

10. Латимер В. М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах.— М. : Изд-во иностр. лит., 1954.— 103 с.
11. Анкудимова Е. В. О взаимодействии молибдатов с гидразин-сульфатом.— Тр. Новочеркас. политехн. ин-та, 1963, вып. 143, с. 11—15.

Украинская  
сельскохозяйственная академия

Поступила  
10 июля 1981 г.

УДК 541.138

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ РАСТВОРОВ $TiCl_4$ В НИЗКОПЛАВКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ

Н. Х. Туманова, Н. М. Сарнавский, Л. В. Богданович, В. Н. Бельдий, Г. Н. Новицкая

Титан, как защитное покрытие на других материалах, обладает ценными свойствами — малым удельным весом, хорошей пластичностью, высокой жаростойкостью, а также коррозионной стойкостью. Электроосаждение титана из водных растворов связано со значительными трудностями из-за электроотрицательного значения его потенциала и относительно высокого перенапряжения на нем водорода. Кроме того, метод диффузионного титанирования из расплавленных сред или газовой фазы не обеспечивает хорошей адгезии покрытия с подложкой. Более успешными можно считать попытки получения титановых покрытий из расплавов. Результаты исследований обобщены в работах [1, 2]. В качестве электролитов применяли расплавленные хлоридные, фторидные, смешанные хлоридно-фторидные и бромидные ванны.

С целью снижения температуры процесса титанирования из расплавов мы рассмотрели электрохимическое поведение  $TiCl_4$  в некоторых низкотемпературных органических расплавах. Были исследованы карбамид, сульфамат аммония, формиат аммония и ацетамид, поскольку эти вещества устойчивы при температуре плавления и использовались в качестве фонов при полярографических исследованиях [3—5]. В качестве методов исследования применяли съемку потенциодинамических кривых и хронопотенциометрию. Органические реактивы перекристаллизовывали из бидистиллята, а затем сушили в вакууме при  $120^\circ$  около 10 ч. Для съемки поляризационных кривых использовали платиновый торцевой индикаторный электрод ( $d_{Pt_{np}} = 0,5$  мм), при хронопотенциометрических измерениях — платиновую иглу длиной 3 мм и диаметром 0,5 мм. Электродом сравнения служил полуэлемент  $Ag/Ag^+$  + исследуемое органическое вещество.

Потенциодинамические кривые восстановления  $TiCl_4$  из расплавленного карбамида получены в атмосфере аргона при  $150^\circ$  (рис. 1). На кривой наблюдалась одна волна, высота которой прямо пропорциональна концентрации (из-за летучести  $TiCl_4$  концентрацию ионов титана в расплаве определяли аналитически). Наклон графика в полулогарифмических координатах  $\phi - \lg \frac{i}{i_d - i}$  соответствует одноэлектронному процессу при величине электрохимического коэффициента  $\alpha = 0,6$  (рис. 2). Поскольку рентгеновский анализ покрытия, полученного при электролизе карбамидного расплава, свидетельствует о том, что в покрытии обнаруживается металлический титан, полученные данные можно объяснить двояко. Наблюдаемая волна является результатом слияния двух или более волн, соответствующих ступенчатому разряду  $Ti^{4+}$ . Возможно также образование слаборастворимых солей низших степеней валентностей титана, восстановление которых может происходить при потенциалах, отрицательнее потенциала разложения фона. Аналогичные кривые получены также в ацетамиде. Потенциал разложения фона относительно  $Ag/Ag^+$ -электрода равен 0,7 В. Расчет кривой

в полулогарифмических координатах так же, как и в карбамиде, соответствует необратимому одноэлектронному процессу.

Наиболее вероятным является первое предположение. Косвенным подтверждением этого служит наблюдаемое ступенчатое, в две стадии, восстановление  $TiCl_4$  в сульфамате аммония при  $150^\circ$  (см. рис. 1). Восстановление  $Ti^{4+}$  идет обратимо примерно при тех же потенциалах, что и в карбамиде и ацетамиде, через образование трехвалентного титана (это следует из анализа кривой в полулогарифмических координатах). Потенциалы полуволн первой и второй волн равны соответственно  $0,37$  и  $0,54$  В. Высота волн прямо пропорциональна концентрации.

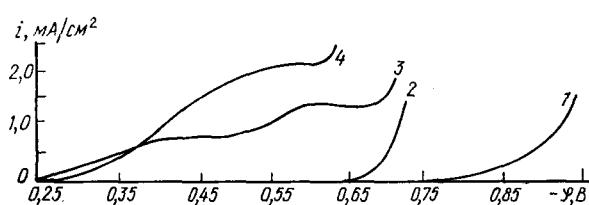


Рис. 1. Потенциодинамические кривые, полученные на платиновых электродах: 1, 2 — карбамид и сульфамат аммония соответственно при  $t=150^\circ$ ; 3, 4 — раствор  $TiCl_4$  в сульфамате аммония ( $c=3,1 \cdot 10^{-3}$  м/см $^3$ ) и в карбамиде ( $c=1,35 \cdot 10^{-3}$  м/см $^3$ ) соответственно.

Рис. 2. Расшифровка потенциодинамической кривой восстановления  $TiCl_4$ , растворенного в карбамиде ( $c=1,35 \cdot 10^{-3}$  м/см $^3$ ).

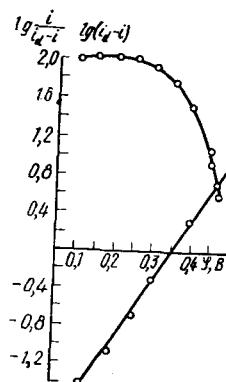
Потенциал разложения формиата аммония значительно положительнее, чем у карбамида и у ацетамида и составляет всего  $0,38$  В относительно того же электрода сравнения. Волна восстановления  $Ti^{4+}$  на этом фоне не проявляется, наблюдается лишь заметный сдвиг потенциала разложения фона до  $0,2$  В в зависимости от концентрации деполяризатора.

В карбамидном расплаве определяли коэффициент диффузии  $Ti^{4+}$  хронопотенциометрическим методом, принимая, что разряд иона идет до металла. На основании прямолинейности графика  $i\tau^{1/2} - i$  и параллельности его оси абсцисс был установлен диффузионный характер рассматриваемого процесса. Расчет коэффициента диффузии  $D$  осуществляли по формуле

$$D = \frac{4i^2\tau}{n^2 F^2 S^2 C_0^2},$$

где  $i$  — плотность тока;  $\tau$  — переходное время;  $C_0$  — концентрация в м/см $^3$ ;  $S$  — поверхность электрода. Рассчитанное значение коэффициента диффузии составляет  $2,7 \cdot 10^{-6}$  см $^2$ /с.

Учитывая результаты, полученные при съемке поляризационных кривых, мы рассмотрели возможности получения титановых покрытий из указанных электролитов на стали 08-КП. Исследование качества покрытия под микроскопом показало, что наиболее светлые компактные мелкокристаллические покрытия получены при электролизе карбамидных расплавов. Для устранения технологических трудностей при проведении электролиза, связанных с летучестью  $TiCl_4$ , были предприняты попытки снизить температуру процесса, а также заменить  $TiCl_4$  на другой титансодержащий компонент расплава. Снижение температуры осуществляли применением в качестве растворителя равномолярной смеси карбамид — ацетамид, плавящейся при температуре  $92^\circ$ . Рабочая температура электролиза  $100^\circ$ . Использование других смесей (карбамид — формиат аммония, карбамид — сульфамат аммония) не привело к существенному понижению температуры, а также не обеспечило не-



обходимого качества покрытия (цвет покрытия — коричневый). Замена хлорида титана на фтоританат щелочного металла не дала положительных результатов, поскольку полученное покрытие было хуже по качеству. Толщина покрытия, измеренная магнитным толщиномером, составляла 3—5 мкм (при тех же условиях с использованием  $TiCl_4$  толщина покрытия превышает указанную величину в 3 раза). Кроме того, заметно увеличивалась пористость покрытия и местами появлялась

Таблица 1  
Зависимость качества покрытия от содержания компонентов  
( $t=150^\circ$ ,  $d_K=d_a=6 \text{ A/dm}^2$ , катод — сталь 08-КП)

Карбамид:ацетамид (1:1)	Содержание, вес. %		Толщина покрытия, мкм	Скорость осаждения, мкм/мин
	$TiCl_4$	$NH_4Cl$		
96	4	—	2	0,07
95	5	—	6	0,2
94	6	—	8	0,26
93	7	—	10	0,33
92	8	—	10	0,33
92	7	1	10	0,35
91	7	2	10	0,40
90	7	3	10	0,40
89	7	4	10	0,40
95	4	1	2,5	0,35
88	8	4	10	0,40
96,5	3	0,5	1	0,33

пленка с цветом побежалости. Таким образом, для получения титановых покрытий был выбран расплав карбамид — ацетамид (1:1), содержащий 5—7 вес. %  $TiCl_4$ . Для увеличения электропроводности расплава в него вводили хлористый аммоний (1—2 вес. %). Оптимальный состав электролита и условия электролиза определяли, исходя из данных [6] (табл. 1, 2).

Таблица 2  
Зависимость качества покрытия, полученного при  $105^\circ$  на стали 08-КП, от плотности тока ( $C_{TiCl_4}=7$  вес. %,  $C_{NH_4Cl}=2$  вес. %)

$d_a=d_K, \text{ A/dm}^2$	Толщина покрытия, мкм	Скорость осаждения, мкм/мин	Твердость, кг/мм <sup>2</sup>
1	1	0,030	250
2	4	0,17	290
4	7	0,2	325
6	9	0,3	345
8	10	0,33	345
10	9	0,3	345

Рентгеновский анализ покрытия, полученного на стали 08-КП, позволил обнаружить в нем незначительное количество металлического титана (5—10 вес. %) и интерметаллидное соединение состава  $Ti_4Fe_2O$ . Указанным способом были получены также покрытия на твердых сплавах ВК-8 и ВК-16. Толщина покрытия составляет 40—50 мкм. При последующей карбидизации покрытия в тлеющем разряде на установке УДСТР-2к в среде  $CCl_4$  при  $1300^\circ$  и времени 15 мин получали хорошо скрепленное с основой покрытие карбидом титана. Микротвердость покрытия, измеренная на микротвердомере ПМТ-3, составила 170 кг/мм<sup>2</sup>.

- Гитман Е. Б. Электролитическое получение и рафинирование титана из расплавленных солей.—Киев : Наук. думка, 1970.—56 с.
- Барабошин А. Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей.—М. : Наука, 1976.—212 с.
- Vecchi E., Luliani G. Molten carbamide as supporting electrolyte in polarography.—Ric. Sci. 1955, 25, N 9, p. 2667—2669.
- Bartocci V., Marassi R. Polarography in molten ammonium sulfamate.—Chim. et ind. ital., 1970, 52, N 12, p. 1201—1203.
- Colichman E. L. Polarography in molten ammonium formate. Anal. Chem. 1955, 27, N 10, p. 1559—1562.
- А. с. 876800 (СССР). Расплав для электролитического нанесения титановых покрытий / Н. Х. Туманова, Н. М. Сарнавский, М. У. Приходько и др.—Опубл. в Б. И., 1981, № 40.

Институт общей и неорганической химии  
АН УССР

Поступила  
17 сентября 1981 г.

УДК 541.133

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СООТНОШЕНИЯ ВКЛАДОВ В ПРОВОДИМОСТЬ РАСПЛАВЛЕННЫХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ПО ТЕМПЕРАТУРНОМУ КОЭФФИЦИЕНТУ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

А. А. Великанов, В. Ф. Зинченко, Н. И. Мельник, И. А. Ильченко

В расплавленном состоянии халькогениды металлов являются ионно-электронными (полифункциональными) проводниками, соотношение ионного ( $\kappa_i$ ) и электронного ( $\kappa_{el}$ ) вкладов которых оказывает влияние на формирование температурной зависимости их электропроводности  $\kappa$ , в частности на величину температурного коэффициента  $\frac{d\kappa}{dT}$ . Указанный параметр является однозначной характеристикой проводимости [1], и его величина может быть использована для приближенной оценки соотношения вкладов. Исходя из того, что  $\kappa = \kappa_i + \kappa_{el}$ , температурный коэффициент можно представить в виде  $\frac{d\kappa}{dT} = \frac{d\kappa_i}{dT} + \frac{d\kappa_{el}}{dT}$ .

Учитывая общий вид температурных зависимостей каждого из вкладов [2], после несложных преобразований получаем

$$\frac{d\kappa}{dT} = \frac{\kappa_i \Delta E \kappa_i + \kappa_{el} \Delta E \kappa_{el}}{RT^2}.$$

Поскольку для ионно-электронного проводника с выраженным полупроводниковым характером электронного вклада величина энергии активации  $\Delta E \kappa_{el}$  значительно (в несколько раз [2]) больше, чем для ионного вклада  $\Delta E \kappa_i$ , при достаточно высоких температурах при  $\kappa_i < \kappa_{el}$  выполняется соотношение  $\kappa_i \Delta E \kappa_i \ll \kappa_{el} \Delta E \kappa_{el}$ .

Таким образом, в области высоких температур

$$\frac{d\kappa}{dT} \approx \frac{\kappa_{el} \Delta E \kappa_{el}}{RT^2} = \frac{\kappa_{el}^0 e^{-\frac{\Delta E \kappa_{el}}{RT}} \Delta E \kappa_{el}}{RT^2}$$

или

$$T^2 \frac{d\kappa}{dT} = \frac{\kappa_{el}^0 \Delta E \kappa_{el}}{R} e^{-\frac{\Delta E \kappa_{el}}{RT}}.$$

Логарифмируя указанное выражение, получаем

$$\ln \left( T^2 \frac{d\kappa}{dT} \right) = \ln \frac{\kappa_{el}^0 \Delta E \kappa_{el}}{R} - \frac{\Delta E \kappa_{el}}{RT}.$$