

УДК 541.135.3

УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ АЛЮМИНИЕВОГО ПОКРЫТИЯ НА СПЛАВЕ ВТ-16 ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ ХЛОРАЛЮМИНАТНОГО РАСПЛАВА

А. В. Городыский, В. Б. Криницкий, Н. Х. Туманова, В. А. Багрий

Алюминиевые и титановые сплавы корродируют в контакте между собой, что ограничивает их совместное использование в авиационных конструкциях. Для устранения контактной коррозии применяют гальваническое алюминирование титановых изделий [1]. В настоящей работе исследованы условия электроосаждения алюминия на титановом сплаве ВТ-16 из расплавленного ($T_{\text{эксп}} = 175^\circ$) хлоридного электролита $2\text{AlCl}_3 - \text{NaCl}$, содержащего в качестве ПАВ карбамид в количестве 0,01 вес. % [2].

Для изучения кинетики разряда алюминия были использованы поляризационные и импедансные измерения. Поляризационные кривые снимали на потенциостате П-5827 в режиме линейной развертки тока. Потенциал исследуемого электрода измеряли по отношению к алюминиевому электроду сравнения. Импедансные измерения проводили при помощи моста переменного тока Р-568 при равновесном потенциале. В качестве ячейки использовали алюминиевый стакан, который одновременно являлся вспомогательным электродом. Исследуемый электрод (впрессованный во фторопласт и полированный с торца стержень из сплава ВТ-16) во избежание дисперсии емкости располагали строго коаксиально с алюминиевым цилиндром.

Поляризационная кривая катодного осаждения алюминия на сплаве ВТ-16 приведена на рис. 1. В начальной части кривой наблюдаются колебания потенциала исследуемого электрода. Причиной этих колебаний, вероятно, является

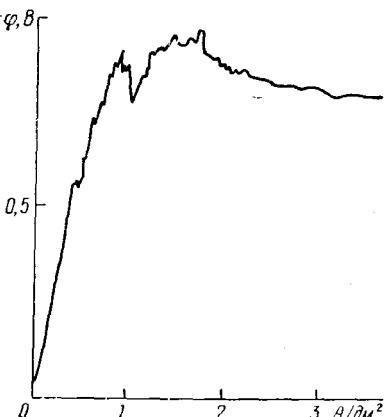


Рис. 1. Поляризационная кривая осаждения алюминия на титановом сплаве ВТ-16 из электролита $2\text{M AlCl}_3 + 1\text{M NaCl} + 0,01$ вес. % карбамида.

образование неустойчивых промежуточных форм интерметаллидов, имеющих различную омическую проводимость. Наличие одного из них в осадке в количестве большем, чем 5 % (Al_3Ti) подтверждено нами рентгенофазовым анализом. Электрокристаллизация алюминия на сплаве ВТ-16 протекает с фазовыми затруднениями, о чем свидетельствует характерный максимум потенциала в начальной части кривой.

Данные импедансных измерений анализировали в координатах Рэндлса. Как видно из рис. 2, зависимость емкостной составляющей импеданса от $\omega^{-0,5}$ хорошо укладывается на прямую линию, проходящую через начало координат, что указывает на диффузионный характер доставки разряжающихся частиц к электроду. Увеличение активной составляющей импеданса в области низких частот можно объяс-

нить возрастанием импеданса кристаллизации, что согласуется с данными поляризационных измерений.

Нами разработаны также экспериментальные условия кристаллизации алюминия на титановом сплаве ВТ-16. Были испробованы различные, известные из литературы, способы предварительной подготовки титановой поверхности. Большинство из них не обеспечивает необходимую прочность сцепления осадка с основой. Главной причиной плохой адгезии алюминия к титану является, очевидно, выделение водорода, адсорбированного при предварительной обработке сплава.

Хорошие результаты были получены лишь при травлении образцов в смеси трех кислот [3]: HCl (уд. в. 1,18) — 10 вес. %; HNO₃ (уд. в.

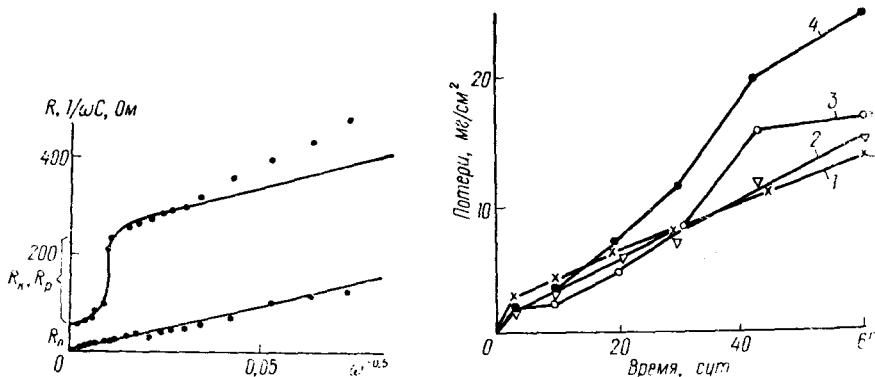


Рис. 2. Составляющие электродного импеданса при осаждении алюминия на титановом сплаве ВТ-16.

Рис. 3. Коррозионная стойкость прессованного сплава Д16Т при постоянном погружении в водный коррозионный раствор 3% NaCl + 0,1% H₂O₂: 1 — при отсутствии контакта с другим металлом; 2 — в контакте с алюминированным сплавом ВТ-16; 3 — в контакте с ВТ-16, с которого полностью удалено алюминиевое покрытие, а в поверхностном слое содержится Al₃Ti; 4 — в контакте с ВТ-16.

1,34) — 15 вес. %; HF (уд. в. 1,13) — 13 вес. %; H₂O — 62 вес. %. Оптимальное время травления 3—5 с при комнатной температуре. Данный состав травильного раствора обеспечивает удовлетворительное сцепление осадка с основой. Положительные результаты можно объяснить образованием защитной пленки TiF₄, не растворимой в воде, но растворяющейся в электролите алюминирования. Присутствие HNO₃ предотвращает наводороживание титана.

Влияние термовакуумной обработки и состава электролита на адгезию алюминиевого покрытия

Состав электролита	Прочность сцепления осадка с основой, кг/см ²	
	Для 8-ми образцов	Среднее значение
2 AlCl ₃ —NaCl	39,4; 39,4; 62,9; 102; 90,5; 78,7; 47,2; 35,4	68
2 AlCl ₃ —NaCl + 0,01 вес.% карбамида	236; 299; 118; 102; 188; 267; 264	210
2 AlCl ₃ —NaCl (с термообработкой)	169; 142; 105; 118; 114; 267; 215	161
2 AlCl ₃ —NaCl + 0,01 вес.% карбамида (с термообработкой)	429; 448; 421; 523; 405; 570; 602	499

Для увеличения адгезии алюминиевого покрытия проводили термовакуумную обработку проалюминированных образцов. Условия термообработки: $T=350^\circ$, $P=5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст., время — 15 мин. В этих условиях структура и свойства подложки (сплава ВТ-16) не меняются. Адгезию алюминированного титана определяли по величине разрывного усилия, необходимого для отрыва покрытия от основы.

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. % $\text{NaCl} + 0,1$ вес. % H_2O_2 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 Al_3Ti (тетрагональная ячейка: $a=5,425$; $c=8,579 \text{ \AA}$), а также следы рутила (TiO_2). Наличием слоя интерметаллида Al_3Ti 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.

- Четвериков А. В., Павленко Н. А., Сарнавский Н. М. Гальваническое алюминирование титана из солевых расплавов.—Укр. хим. журн., 1975, 41, № 1, с. 44—47.
- А. с. 451800 (СССР). Расплав для электролитического алюминирования / Ю. К. Делимарский, Н. Х. Туманова, Н. М. Сарнавский и др.—Опубл. в Б. И., 1974, № 44.
- А. с. 267287 (СССР). Паста для химической обработки титана и его сплавов / Ю. К. Делимарский, Р. В. Чернов, Нога и др.—Опубл. 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 AlCl_3 и CaCl_2 [3], получены отрицательные результаты из-за образования на катоде непроводящей пленки. В связи с этим необ-