{2-}]$ на анодный процесс и состав анодных газов при электролизе в хлоридных расплавах. Фоном для исследования анодной поляризации на углеграфитовых электродах служил эквимольный расплав $KCl-NaCl$ при 700° . В качестве основной методики исследования использованы вольтамперометрия и потенциостатический электролиз. Применяли трехэлектродную ячейку. Катодом

служил тигель из стеклоуглерода СУ-2500. Он же являлся и контейнером для расплава. Анодами служили стержни из стеклоуглерода и из спектрального графита, оплавленные в тугоплавкое стекло с токоподводами из молибденовой проволоки. Электродом сравнения являлся полужелезистый $Pb/PbCl_2$ (2,5 мол. %) — $KCl-NaCl$. Была исследована анодная поляризация в расплавах с содержанием NaF $(3-100) \times 10^{-5}$ моль/см³, K_2TiF_6 в тех же пределах концентраций, а также в

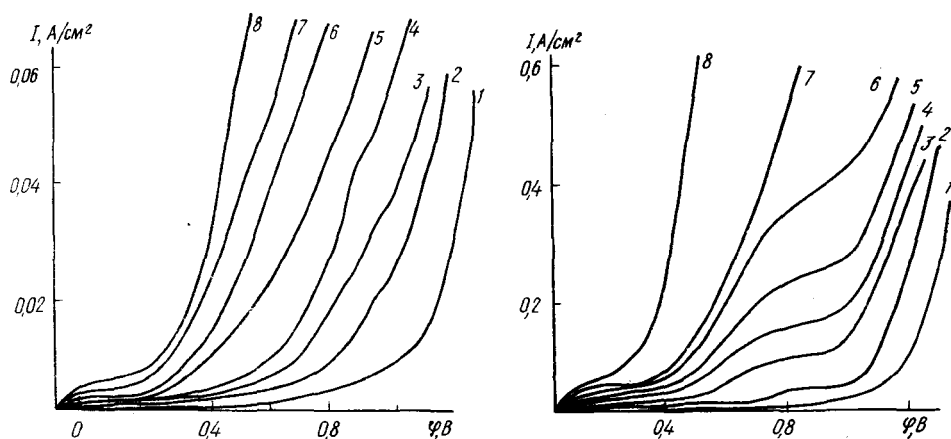


Рис. 1. Анодная поляризация электрода из стеклоуглерода в расплаве $KCl-NaCl$ при различном содержании NaF (10^{-5} моль/см³): 1 — 0; 2 — 3; 3 — 9; 4 — 18; 5 — 36; 6 — 72; 7 — 140; 8 — 300.

Рис. 2. Анодная поляризация электрода из спектрального графита в расплаве $KCl-NaCl$ при различном содержании K_2TiF_6 (10^{-5} моль/см³): 1 — 0; 2 — 1; 3 — 3; 4 — 6; 5 — 12; 6 — 24; 7 — 48; 8 — 100.

расплавах, содержащих $5 \cdot 10^{-5}$ моль/см³ при изменяющемся мольно-долевом соотношении $[TiF_6^{2-}] : [F^-]$ в пределах от 1 : 0 до 1 : 100.

Вольт-амперные кривые, характеризующие протекание анодного процесса в расплаве $KCl-NaCl$ на электродах из стеклоуглерода и графита, представлены на рис. 1, 2. Потенциал окисления хлора составляет 1,1—1,2 В относительно свинцового электрода сравнения и на электроде из стеклоуглерода, и на спектральном графите. Добавление в расплав фтористого натрия приводит к смещению вольт-амперной кривой в область более электроотрицательных потенциалов, причем смещение потенциала окисления является функцией концентрации NaF (см. рис. 1). В случае электрода из спектрального графита на вольт-амперных кривых появляется волна, предельный ток которой возрастает с увеличением концентрации NaF .

Аналогичные явления наблюдаются для системы $KCl-NaCl-K_2TiF_6$. На анодных вольт-амперных кривых для электрода из спектрального графита обнаруживается волна, смещающаяся в область более электроотрицательных значений потенциалов с ростом содержания K_2TiF_6 в расплаве (см. рис. 2). Для анода из стеклоуглерода на $i-\phi$ кривых при скоростях поляризации менее 40 мВ/с наблюдаются перегибы в области формирования полярографических волн на электроде из спектрального графита. Для электрода из стеклоуглерода максимальное смещение потенциала начала протекания анодного процесса составляет приблизительно 1 В при содержании NaF или K_2TiF_6 1×10^{-3} моль/см³. В этих же условиях на электроде из спектрального графита смещение составляет около 0,8—0,9 В.

Потенциал, при котором достигается резкое увеличение тока окисления, пропорционален $\lg C_{NaF} (\lg C_{K_2TiF_6})$ для электродов из спектрального графита и стеклоуглерода. При большом содержании фторсодержащих компонентов в расплаве наблюдается значительное увеличение плотности тока при небольших отклонениях потенциала от стационарного значения.

Для всех рассматриваемых систем потенциалы протекания катодных процессов (разряд титана или щелочного металла) остаются практически постоянными в диапазоне изученных концентраций NaF или K_2TiF_6 . Это свидетельствует о постоянстве функции электрода сравнения, то есть наблюдаемое смещение анодных вольт-амперных характеристик по потенциалу обусловлено изменением механизма протекания процесса окисления.

В ряде работ [11—13] указывается на возможность термической диссоциации фторцирконатов и фтортитанатов в хлоридных расплавах. Нами установлено, что для гексафтортитанатного комплекса реакция термохимической диссоциации протекает по схеме



Кислотно-основные свойства расплава определяют скорость реакции: увеличение кислотности за счет катионов Mg^{2+} , Ti^{3+} приводит к повышению содержания фтор-ионов в расплаве, а увеличение основности подавляет реакцию (1).

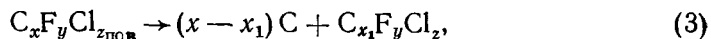
Небольшие концентрации $MgCl_2$ ($[Mg^{2+}]:[TiF_6^{2-}] \leq 2$), увеличивая скорость диссоциации TiF_6^{2-} , вызывают смещение i — φ -кривой в область электроотрицательных потенциалов и повышают предельные плотности тока. Дальнейшее увеличение соотношения $[Mg^{2+}]:[TiF_6^{2-}]$ вследствие образования нерастворимого MgF_2 приводит к противоположным эффектам. Добавки $TiCl_3$ в расплав KCl — $NaCl$ — K_2TiF_6 снижают влияние фтор-иона на положение и форму i — φ -кривой. В этом случае образуется прочный комплекс $TiF_{6-x}Cl_x^{3-}$. Увеличение основности расплава при изменении соотношения $[F^-]:[TiF_6^{2-}]$ аналогично влиянию, наблюдаемому в расплаве KCl — $NaCl$ — NaF при повышении содержания NaF, так как при этом концентрацию свободных фтор-ионов в расплаве обеспечивает NaF.

Наблюдаемые изменения формы анодных вольт-амперных кривых и потенциалов протекания анодных процессов при переходе от хлоридного (фонового) расплава к хлоридно-фторидному, содержащему различные концентрации фтортитаната и фтористого натрия, обусловлено изменением механизма анодной реакции. Для фоновых электролитов суммарный анодный процесс связан с протеканием реакции окисления хлор-иона с образованием газообразного хлора:



С появлением в расплаве фтор-ионов становится возможным их разряд при потенциалах более отрицательных, чем потенциал окисления фтора [11]. Процесс протекает благодаря образованию фторхлоруглеродных соединений типа $C_xF_yCl_z$. Эта реакция предшествует окислению ионов хлора и фтора. Реакция взаимодействия фтора и хлора с углеродом является деполяризующей в этом процессе; например, э. д. с. деполяризации вследствие реакции $C + 2F_2 = CF_4$ составляет более 1,4 В [3].

Таким образом, скорость и механизм реакции образования фторхлоруглеродов определяется концентрацией фтор-ионов в расплаве. Последние могут адсорбироваться на поверхности электрода (свидетельством чего является начальный подъем тока при небольших поляризациях анода) с последующим образованием поверхностного соединения $C_xF_yCl_{z_{пов}}$. Его разложение может протекать по схеме



где $C_{x_1}F_yCl_z$ — возможные фторхлоруглероды. Соотношение хлора и фтора в их составе может быть различным в зависимости от концентрации фтор-иона в расплаве, о чем свидетельствуют различные наклоны графика $\varphi - \lg C_{NaF}$ (рис. 3).

Следовательно, в хлоридных расплавах, содержащих фтортитанат, при изменении его концентрации меняется и состав образующихся фре-

онов. В зависимости от их термической устойчивости и потенциала проведения электролиза состав анодных газов может быть различным. С целью определения состава анодных газов проводили длительный потенциостатический электролиз хлоридно-фторидных расплавов, содержащих фтортитанат калия. Электролиз проводился в герметичных кварцевых ячейках. Катодами служили стаканы из стеклоуглерода. В качестве анода использовали пластины из стеклоуглерода 2×8 мм, высотой 350 мм. Аноды помещали в кварцевый или алундовый чехол, в верхней части имеющий штуцера для отвода газов, а в нижней — ряд отверстий для свободного доступа электролита. Электролиз велся при плотностях анодного тока 0,005—0,15 А/см². Объем и скорость выделяюще-

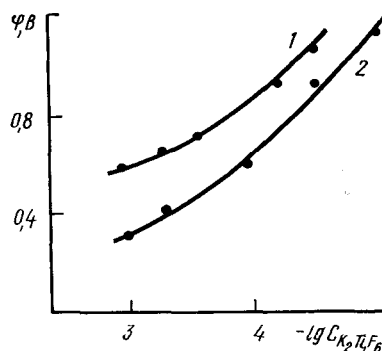
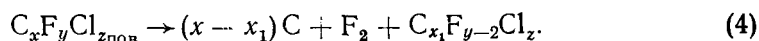


Рис. 3. Зависимость потенциалов анодного окисления на электродах из стеклоуглерода (1) и спектрального графита (2) от $\lg C_{K_2TiF_6}$ в расплаве KCl—NaCl.

гося газа определяли с помощью бюретки, измеряя объем вытесненного масла. Анализ состава анодных газов проводили с помощью масс-спектрометрического, термического, химического и спектрометрического методов.

С помощью масс-спектрометра MX-1320 исследованы пробы анодного газа, полученные при плотности анодного тока 0,005 и 0,015 А/см² при электролизе расплава KCl—NaCl—K₂TiF₆ (3 вес. %). Полученные масс-спектры характеризуются пиками при массовых числах, соответствующих образованию тетрафторидов кремния и углерода.

Образование SiF₄ возможно при взаимодействии SiO₂ (кварцевый чехол) с молекулярным фтором. Вероятно, реакция (3) разложения поверхностного галогенуглерода частично протекает по схеме



При использовании алундового чехла содержание SiF₄ в анодных газах уменьшается.

Предпринята попытка определить состав анодных газов с помощью термического анализа по фазовым переходам твердое вещество — жидкость и жидкость — газ. Для этого кювету с пробой анодного газа (100 см³) охлаждали в жидком азоте, после чего медленно нагревали и термо-э. д. с. хромель-алюмелевой термопары записывали с помощью потенциометра КСП-4. Фазовые переходы фиксировали по термограмме в виде площадок и перегибов. Однако термический анализ в указанных условиях дает результаты, которые позволяют только предполагать возможный состав анодных газов. Для повышения надежности метода необходимо исследовать большие объемы газов и применять охлаждающий газ с более низкой температурой кипения.

ИК-спектры поглощения проб анодных газов, полученных при электролизе расплава KCl—NaCl—K₂TiF₆ (3 вес. %) при плотности тока 0,035 А/см², позволяют определить полосы, положение которых характерно для соединений типа SiF₄ (полоса с максимумом при $\nu = 938$ см⁻¹), CF₄ ($\nu = 1286$ см⁻¹) и COF₂ (возможно, COCl₂) (группа полос при $\nu = 2060$ и 2160 см⁻¹). ИК-спектр остается постоянным при изменении концентрации фтортитаната и плотности тока, изменяется только соотношение высот указанных полос. Высота полосы, характерной для SiF₄, уменьшается относительно других полос при использовании в качестве анодного чехла трубки из алунда. Высота полосы CF₄ увеличивается с повышением анодной плотности тока. Увеличение содержания фтор-иона в расплаве или повышение плотности тока до

Состав расплава	D_a , А/см ²	Общий объем пробы га- за, мл	Объем Cl ₂ , мл	Содержа- ние Cl ₂ , %
KCl—NaCl—K ₂ TiF ₆ (5 вес. %)	0,06	11	0	0
	0,1	9,3	0,3	3,2
	0,12	12	2,52	21
	0,15	11,3	8,14	72
KCl—NaCl—K ₂ TiF ₆ (5 вес. %)—TiCl ₃ (3 вес. %)	0,1	10,5	7,04	67
	0,15	9,7	9,6	99
KCl—NaCl—K ₂ TiF ₆ (5 вес. %)—NaF (5 вес. %)	0,1	12,3	0,8	6,5
	0,15	10,3	4,22	41

0,05 А/см² вызывает появление в ИК-спектре новых полос с максимумами при $\nu=928, 1108, 1220$ см⁻¹, характерных для соединений типа CF₂Cl₂, CF₃Cl [8].

С помощью химического метода анализа, основанного на вытеснении количества иода, эквивалентного количеству пропущенного хлора при действии последнего на раствор иодистого калия, установлено, что содержание хлора в анодных газах зависит от плотности анодного тока и содержания фтор-иона в расплаве (таблица). При низких плотностях анодного тока и высоком содержании фтор-иона в расплаве анодные газы практически не содержат хлор. Это не согласуется с выводами работы [4], согласно которым первоначально образующийся CFCI термически неустойчив и, как правило, разлагается с образованием фреонов другого состава и молекулярного хлора.

Таким образом, при электролизе хлоридно-фтортитанатного расплава на аноде протекают реакции разряда фтор- и хлор-ионов с образованием фреонов. С учетом высокой активности фтора, образование которого возможно по реакции (4), становится понятным присутствие в газах тетрафторида кремния, полученного при взаимодействии фтора со стенками кварцевого чехла или стенками кювет и ампул при анализе. Фтор, взаимодействуя с материалом анода (об этом свидетельствует убыль анодов после электролиза), образует четырехфтористый углерод, а при потенциалах, достаточных для разряда хлора, последний, вступая в реакцию с CF₄, дает фреоны различного состава CF_xCl_{4-x}. Появление в составе анодных газов CO₂, COCl₂ или COF₂ объясняется наличием кислородных соединений в расплаве и возможным «подгоранием» анода. При исключении источников SiO₂ в анодной зоне и кислородных соединений в расплаве состава анодных газов представляется следующим: F₂, CF₄, CF_xCl_{4-x}, Cl₂. Их соотношение определяется составом расплава и плотностью тока на аноде. Создание условий, при которых содержание свободного фтор-иона в расплаве минимально, а анодная плотность тока $\approx 0,15$ А·см⁻², приведет практически к 100 %-ному содержанию хлора в анодных газах.

1. Drossbach P. Die Abscheidung von Tantal, Titan und Natrium — blei. Legierung aus gesch — molzenen ischungen.— Z. Elektrochem., 1953, N 6, S., 548.
2. Шейко И. Н. О некоторых процессах, протекающих при электролитическом получении и рафинировании циркония.— В кн.: Физ. химия и электрохимия расплавл. солей. К.: Наук. думка, 1965, с. 103—109.
3. Титаренко В. И., Канашии Ю. П., Мясников И. Ф. Поляризация графитовых электродов в хлоридно-фторидных расплавах щелочных металлов. М., 1976.—12 с.—Рукопись деп. ВИНТИ, № 1901-76 Деп.
4. О процессах, протекающих на графитовых анодах во фторидно-хлоридных расплавах при получении металлов / А. Н. Огарев, В. П. Муравьев, А. Т. Неделеяев и др.— В кн.: Термодинамика и электрохимия расплавл. солей. К.: Наук. думка, 1982, с. 96—99.
5. Ивановский Л. Е., Красильников М. Т., Розанов И. Т. Взаимодействие хлора с хлоридно-фторидными расплавами.— Тр. Ин-та электрохимии УФ АН СССР, 1973, вып. 20, с. 75—78.

6. Черепанов В. Б., Некрасов В. Н., Зайков Ю. П. Анодная поляризация стеклоуглеродных электродов в расплаве LiF—NaF—KF.— Тез. докл. VIII Всесоюз. конф. по физ. химии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов, 11—13 октября 1983 г., Л., 1983, т. 2, с. 187.
7. Ветюков М. М., Аква Ф. Импеданс графитового электрода в расплавленных хлоридах.— В кн.: Тр. IV Всесоюз. совещ. по физ. химии и электрохимии распл. солей и шлаков. Киев: Наук. думка, 1969, ч. 2, с. 35—42.
8. Машовец В. П., Александров Ю. И. Анодный эффект на графитовом электроде в расплавленных хлоридах.— В кн.: Тр. III Всесоюз. совещ. по физ. химии и электрохимии распл. солей и шлаков. Л., Химия, 1968, с. 115—119.
9. Chlorine evolution an graphite anodes in a NaCl—AgCl melt / H. M. Bo, R. Tunold, K. A. Paulsen, J. O. Ytredal.— *Electrochim. acta*, 1971, 16, N 12, p. 2101—2120.
10. Кузнецов С. А., Поляков Е. Г., Стангрит П. Г. Анодные процессы и анодный эффект при электролизе ниобия из хлоридно-фторидных расплавов.— В кн.: Исследования по физ.-хим. основам технол. перераб. минер. сырья. Л.: Наука, 1983, с. 10—16.
11. Москвитин В. И., Казайн А. А. Анодный процесс при электролизе титана в хлоридно-фторидных расплавах.— Изв. АН СССР. Металлы, 1970, № 4, с. 56—61.
12. Electrical conductance of the LiCl—KCl eutectic melt containing halides and alkali titanium fluorides as solutes / G. J. Janz, C. T. Brown, H. J. Gardner, C. Solomons.— *J. Phys. Chem.*, 1958, 62, N 12, p. 1479—1482.
13. Шейко И. Н., Городыский А. В., Кузьмович В. В. Полярографирование расплавленных систем, содержащих соединения циркония.— Укр. хим. журн., 1961, 27, № 6, с. 767—770.

Ин-т общ. и неорган. химии АН УССР, Киев

Поступила 12.06.84

УДК 621.357.4

ИЗМЕНЕНИЕ ШЕРОХОВАТОСТИ ПРИ ЭЛЕКТРОПОЛИРОВАНИИ МЕДИ В РАСТВОРАХ ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Е. С. Варенко, Ю. М. Лошкарёв

Процесс электрополирования металлов и сплавов и в теоретическом, и в прикладном аспектах изучают по двум направлениям. С одной стороны, исследуют механизм сглаживания исходной шероховатости, установление которого приводит к определенным количественным соотношениям между скоростью сглаживания, составом раствора и режимом электролиза [1]; с другой — определение нижнего предела шероховатости (предельной шероховатости) и выяснение влияния различных факторов на его величину, с нашей точки зрения, следует рассматривать как самостоятельную, но сопряженную задачу.

Анализ изменения шероховатости при анодной ионизации металла в общем виде позволяет выделить три характерных случая, когда шероховатость может уменьшаться, оставаться постоянной или увеличиваться [2]. В первом случае скорость сглаживания уменьшается по мере снижения текущей шероховатости. Третий случай характеризуется отрицательной скоростью сглаживания, то есть увеличением шероховатости (так называемой приобретенной шероховатостью). Нулевое значение скорости сглаживания во втором случае соответствует одинаковой скорости образования и сглаживания микропрофиля. По нашему мнению, в этой связи изучение влияния природы металла (сплава), его структурной (фазовой) неоднородности, состава раствора и режима электрорастворения на величину предельной шероховатости целесообразно проводить по изменению приобретенной шероховатости от механически полированной до высокого класса чистоты поверхности. В процессе электрополирования по мере сглаживания микропрофиля до величины, соизмеримой с высотой приобретенной шероховатости, последняя определяет предельную шероховатость.

Цель работы — изучить влияние режима ионизации на величину предельной шероховатости как со стороны более высокой, так и более низкой исходной высоты микропрофиля при электрополировании меди в 10 М растворе ортофосфорной кислоты.

Пальчиковые электроды диаметром 15 мм были изготовлены из рафинированной меди и запрессованы в тефлоновые обоймы диаметром