

Данные по влиянию термовакуумной обработки и состава электролита с предшествующей гидридной обработкой на адгезию алюминиевого покрытия приведены в таблице. Введение в расплавленный электролит карбамида (ПАВ) и последующая за гальваническим процессом термовакуумная обработка образцов значительно увеличивают адгезию алюминиевого покрытия. Наиболее эффективное действие оказывает сочетание двух указанных факторов. Прочность сцепления осадка с основой возрастает в этом случае приблизительно в 7 раз.

При контакте титана и алюминия наблюдается гальваническая коррозия последнего, причиной которой является разность стационарных электродных потенциалов, достигающая в морской воде 0,69 В. Нами изучено коррозионное поведение сплава Д16Т в контакте с чистым и алюминированным сплавом ВТ-16. Испытания проводили в водном растворе 3 вес. % NaCl+0,1 вес. % H₂O₂ по стандартной методике (рис. 3). Как и следовало ожидать, в контакте с алюминированным сплавом ВТ-16 скорость коррозии Д16Т незначительна. При контакте с неалюминированным сплавом ВТ-16 коррозия Д16Т увеличивается в 1,7 раза (кривая 4), тогда как в контакте со сплавом ВТ-16, с которого удалено алюминиевое покрытие, скорость коррозии Д16Т возрастает только в 1,1 раза (кривая 3). Видимой коррозии самого титанового сплава при этом не наблюдается; стационарный потенциал сплава после стравливания алюминиевого покрытия не возвращается к первоначальной величине, оставаясь в области отрицательных значений.

Для объяснения полученных данных нами изучен фазовый состав поверхности сплава на установке ДРОН-1. При рентгенографическом анализе проалюминированных образцов, помимо основного металла — алюминия, обнаружено значительное (до 8—10 %) количество интерметаллида Al₃Ti (тетрагональная ячейка: $a=5,425$; $c=8,579$ Å), а также следы рутила (TiO₂). Наличием слоя интерметаллида Al₃Ti можно объяснить сдвиг стационарного потенциала и уменьшение скорости коррозии на границе Д16Т — образец сплава ВТ-16, с которого удалено алюминиевое покрытие.

Описанная схема процесса алюминирования позволяет получать пластичные (отсутствие наводороживания) мелкокристаллические осадки алюминия на титановом сплаве ВТ-16 с хорошими адгезионными и коррозионными свойствами.

1. Четвериков А. В., Павленко Н. А., Сарнавский Н. М. Гальваническое алюминирование титана из солевых расплавов.— Укр. хим. журн., 1975, 41, № 1, с. 44—47.
2. А. с. 451800 (СССР). Расплав для электролитического алюминирования / Ю. К. Делимарский, Н. Х. Туманова, Н. М. Сарнавский и др.— Оpubл. в Б. И., 1974, № 44.
3. А. с. 267287 (СССР). Паста для химической обработки титана и его сплавов / Ю. К. Делимарский, Р. В. Чернов, Нога и др.— Оpubл. в Б. И., 1970, № 12.

Институт общей и неорганической химии
АН УССР

Поступила
4 мая 1981 г.

УДК 541.135.3

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ХЛОРИДА АЛЮМИНИЯ ИЗ КАЛЬЦИЙСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

В. Ф. Макогон, Г. И. Дыбкова, А. К. Богданова

Соли кальция являются эффективной добавкой при электролизе алюминия из фторидных [1] и хлоридных [2] расплавов. Однако при технологических исследованиях электролиза хлоридных электролитов, содержащих AlCl₃ и CaCl₂ [3], получены отрицательные результаты из-за образования на катоде непроводящей пленки. В связи с этим необ-

ходимо было исследовать электрохимическое поведение $AlCl_3$ в хлоридных расплавах, содержащих $CaCl_2$.

Использовали потенциодинамический метод получения вольт-амперных зависимостей в стационарном режиме поляризации электрода. Методика эксперимента описана в работе [4]. Электролит готовили сплавлением заданных количеств солей. В качестве рабочих электродов применяли спектральный графит, запрессованный в корунд. Потенциал измеряли относительно свинцового электрода сравнения. Температура эксперимента 700—730°.

Изучение вольт-амперных характеристик, полученных в электролитах, содержащих $CaCl_2$ в различных соотношениях, показало, что на

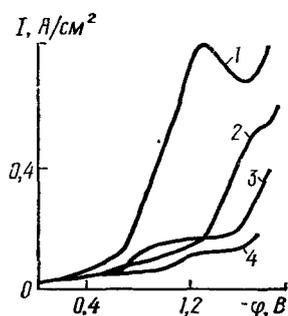


Рис. 1. Вольт-амперные кривые разложения электролита $KCl-CaCl_2$ на различных электродах: 1 — платина; 2 — графит; 3 — стеклоуглерод; 4 — вольфрам.

кривых наблюдаются волны при потенциалах, отличающихся от потенциалов восстановления ионов расплава. Их характер изменяется в зависимости от материала подложки.

Кривые разложения электролита $KCl-CaCl_2$, снятые на графите, стеклоуглероде, платине и вольфраме, представлены на рис. 1. На всех материалах выделению щелочного металла предшествует подъем тока в интервале потенциалов 0,8—1,0 В. Обратный ход кривых характеризуется рядом пиков, соответствующих, очевидно, сплавообразованию с материалом катода. Фарадеевская природа этих токов не вызывает сомнения. Чтобы выяснить, восстановлению какого из ионов они соответствуют, была проведена идентификация электрохимического поведения индивидуального $CaCl_2$. Вольт-амперные зависимости его разложения на стеклоуглероде, графите и платине приведены на рис. 2. Кроме потенциала разложения $CaCl_2$, на кривых фиксируются перегибы, связанные с образованием нерастворимой фазы — на стеклоуглероде и графите по одному, на платине — два. Для химической идентификации образующегося продукта при потенциале 1,1 В проведен электролиз расплава $CaCl_2-KCl$. В качестве катода использована платина. Образовавшийся на ней осадок был подвергнут рентгенофазовому анализу. Осадок состоял из $CaPt_2$, кальций и калий не обнаружены. Таким образом, волны на кривых (см. рис. 1) относятся не к внедрению калия, как можно было предполагать [5], а кальция, образующего структуры внедрения с материалом подложки при потенциалах на 0,5—1,0 В положительнее потенциала разложения $CaCl_2$.

Наблюдается зависимость сплавообразования кальция с материалом катода от соотношения компонентов в солевой смеси. В меньшей степени она выражена для $3NaCl-CaCl_2$ (рис. 3, кривая 3), в большей — для $CaCl_2$ (рис. 3, кривая 1). В связи с этим для изучения восстановления $AlCl_3$ на фоне кальцийсодержащего электролита был выбран расплав состава $3NaCl-CaCl_2$. На рис. 4 представлена концентрационная зависимость восстановления хлорида алюминия в нем. Волна алюминия носит четкий характер, описывается уравнением обратимого разряда с деполяризацией. В результате анализа угловых коэффициентов получено значение 0,06 В, что соответствует трехэлектронному переносу: $AlCl_4^- + 3e \rightarrow Al + 4Cl^-$. Электродная реакция протекает при потенциале полуволны 0,75 В, то есть при том же значении, что и для других катионных составов электролита [4].

На $I-\phi$ -кривых (рис. 4) кроме волны алюминия наблюдаются небольшие перегибы в области разложения фона. Поскольку их потенциал намного отрицательней, чем потенциал алюминия, то эти процессы не влияют на его электровыделение. Как показывает обратная

съемка I — φ -кривой (рис. 4, кривая 3), сплавообразование фиксируется в области потенциалов 1,6—1,8 В. Характерным для данного электролита является ограниченная растворимость в нем хлорида алюминия.

Предельные диффузионные токи ионов алюминия растут пропорционально концентрации до 4—5 вес. % $AlCl_3$. Далее растворимость

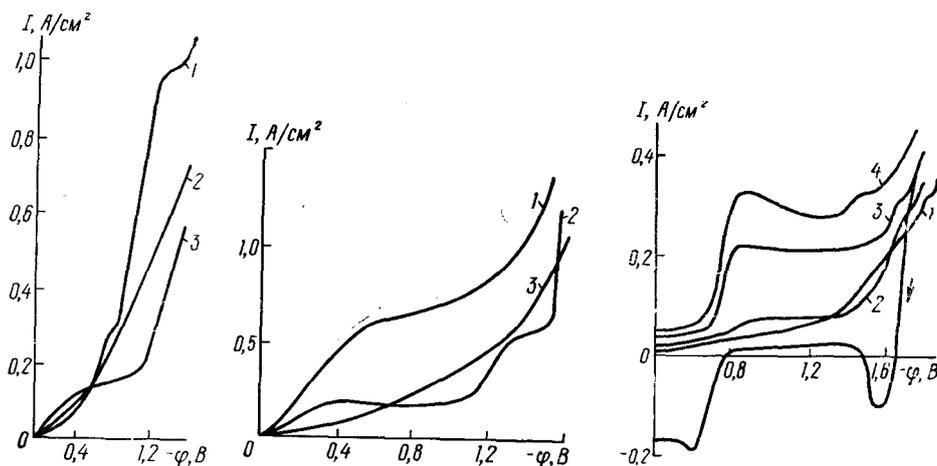


Рис. 2. Вольт-амперные кривые разложения электролита $CaCl_2$ на различных электродах: 1 — платина; 2 — стеклоглерод; 3 — графит.

Рис. 3. Зависимость сплавообразования кальция с графитовым катодом от состава электролита: 1 — $CaCl_2$; 2 — $KCl-CaCl_2$ (1 : 4); 3 — $NaCl-CaCl_2$ (3 : 1).

Рис. 4. Концентрационная зависимость восстановления $AlCl_3$ на фоне $3NaCl-CaCl_2$ (1): 2 — 1; 3 — 3; 4 — 5 %.

падает, и при последующем увеличении концентрации наступает расслоение электролита. Это соответствует физико-химическим исследованиям тройной системы $NaCl-CaCl_2-AlCl_3$ [6].

Таким образом, применение ионов кальция в хлоридном электролите для электролиза хлорида алюминия не должно иметь отрицательного эффекта при ограниченном его количестве. Более того, в связи с разрушительным действием калия и натрия, внедряющихся в угольные катоды [5], добавки ионов кальция, предотвращая это, должны улучшить технико-экономические показатели электролиза.

1. А. с. 622873 (СССР). Электролит для получения алюминия / Н. И. Ануфриева, З. Н. Балашова, Л. С. Баранова, В. Б. Моисеева.— Оpubл. в Б. И., 1978, № 33.
2. А.с. 558974 (СССР). Электролит для получения алюминия из расплава хлоридов / Н. И. Ануфриева, Л. С. Баранова и др.— Оpubл. в Б. И., 1977, № 19.
3. Технологические исследования по электролизу хлоридных электролитов, содержащих $AlCl_3$ / О. А. Лебедев, О. Н. Дроняева, Б. Ф. Юдин, В. Г. Гопиенко.— Тр. Всесоюз. алюминиево-магниевого ин-та, 1977, № 98, с. 37—91.
4. Делимарский Ю. К., Макогон В. Ф., Гриценко О. П. Исследование разряда ионов алюминия из высокотемпературного хлоралюминатного расплава.— Укр. хим. журн., 1980, 46, № 2, с. 115—118.
5. Раппопорт М. Б. Углеродистые межслойные соединения и их значение в металлургии алюминия.— М.: Цветметинформация, 1967.—65 с.
6. Тройная система $AlCl_3-CaCl_2-NaCl$ / Э. Н. Рябов, И. И. Иванов, Р. А. Сандлер, Г. В. Башеева.— Изв. вузов. Цвет. металлы, 1980, № 3, с. 14—15.

Институт общей и неорганической химии
АН УССР

Поступила
9 октября 1981 г.