

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

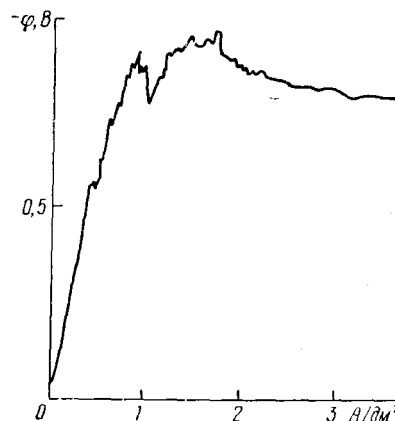


Рис. 1. Поляризационная кривая осаждения алюминия на титановом сплаве ВТ-16 из электролита  $2\text{M AlCl}_3 + 1\text{M NaCl} + 0,01$  вес. % карбамида.

образование неустойчивых промежуточных форм интерметаллидов, имеющих различную омическую проводимость. Наличие одного из них в осадке в количестве большем, чем 5 % ( $\text{Al}_3\text{Ti}$ ) 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, адсорбировавшегося при предварительной обработке сплава.

Хорошие результаты были получены лишь при травлении образцов в смеси трех кислот [3]:  $\text{HCl}$  (уд. в. 1,18) — 10 вес. %;  $\text{HNO}_3$  (уд. в.

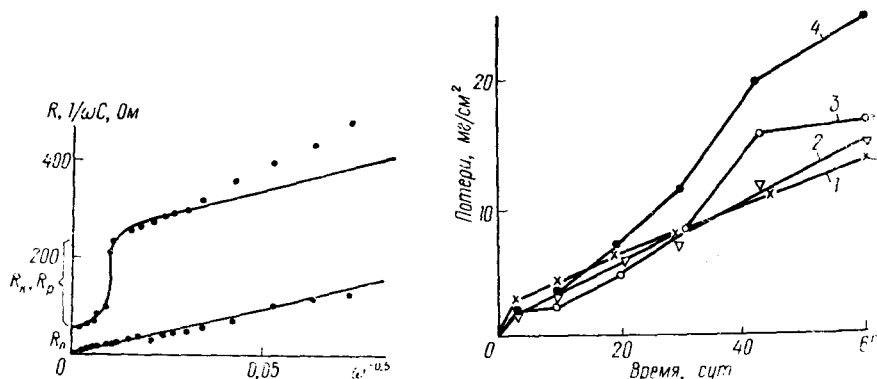


Рис. 2. Составляющие электродного импеданса при осаждении алюминия на титановом сплаве ВТ-16.

Рис. 3. Коррозионная стойкость прессованного сплава Д16Т при постоянном погружении в водный коррозионный раствор 3 %  $\text{NaCl}$  + 0,1 %  $\text{H}_2\text{O}_2$ : 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  $\text{Al}_3\text{Ti}$ ; 4 — в контакте с ВТ-16.

1,34) — 15 вес. %;  $\text{HF}$  (уд. в. 1,13) — 13 вес. %;  $\text{H}_2\text{O}$  — 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  $\text{TiF}_4$ , не растворимой в воде, но растворяющейся в электролите алюминирования. Присутствие  $\text{HNO}_3$  предотвращает наводороживание титана.

#### Влияние термовакуумной обработки и состава электролита на адгезию алюминиевого покрытия

Состав электролита	Прочность сцепления осадка с основой, кг/см <sup>2</sup>	
	Для 8-ми образцов	Среднее значение
2 $\text{AlCl}_3$ — $\text{NaCl}$	39,4; 39,4; 62,9; 102; 90,5; 78,7; 47,2; 35,4	68
2 $\text{AlCl}_3$ — $\text{NaCl}$ + 0,01 вес. % карбамида	236; 299; 118; 102; 188; 267; 264	210
2 $\text{AlCl}_3$ — $\text{NaCl}$ (с термообработкой)	169; 142; 105; 118; 114; 267; 215	161
2 $\text{AlCl}_3$ — $\text{NaCl}$ + 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. % 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 сравливания 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:  $a=5,425$ ;  $c=8,579$  Å), 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.

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. Дыбова, 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-