

21/54

Izvestija Akademii nauk SSSR
Otdelenie tehničeskich nauk
Metallurgija i toplivo
(1962) 2, S. 49/55

Balichin, V.S., Rezničenko, V.A. (Moskau):

ELEKTROCHEMISCHE TRENNUNG VON TITAN-ALUMINIUMLEGIERUNGEN

Das elektrochemische Raffinieren der Abfallprodukte bei der Titanherstellung (eines oxydierten Schwamms, niederwertigen Titans usw.) ermöglicht es, reines metallisches Titan zu gewinnen. Die einfache Ausdehnung des elektrochemischen Raffinationsverfahrens auf die Verarbeitung einer durch Reduktion von Titandioxyd [1, 2] und von Titanschlacken durch Aluminium [2, 3] gewonnenen Rohlegierung hat bisher jedoch keine positiven Ergebnisse erbracht.

Durch Untersuchungen ist festgestellt worden, daß zahlreiche Beimengungen und besonders Aluminium, Mangan und Chrom in eine Katodenabscheidung übergehen und dadurch die Gewinnung reinen metallischen Titans erschweren [2, 4]. Daher wird in der Literatur die Möglichkeit einer Subchlorid-Raffination von Titan-Aluminiumlegierungen und -ligaturen bei 1240 - 1460° erörtert. Der Restgehalt Aluminium in Titan beträgt nach Behandlung der Legierung mit $AlCl_3$ -Dämpfen 4 - 5% [5]. Trotz der guten Aussichten in dieser Richtung beschränken die technischen Schwierigkeiten sie auf den Rahmen von Laboruntersuchungen.

Im Zusammenhang mit den guten Perspektiven für eine Produktion preiswerter Titan-Aluminium-Legierungen gewinnt die Lösung des Problems, reines Titan oder Katodenlegierungen konstanter Zusammensetzung aus ihnen zu gewinnen, aktuelle Bedeutung.

Bei Anwendung des elektrochemischen Verfahrens zur Trennung der Titan-Aluminiumlegierungen läßt sich eine merkliche Verarmung der Katodenabscheidungen an Aluminiumgehalt im Vergleich zum Anodenmaterial beobachten, besonders in der ersten Katodenabscheidung, in größeren Fraktionen der folgenden Abscheidungen und bei Anwendung von Roh titan anstelle der binären Legierung Ti-Al [4].

Alle diese Tatsachen weisen auf den komplizierten Charakter der Vorgänge hin, die bei der elektrochemischen Trennung von Mehrstofflegierungen im Vergleich zum recht einfachen elektrochemischen Raffinieren metallischen Titans ablaufen.

Wenn im Falle eines geringfügig verunreinigten Anodenmaterials elektrochemische Vorgänge (Anoden- und Katodenprozeß) in der Hauptsache die entscheidende Rolle spielen, so spielen bei der Anwendung von Legierungen neben den elektrochemischen Prozessen physikalische eine bedeutende Rolle: die Löslichkeit der Beimengung und des Grundmetalls in dem Elektrolyten, die Bildung von Komplexverbindungen, die Diffusionsgeschwindigkeit dieser Komplexe usw.

Mit der vorliegenden Arbeit wurde von uns der Anfang für eine systematische Untersuchung zur Erforschung der elektrolytischen Trennung der Ti-Al - Zweistofflegierungen gemacht.

Polarisation einer Titan- und einer Aluminiumelektrode in einer NaCl-Schmelze

Die Berechnungswerte für die Zersetzungsspannungen von Titan- und Aluminiumchlorid zeigen, daß diese Metalle der Größe nach ähnliche Gleichgewichtspotentiale haben müssen. So beträgt die Zersetzungsspannung der einzelnen Chloride für die Temperatur 870° [6]: TiCl_3 - 1.66 V, AlCl_3 - 1.77 V, TiCl_2 - 1.82 V .

Die experimentelle Bestimmung der Gleichgewichtspotentiale für Titan bezüglich einer Chlor-Bezugselektrode in einer LiCl-KCl - Schmelze [7] ergab folgende auf 870° bezogene Ergebnisse: 2.06, 2.03, 1.97 und 1.87 V für Ti^{+2} -Konzentrationen von jeweils 0.2, 0.32, 0.94 und 5.7 % in der Schmelze.

Die Größe des Katodenpotentials - gemessen bei 860° - bezüglich einer Silber-Bezugselektrode bei der Elektrolyse von Titantrichlorid [8] betrug 0.55 und 0.40 V für eine Titankonzentration von 2 und 10 % in Elektrolyten. Angaben über eine experimentelle Bestimmung der Potentiale von Aluminium in Chloridschmelzen fehlen in der Literatur.

Zur Erforschung der Möglichkeit für eine Trennung von Titan und Aluminium mittels des elektrolytischen Raffinationsverfahrens wurden von uns

die Potentiale einer Titan- und einer Aluminiumelektrode bei ihrem Betrieb sowohl als Katode als auch als Anode gemessen. Eine schematische Darstellung des Elektrolysegefäßes zeigt Abbildung 1. In einem Graphittiegel, der in einem korrosionsfreien Stahlsylinder untergebracht ist, wurde Natriumchlorid geschmolzen und Elektroden darin eingetaucht. Eine davon, eine stählerne, senkte man unmittelbar in die Schmelze; die andere zu untersuchende Elektrode wurde in einem Quarzprüfglas eingeschlossen, um die Vermischung des Elektrolyten der zu untersuchenden Zelle mit der gesamten Schmelzmasse auf ein Minimum zu reduzieren. Für den Stromdurchgang ließ man in dem Probeglas eine Öffnung mit dem Durchmesser 2 mm. Die Titanelektrode war ein aus Titanjodid gegossener Zylinder von 6×50 mm. Sie wurde an einer stählernen Stromzuführung befestigt und 10 mm in die Schmelze gesenkt. Als Aluminiumelektrode diente ein Graphitstab, der in ein Quarzglas mit 16 mm Durchmesser mit geschmolzenem Aluminium versenkt wird. Die geometrische Oberfläche jeder Elektrode betrug 2 cm^2 . Vor Beginn der Messungen der Potentiale polarisierte man die zu untersuchende Elektrode anodisch im Verlaufe der zur Bildung einer Zelle mit der erforderlichen Ionenkonzentration von Titan oder Aluminium nötigen Zeit. Ihre faktische Konzentration wurde jedesmal mittels Kolorimetrie einer Probe des Elektrolyten überprüft.

Die Messung der Elektrodenpotentiale wurde mit der anodischen Polarisation begonnen, wobei man die Stromdichte von 0 auf 1 A/cm^2 und umgekehrt änderte. Auf die gleiche Weise führte man unmittelbar danach die Katodenpolarisation durch. Jeder dieser Zyklen dauerte ungefähr 5 Minuten; daher nahm man an, daß eine wesentliche Veränderung der Gesamt-Ionenkonzentration im Elektrolyten in dieser Zeit nicht erfolgte.

Zur Messung der Elektrodenpotentiale wurde eine Silber-Bezugselektrode (Abbildung 1) verwendet, die konstruktionsmäßig besonders einfach ist und genügend zuverlässige Angaben liefert [9]. Sie war ein Silberdraht, der in eine $\text{NaCl} + 5\% \text{ AgCl}$ - Schmelze getaucht wurde.

Um den elektrischen Kontakt zwischen dem Elektrolyten der zu untersuchenden Zelle und der Bezugselektrode zu gewährleisten, ihre Vermischung jedoch zu verhindern, wurde die Silberelektrode in zwei Prüfgläsern mit Öffnungen von 1 mm Durchmesser, die mit einem Asbestdiaphragma geschlossen waren, untergebracht. Das äußere Prüfglas aus Graphit schützte

das innere aus Quarz vor Ätzung durch metallisches Natrium, das sich an der Katode abgeschieden hat, und stellte außerdem ein zusätzliches Hemmnis für eine Vermischung der Elektrolyte dar. So maßen wir die EMK der Kette $\text{Ag}^+ | \text{NaCl}, \text{AgCl} (5\%) | \text{NaCl} | \text{NaCl}, \text{MeCl}_x | \text{Me}^-$ bei 870° sowohl unter den Bedingungen der Elektrolyse mit verschiedenen Stromdichten als auch ohne Polarisationswirkung, d.h. unter Bedingungen, die sich Gleichgewichtsbedingungen nähern.

Als Registriergerät wurde ein Niederfrequenz-Elektronenoszillograph Marke ENO-1 benutzt. Er hat einen hohen Eingangswiderstand von $500 \text{ k}\Omega$; daher kann man die von den Elektroden an seine Klemmen abgegebene Spannung gleich der EMK des zu untersuchenden Paares annehmen. Ein weiterer Vorteil von ihm ist, daß im Moment des Messens der Strom nicht abgeschaltet zu werden braucht, wenn man für die Polarisation einen Einphasenstrom mit Einweggleichrichtung verwendet. In diesem Fall erscheint auf dem Schirm zwischen zwei benachbarten halben Sinuswellen eine deutliche Fläche, die der Größe des Potentials der jeweiligen Elektrode bezüglich der Bezugselektrode entspricht.

Die gewonnenen Werte für die Potentiale von Titan und Aluminium in einem NaCl - Elektrolyt mit verschiedenem Ionengehalt dieser Metalle sind in Tabelle 1 und 2 dargestellt. Die Korrektur für die Umrechnung auf ein Potential der Chlor-Bezugselektrode beträgt für diesen Fall ungefähr $- 1.15 \text{ V} [10]$.

Aluminium, das ein etwas negativeres Potential hat, muß sich im Idealfall anodisch in stärkerem Maße auflösen als Titan; bei elektrolytischer Raffination der Legierung muß jedoch die Tatsache, daß diese Metalle in der Verbindung TiAl verbunden sind, ihren Einfluß auf diesen Vorgang spürbar machen.

Das Anwachsen des Anoden- und das Abfallen des Katodenpotentials bei einer Erhöhung der Stromdichte ist offensichtlich ausschließlich mit der Konzentrationspolarisation verbunden.

Die durchgeführten Versuche haben gezeigt, daß Titan und Aluminium sehr ähnliche Elektrodenpotentiale haben und aufgrund des Unterschieds ihrer Potentiale nicht effektiv getrennt werden können; deshalb haben wir die Möglichkeit einer elektrolytischen Trennung dieser Metalle auf der Basis der verschiedenen Löslichkeit ihrer Chloride in geschmolzenen

Salzen untersucht.

Die Löslichkeit von Aluminiumchlorid in Chloridschmelzen von Alkali- und Erdalkalimetallen

Bei anodischer Lösung in einem Chloridelektrolyt gehen Titan und Aluminium in Form von $TiCl_2$, $TiCl_3$ und $AlCl_3$ in die Schmelze über. Dabei können die Titanchloride in der Schmelze sowohl in Form von $TiCl_6^{-3}$ -Komplexen als auch in Form freier Ti^{+2} - und Ti^{+3} -Ionen vorkommen. $AlCl_3$ (Siedetemperatur 180°) kann sich in der Schmelze nur in komplexer Form halten. Es ist bekannt, daß $AlCl_3$ mit den Chloriden von Alkalimetallen Komplexe bildet, deren Festigkeit abnimmt mit einer Verringerung des Radius des Metallions der äußeren Kugelschale. Diese Verbindungen werden ohne Zersetzung geschmolzen und sieden ebenso¹:

t Schmelz., $^\circ C$

t Siede., $^\circ C$

Die Chloride von Erdalkalimetallen geben in der Schmelze keine Komplexe mit $AlCl_3$; daher muß das Aluminium bei anodischer Lösung in Elektrolyten dieser Art in Form von Al_2Cl_6 aus der Schmelze verdampft werden. Infolgedessen muß eine weitaus stärkere Raffination von Aluminium bei der Arbeit mit einem Kalziumelektrolyten erwartet werden.

Um eine maximale Annäherung an reale Bedingungen zu erreichen, wurde die Untersuchung der Löslichkeit von Aluminiumchlorid in geschmolzenen Chloriden mit dem elektrolytischen Verfahren durchgeführt. Die Arbeit erfolgte auf der gleichen Anlage (Abbildung 1) wie auch die Bestimmung der Potentiale mit dem einzigen Unterschied, daß die Bezugselektrode fehlte. Das auf dem Boden eines doppelten Quarzglas untergebrachte Aluminium wurde der anodischen Auflösung in geschmolzenem Salz bei einer Stromstärke von 2 A ausgesetzt. Für die Absorption der abge-

1 D.Ja. Toptygin. Dissertacija. Moskva, 1960.

schiedenen Elektrolyseprodukte wurde als Katode geschmolzenes Blei verwendet. Als Stromzuführungen dienten Graphitstäbe. Für die Verbindung des Anodenraums mit dem Katodenraum ließ man in den Wänden der Prüfgläser Öffnungen mit dem Durchmesser 3 mm. Um eine inerte Atmosphäre zu schaffen und die Aluminiumchlorid-Dämpfe zu entfernen, wurde Argon in das Prüfglas mit Aluminium geleitet. Das Gewicht der Salzschmelze im Prüfglas betrug ungefähr 30 g; daher wurde beim Verbrauch von 1 A · h eine Aluminiummenge gelöst (0.33 g), die einer Erhöhung seiner Konzentration im Elektrolyten um ungefähr 1 % entsprach. In bestimmten Zeitintervallen vom Beginn der Elektrolyse an wurden Proben des Elektrolyts für eine Analyse des Aluminiumgehalts entnommen.

Die Ergebnisse der photometrischen Analyse, die auf der Bildung einer intensiven blau-violetten Färbung bei der Wechselwirkung von Al^{+3} mit Chromazurol-C basiert, sind in Tabelle 3 dargestellt.

Die gewonnenen Werte beweisen, daß sich Aluminiumchlorid in einer $CaCl_2$ - Schmelze fast nicht hält, während sein Gehalt in NaCl ständig zunimmt und hohe Werte sogar bei einer Temperatur über dem Siedepunkt von $NaAlCl_4$ (870°) erreicht. Eine Temperaturerhöhung des Elektrolyts senkt die Löslichkeit von $AlCl_3$ in ihm geringfügig; daher kann angenommen werden, daß der Temperaturfaktor bei der Elektrolyse keinen wesentlichen Einfluß auf den Aluminiumgehalt in der Katodenabscheidung ausübt.

Mit Lithiumchlorid bildet $AlCl_3$ offensichtlich einen ebenfalls genügend festen Komplex, wodurch die Löslichkeit von $AlCl_3$ auch in diesem Fall eine beachtliche Größe erreicht.

Geht man von den Angaben der Tabelle 3 aus, so kann man meinen, daß der am besten geeignete Elektrolyt (vom Standpunkt einer maximalen Aluminiumabscheidung aus) für die Raffination Kalziumchlorid ist.

Die Trennung von Titan und Aluminium bei der Elektrolyse

Die Untersuchung der Trennung von Titan und Aluminium wurde an synthetischen Legierungen durchgeführt, die mittels dreifachen Umschmelzens von Briketts aus einem Titanschwamm TG-00 und Aluminiumspänen

AV-000 hergestellt wurden. Das Schmelzen wurde in einem Lichtbogenofen mit einer Wolframelektrode in einer Argonatmosphäre von 0,5 atm vorgenommen. Die chemische Analyse der gewonnenen Barren zeigte, daß beim Schmelzen keine Änderung der Zusammensetzung der Legierung erfolgt. Die Phasenzusammensetzung aller Legierungen entsprach der Gleichgewichtszusammensetzung nach dem Zustandsdiagramm für Ti-Al.

Der Raffination wurden binäre Legierungen unterworfen, die von 5 bis 60 % Al (alle 5 %) enthalten. Das Elektrolysegefäß (Abbildung 2) war ein korrosionsfreier Stahlzylinder mit dem Durchmesser 110 mm mit einem Deckel und einer Kammer zur Abkühlung der Katodenabscheidung. Darin untergebracht wurde ein Graphittiegel mit dem geschmolzenen Elektrolyt und ein Anodenkorb aus einem Stahlnetz, der mit der zu raffinierenden Legierung von der Größe - 2 + 4 mm in der Menge 40 g angefüllt war. Als Katode diente ein Stahlstab mit dem Durchmesser 4 mm. Sowohl die Elektrolyse als auch die Abkühlung der Katodenabscheidung erfolgten in einer Argonatmosphäre. Die Arbeitsreihenfolge war folgende: Nach dem Schmelzen des Elektrolyts wurde der Anodenkorb mit der Legierung und die Katode 5 cm tief darin eingetaucht. Die Sättigung der Schmelze mit niedrigen Titanchloriden führte man mittels der Wechselwirkung von $TiCl_4$ mit dem Titanschwamm bis zur Gewinnung einer Gesamt-Titankonzentration von 3 % darin durch.

Die Elektrolyse wurde bei 870° und einem Strom von 8 A ($D_k = 1.3$ A/cm², $D_a = 0.1$ A/cm₁) für die Dauer 1 Stunde durchgeführt. Von jeder Anodenbeschickung wurden je drei Katodenabscheidungen abgenommen, wobei der Mittelwert von der Analyse der zweiten und dritten Entnahme als ihre Zusammensetzung angenommen wurde. Die erste Katodenabscheidung, die man unmittelbar nach der Sättigung des Elektrolyts mit Titan gewann, enthielt stets weniger Aluminium als die folgenden Abscheidungen und wurde nicht berücksichtigt.

Bei jedem Versuch wurde zwischen der zweiten und dritten Elektrolyse der Anodenkorb geschüttelt, um den Schlamm zu entfernen und die Schmelze zu vermischen, wonach eine Probe des Elektrolyts zur photometrischen Bestimmung des Titans und Aluminiums darin entnommen wurde. Nach der Entnahme der drei Katodenabscheidungen wurde der Korb aus der Schmelze entfernt, abgekühlt, gereinigt und mit einer Legierung der nächsten

Zusammensetzung gefüllt.

Durch Änderung der Zusammensetzung des zu raffinierenden Materials alle 5 % untersuchten wir auf diese Weise Titanlegierungen, die 5 bis 60 % Al enthalten. Analoge Versuchszyklen ohne eine Änderung des Elektrolyts wurden in drei Typen von Elektrolyten durchgeführt: NaCl-KCl (Äquimolar), NaCl und CaCl_2 . Die Raffinationsergebnisse sind in der Tabelle 4 und der Abbildung 3 dargestellt.

Aus einer Prüfung der gewonnenen Angaben kann man folgern, daß die wesentliche Abtrennung des Aluminiums von Titan nur bei der Arbeit in einem CaCl_2 - Elektrolyten erfolgt, was mit der niedrigen Löslichkeit von Aluminiumchlorid darin und der Verdampfung des letzteren in Form von Al_2Cl_6 in Zusammenhang steht. Daher kann man den erwähnten Elektrolyten für den bei der Arbeit an Anodenmaterial mit hohem Aluminiumgehalt vom Typ einer Rohlegierung, die bei alumithermischer Herstellung von Titanschlacken gewonnen wird, am besten geeigneten Elektrolyten halten. Die NaCl - und KCl - Schmelzen lassen sich nur bei der Arbeit mit niedrigem (< 15 %) Aluminiumgehalt im Ausgangsmaterial anwenden.

Bei einer Analyse der Werte in der Tabelle 4 erregt auch die Tatsache Aufmerksamkeit, daß wenn im Falle von CaCl_2 das Verhältnis zwischen dem Aluminiumgehalt in der Katodenabscheidung und im Elektrolyten ungefähr gleich 100 ist, im Fall von NaCl diese Größe bedeutend geringer ist (20 - 40). Erklären läßt sich dieses Phänomen dadurch, daß sich in Chloridschmelzen von Alkalimetallen das dreiwertige Aluminium in Form des wenigbeweglichen Anions AlCl_4^- befindet, das zur Katode mit wesentlich geringerer Geschwindigkeit diffundiert als das freie Kation Al^{+3} in einer Kalziumchlorid-Schmelze.

Schlußfolgerungen

1. Eine Messung der Potentiale einer Titan- und einer Aluminiumelektrode in einer Natriumchloridschmelze haben die Unwirksamkeit einer Trennung dieser Metalle mit dem üblichen elektrolytischen Raffinationsverfahren gezeigt.
2. In Chloriden, die keine komplexen Verbindungen mit AlCl_3 bilden, er-

reicht die Löslichkeit des letzteren insgesamt nur einige hundertstel Prozent.

3. Die Raffination der Ti-Al - Legierungen zeigte, daß die elektrolytische Trennung dieser Metalle auf der niedrigen Löslichkeit von Aluminiumchlorid in einer CaCl_2 - Schmelze begründet sein kann.

Eingegangen am 14.12.1961

Erläuterungen der Abbildungen und Tabellen

Abbildung 1 Elektrolysegefäß für die Untersuchung der Elektrodenpotentiale und der Löslichkeit von $AlCl_3$,
1 - Silitofen, 2 - korrosionsfreier Stahlzylinder,
3 - Graphitzylinder, 4 - Rohre für die Wasserkühlung,
5 - Bezugselektrode, 6 - Thermopaar,
7 - Gleichstromelektroden, 8 - Elektrolyt,
9 - Quarzprüfglas

Abbildung 2 Elektrolysegefäß für die Raffination von Legierungen:
1 - Silitofen, 2 - korrosionsfreier Stahlzylinder,
3 - Graphitzylinder, 4 - Thermopaar,
5 - Kammer zur Kühlung der Katodenabscheidung,
6 - Rohre für die Wasserkühlung,
7 - Katodenabscheidung, 8 - Elektrolyt,
9 - Anodenmaterial, 10 - Schlamm

Abbildung 3 Ergebnisse der Trennung der binären Titan-Aluminium-Legierungen in verschiedenen Elektrolyten:
1 - $NaCl-KCl$, 2 - $NaCl$, 3 - $CaCl_2$,
 Al_k - Aluminiumgehalt in der Katodenabscheidung,
 Al_a - in einer Anodenlegierung

Tabelle 1 Potential der Titanelektrode, V *

Stromdichte A / cm^2	Katodenpolarisation bei $Ti_{ges. (allg.)}$ im Elektrolyt, %	Anodenpolarisation bei $Ti_{ges. (allg.)}$ im Elektrolyt, %
---------------------------	--	---

* Die Werte der Potentiale sind negativ im Verhältnis zum Potential der Silber-Bezugselektrode

Tabelle 2 Potential der Aluminiumelektrode, V *

Stromdichte A / cm ²	Katodenpolarisation bei Al ⁺³ im Elektrolyt, %	Anodenpolarisation bei Al ⁺³ im Elektro- lyt, %
------------------------------------	--	--

* Die Werte der Potentiale sind negativ im Verhältnis zum Potential der Silber-Bezugselektrode

Tabelle 3

Schmelze	t ^o , C	Aluminiumgehalt im Anolyt, %, in der Zeit vom Beginn der Elektrolyse an, h
----------	--------------------	--

Tabelle 4 Aluminiumgehalt, %

Anodenma- terial	Katodenab- scheidungen in den Elek- trolyten	Elektroly- te	Anodenma- terial	Katodenab- scheidungen in den Elek- trolyten	Elektro- lyte
---------------------	---	------------------	---------------------	---	------------------

Literatur

1. Murač, N.N., Musienko, V.T. Aljmotermija titana, 1958
2. Dean, R.S. Metal Ind., 1957, 80, No 8, p. 143-146, No 9, p. 165-167, No 10, p. 193-194 (per. Problemy sovremennoj metallurgii, 1957, No 4, 34)
3. Rezničenko, V.A., Lukašin, V.I. und Solov'ev, V.I. Aljmotermija titanovych šlakov. Sb. Titan i ego splavy. Izd-vo AN SSSR, 1961, VI, 104-112
4. Lukašin, V.I., Rezničenko, V.A. und Chromov, A.D. Issledovanija po elektrochimičeskomu razdeleniju titanovych splavov. Izv. AN SSSR, OTN, Metallurgija i toplivo, 1960, No 4, 29-32
5. Novotny, H., Baldin, H., Piffel, L. Ein Beitrag zur Metallurgie des Titans. Metall, 1960, 14, No 1, 6-11
6. Belov, S.F., Skljarenko, S.I. O termodinamike chloridov titana i ich povedenii v rasplave. Sb. Titan i ego splavy. Izd-vo AN SSSR, 1960, IV, 115-122
7. Smirnov, M.V., Ivanovskij, L.E., Loginov, N.A. Ravnovesnye potencialy titana v chloridnom rasplave. DAN SSSR, 1958, 4, 121
8. Kazajn, A.A., Chromov, A.D. Issledovanie processov elektrolitičeskogo polučeniya titana. Sb. Titan i ego splavy, Izd-vo AN SSSR, 1959, II, 103-112
9. Kolotij, A.A. O primenenii serebrjanogo elektroda sravnenija v rasplavlennych soljach. Ukr. chim. ž., 1958, XXIV, vyp. 6, 572-577
10. Panish, M.B., Newton, R.F., Grimes, W.R., Blankenship, F.F. Thermodynamic properties of molten AgCl-NaCl. J. Phys. Chem., 1958, 62, 1325-1331

Stuttgart, den 30.9.1969

i.A.

Monika Wagenknecht
(Monika Wagenknecht)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ТИТАН-АЛЮМИНИЕВЫХ
СПЛАВОВ

В. С. БАЛИХИН, В. А. РЕЗНИЧЕНКО

(Москва)

Электрохимическое рафинирование отходов титанового производства (окисленной губки, титана низших сортов и др.) позволяет получать чистый металлический титан. Однако простое распространение метода электрохимического рафинирования на переработку черного сплава, полученного восстановлением двуокиси титана [1, 2] и титановых шлаков алюминием [2, 3], не дали пока положительных результатов.

Исследованиями установлено, что многочисленные примеси и особенно алюминий, марганец и хром переходят в катодный осадок, затрудняя получение чистого металлического титана [2, 4]. Поэтому в литературе обсуждается возможность субхлоридного рафинирования титано-алюминиевых сплавов и лигатур при 1240—1460°. Остаточное содержание алюминия в титане после обработки сплава парами $AlCl_3$ составляет 4—5% [5]. Несмотря на перспективность этого направления, трудности технического характера ограничивают его рамки лабораторных исследований.

В связи с перспективностью производства дешевых титано-алюминиевых сплавов решение проблемы получения из них чистого титана или катодных сплавов постоянного состава приобретает актуальное значение.

При использовании электрохимического метода для разделения титано-алюминиевых сплавов наблюдается заметное обеднение катодных осадков по содержанию алюминия по сравнению с анодным материалом, особенно в первом катодном осадке, в более крупных фракциях последующих осадков и при использовании черного титана вместо двойного сплава Ti-Al [4].

Все эти факты указывают на сложный характер процессов, протекающих при электрохимическом разделении многокомпонентных сплавов по сравнению с довольно простым электрохимическим рафинированием металлического титана.

Если в случае незначительно загрязненного анодного материала определяющую роль в основном играют электрохимические процессы (анодный и катодный процесс), то при использовании сплавов наряду с электрохимическими процессами заметную роль играют процессы физического характера: растворимость примеси и основного металла в электролите, образование комплексных соединений, скорость диффузии этих комплексов и др.

Настоящей работой нами были начаты систематические исследования по изучению электролитического разделения двухкомпонентных сплавов Ti-Al.

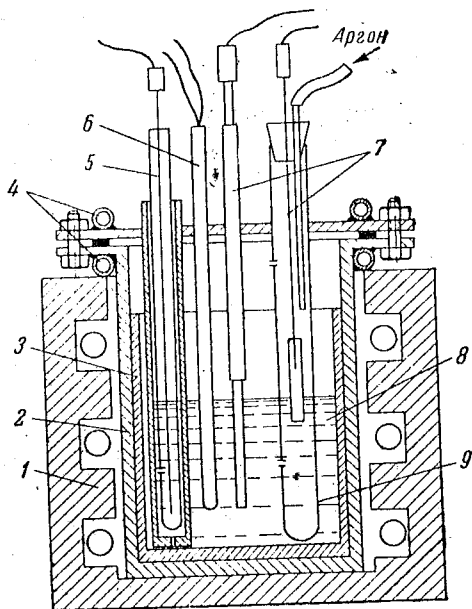
Поляризация титанового и алюминиевого электродов в расплаве NaCl. Расчетные данные по напряжениям разложения хлоридов титана и алюминия показывают, что эти металлы должны иметь близкие по величине равновесные потенциалы. Так, например, для температуры 870° напряжение разложения индивидуальных хлоридов составляет [6]: $TiCl_3$ — 1.66 в, $AlCl_3$ — 1.77 в, $TiCl_2$ — 1.82 в.

Экспериментальное определение равновесных потенциалов титана относительно хлорного электрода сравнения в расплаве LiCl-KCl [7] дало следующие результаты, отнесенные к 870°: 2.06, 2.03, 1.97 и 1.87 в для концентраций Ti^{+2} в расплаве соответственно 0.2, 0.32, 0.94 и 5.7%.

Величина потенциала катода относительно серебряного электрода сравнения при электролизе треххлористого титана [8], измеренная при 860°, составила 0.55 и 0.40 в для концентрации титана в электролите 2 и 10%. Данные по экспериментальному определению потенциалов алюминия в хлоридных расплавах в литературе отсутствуют.

Для изучения возможности разделения титана и алюминия методом электролитического рафинирования нами были измерены потенциалы

титанового и алюминиевого электродов при работе их как в качестве катода, так и в качестве анода. Схема электролизера представлена на фиг. 1. В графитовом тигле, установленном в стакан из нержавеющей стали, расплавляли хлористый натрий и погружали в него электроды. Один из них, стальной, опускали в кварцевую пробирку, для того чтобы свести до минимума смешивание электролита исследуемой ячейки



Фиг. 1. Электролизер для изучения потенциалов электродов и растворимости $AlCl_3$; 1 — сидитовая печь, 2 — стакан из нержавеющей стали, 3 — графитовый стакан, 4 — грубки для водяного охлаждения, 5 — электрод сравнения, 6 — термопара, 7 — электроды постоянного тока, 8 — электролит, 9 — кварцевая пробирка

с общей массой расплава. Для прохождения тока в пробирке имелось отверстие диаметром 2 мм. Титановый электрод представлял собой цилиндр 6×50 мм, отлитый из йодидного титана. Его укрепляли на стальном токоподводе и опускали в расплав на 10 мм. Алюминиевым электродом служил графитовый стержень, опущенный в кварцевую пробирку диаметром 16 мм с расплавленным алюминием. Рабочая поверхность каждого из электродов составляла 2 см^2 . Перед началом измерений потенциалов исследуемый электрод анодно поляризовали в течение времени, необходимого для создания в расплаве ячейки требуемой концентрации ионов титана или алюминия. Фактическая их концентрация каждый раз проверялась посредством колориметрического анализа пробы электролита.

Измерение потенциалов электрода начинали с анодной поляризации, изменяя плотность тока от 0 до 1 а/см^2 и обратно. Подобным же образом вслед за этим

проводили катодную поляризацию. Каждый такой цикл занимал около 5 мин, поэтому считали, что существенного изменения общей концентрации ионов в электролите за это время не происходило.

Для измерения потенциалов электродов был применен серебряный электрод сравнения (фиг. 1), как наиболее простой по конструкции и дающий достаточно надежные показания [9]. Он представлял собой серебряную проволоку, погруженную в расплав $NaCl + 5\% AgCl$.

Для того чтобы обеспечить электрический контакт между электролитами изучаемой ячейки и электрода сравнения, но предотвратить их смешение, серебряный электрод помещали в две пробирки с отверстиями диаметром 1 мм, закрытыми асбестовой диафрагмой. Наружная графитовая пробирка защищала внутреннюю кварцевую от разведения металлическим натрием, выделявшимся на катоде, а также создавалось дополнительное препятствие смешению электролитов. Таким образом, нами измерялась при 870° ЭДС цепи $Ag^+ | NaCl, AgCl (5\%) | NaCl | NaCl, MeCl_x | Me^-$ как в условиях электролиза с различными плотностями тока, так и без поляризующего воздействия, т. е. в условиях, приближающихся к равновесным.

В качестве регистрирующего прибора применялся низкочастотный электронный осциллограф марки ЭНО-1. Он имеет высокое входное

сопротивление, равное 500 ком, поэтому напряжение, подаваемое на его клеммы с электродов, можно считать равным ЭДС исследуемой пары. Другим его преимуществом является то, что он не требует отключения тока в момент измерения, если для поляризации применять однофазный ток с двухполупериодным выпрямлением. В этом случае на экране между двумя соседними полусинусоидами появляется четкая площадка, отвечающая величине потенциала данного электрода относительно электрода сравнения.

Полученные значения потенциалов титана и алюминия в электролите NaCl с различным содержанием ионов этих металлов представлены в

Таблица 1

Потенциал титанового электрода, в *

Плотность тока, а/см ²	Катодная поляризация при T _{общ.} в электролите, %			Анодная поляризация при T _{общ.} в электролите, %		
	0.2	0.5	3	0.2	0.5	3
0	0.58	0.52	0.46	0.58	0.52	0.46
0.2	0.71	0.55	0.50	0.57	0.51	0.44
0.4	1.40	0.61	0.52	0.52	0.4	0.40
0.6	1.85	0.65	0.53	0.50	0.47	0.39
0.8	1.95	0.69	0.54	0.48	0.45	0.38
1.0	2.10	0.71	0.55	0.48	0.44	0.36

* Значения потенциалов отрицательные по отношению к потенциалу серебряного электрода сравнения.

Таблица 2

Потенциал алюминиевого электрода, в *

Плотность тока, а/см ²	Катодная поляризация при Al ³⁺ в электролите, %			Анодная поляризация при Al ³⁺ в электролите, %		
	0.2	0.5	3	0.2	0.5	3
0	0.60	0.53	0.47	0.60	0.53	0.47
0.2	0.69	0.54	0.48	0.58	0.52	0.46
0.4	1.20	0.58	0.50	0.56	0.51	0.43
0.6	1.80	0.66	0.52	0.55	0.50	0.41
0.8	1.95	0.69	0.53	0.53	0.48	0.39
1.0	2.10	0.73	0.55	0.52	0.47	0.39

* Значения потенциалов отрицательные по отношению к потенциалу серебряного электрода сравнения.

табл. 1 и 2. Поправка для перевода в величину потенциала относительно хлорного электрода сравнения для данного случая составляет приблизительно — 1.15 в [10].

Алюминий, имея несколько более отрицательный потенциал, в идеальном случае должен анодно растворяться в большей степени, чем титан, однако при электролитическом рафинировании сплава на этот процесс не может не накладываться своего влияния тот факт, что эти металлы связаны в соединение TiAl.

Возрастание анодного и падение катодного потенциалов при повышении плотности тока, очевидно, связаны исключительно с концентрационной поляризацией.

Проведенные эксперименты показали, что титан и алюминий имеют очень близкие электродные потенциалы и не могут быть эффективно разделены за счет различия их потенциалов, поэтому нами была изучена возможность электролитического разделения этих металлов на основе различной растворимости их хлоридов в расплавленных солях.

Растворимость хлористого алюминия в расплавах хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов. При анодном растворении в хлорид-

ном электролите титан и алюминий переходят в расплав в виде $TiCl_2$, $TiCl_3$ и $AlCl_3$. При этом хлориды титана могут находиться в расплаве как в виде комплексов $TiCl_6^{-3}$, так и в виде свободных ионов Ti^{+2} и Ti^{+3} . $AlCl_3$ (температура кипения 180°) может удерживаться в расплаве только в комплексной форме. Известно, что с хлоридами щелочных металлов $AlCl_3$ дает комплексы, прочность которых уменьшается с уменьшением радиуса иона металла, входящего во внешнюю сферу. Эти соединения плавятся и кипят без разложения¹:

	$CsAlCl_4$	$KAlCl_4$	$NaAlCl_4$
$t_{пл}, ^\circ C$	377	256	152
$t_{кип}, ^\circ C$	1500	1017	870

Хлориды щелочноземельных металлов в расплаве не дают комплексов с $AlCl_3$, поэтому при анодном растворении в подобных электролитах алюминий должен испаряться из расплава в форме Al_2Cl_6 . Вследствие этого гораздо более глубокого рафинирования от алюминия следует ожидать при работе с кальциевым электролитом.

В целях максимального приближения к реальным условиям изучение растворимости хлористого алюминия в расплавленных хлоридах проводилось электролитическим способом. Работа проводилась на той же установке (фиг. 1), что и определение потенциалов, с той лишь разницей, что отсутствовал электрод сравнения. Алюминий, помещенный на дне двойной кварцевой пробирки, подвергался анодному растворению в расплавленной соли при силе тока 2 а. Для поглощения выделившихся продуктов электролиза в качестве катода применяли расплавленный свинец. Токоподводами служили графитовые стержни. Для сообщения анодного пространства с катодным в стенках пробирок имелись отверстия диаметром 3 мм. Для создания инертной атмосферы и удаления паров хлористого алюминия в пробирку с алюминием подавали аргон. Вес солевого расплава в пробирке составлял около 30 г, поэтому при израсходовании 1 а · ч растворялось такое количество алюминия (0,33 г), которое соответствовало повышению его концентрации в электролите примерно на 1 %. Через определенные промежутки времени после начала электролиза отбирали пробы электролита для анализа на содержание алюминия.

Результаты фотометрического анализа, основанного на образовании интенсивного сине-фиолетового окрашивания при взаимодействии Al^{+3} с хромазулолом-С, представлены в табл. 3.

Таблица 3

Расплав	$t, ^\circ C$	Содержание алюминия в анолите, %, за время от начала электролиза, час					
		0.25	0.5	1	2	4	6
NaCl	850	0.35	0.77	1.44	3.00	5.42	7.80
»	920	0.32	0.69	1.38	2.80	5.20	7.34
$CaCl_2$	850	0.03	0.04	0.06	0.08	0.09	0.09
»	920	0.03	0.03	0.05	0.08	0.08	0.08
LiCl	800	0.22	0.62	0.92	2.50	4.05	4.90

Полученные данные свидетельствуют о том, что в расплаве $CaCl_2$ хлористый алюминий почти не удерживается, в то время как его содержание в NaCl непрерывно растет, достигая высоких значений даже при температуре выше точки кипения $NaAlCl_4$ (870°). Повышение температуры электролита снижает растворимость в нем $AlCl_3$ незначительно, поэтому при электролизе температурный фактор не должен существенно влиять на содержание алюминия в катодном осадке.

¹ Д. Я. Топтыгин. Диссертация. Москва, 1960 г.

С хлоридом лития $AlCl_3$ образует, очевидно, также достаточно прочный комплекс, в результате чего и в этом случае растворимость $AlCl_3$ достигает значительной величины.

Исходя из данных табл. 3, можно считать, что наиболее подходящим электролитом (с точки зрения максимального отделения алюминия) для рафинирования является хлористый кальций.

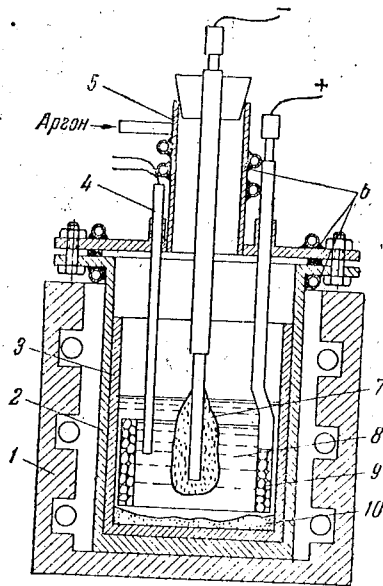
Отделение титана от алюминия в процессе электролиза. Изучение разделения титана и алюминия производилось на синтетических сплавах, приготовленных путем трехкратной переплавки брикетов из титановой губки ТГ-00 и стружки алюминия АВ-000. Плавку вели в дуговой печи с вольфрамовым электродом в атмосфере аргона 0,5 атм. Химический анализ полученных слитков показал, что в процессе плавки не происходит изменения состава сплава. Фазовый состав всех сплавов соответствовал равновесному согласно диаграмме состояния Ti-Al.

Рафинированию подвергались бинарные сплавы, содержащие от 5 до 60% Al (через каждые 5%). Электролизер (фиг. 2) представлял собой стакан диаметром 110 мм из нержавеющей стали с крышкой и камерой для охлаждения катодного осадка. В него устанавливали графитовый тигель с наплавленным электролитом и анодную корзину из стальной сетки, загруженную рафинируемым сплавом крупностью $-2+4$ мм в количестве 40 г. Катодом служил стальной стержень диаметром 4 мм. Как электролиз, так и охлаждение катодного осадка проводились в атмосфере аргона. Порядок работы сводился к следующему. После расплавления электролита в него погружали анодную корзину со сплавом и катод на глубину 5 см. Насыщение расплава низшими хлоридами титана производили посредством взаимодействия $TiCl_4$ с титановой губкой до получения в нем общей концентрации титана, равной 3%.

Электролиз вели при 870° и токе 8 а ($D_k=1.3$ а/см², $D_a=0.1$ а/см₁) в течение 1 час. С каждой анодной загрузки снимали по три катодных осадка, причем за его состав принимали среднюю величину от анализа второго и третьего съёмов. Первый катодный осадок, полученный непосредственно после насыщения электролита титаном, всегда содержал меньше алюминия, чем последующие осадки и в расчет не принимался.

В каждом опыте между вторым и третьим электролизами производили встряхивание анодной корзины с целью удаления шлама и перемешивания расплава, после чего отбирали пробу электролита для фотометрического определения в нем титана и алюминия. После снятия трех катодных осадков корзину удаляли из расплава, охлаждали, промывали и загружали в нее сплав следующего состава.

Таким образом, меняя состав рафинируемого материала через каждые 5%, мы изучили титановые сплавы, содержащие от 5 до 60% Al. Аналогичные циклы опытов без смены электролита были проведены в трех типах электролитов: NaCl-KCl (эквимол.), NaCl и $CaCl_2$. Результаты рафинирования представлены в табл. 4 и на фиг. 3.



Фиг. 2. Электролизер для рафинирования сплавов: 1 — силитовая печь, 2 — стакан из нержавеющей стали, 3 — графитовый стакан, 4 — термопара, 5 — камера для охлаждения катодного осадка, 6 — трубки для водяного охлаждения, 7 — катодный осадок, 8 — электролит, 9 — анодный материал, 10 — шлам

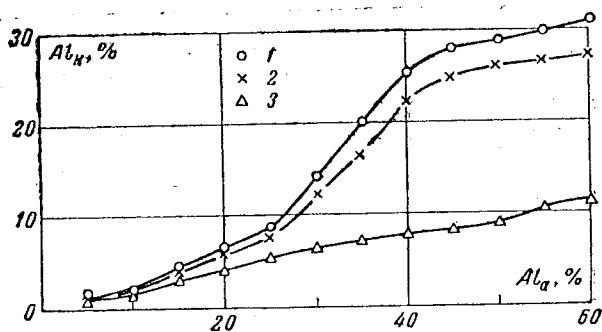
Из рассмотрения полученных данных можно сделать заключение о том, что существенное отделение алюминия от титана происходит лишь при работе в электролите CaCl_2 , что связано с низкой растворимостью в нем хлористого алюминия и испарением последнего в виде Al_2Cl_6 . Поэтому указанный электролит можно считать наиболее подходящим при

Таблица 4

Содержание алюминия, %

Анодный материал	Катодные осадки в электролитах			Электролиты			Анодный материал	Катодные осадки в электролитах			Электролиты		
	NaCl-KCl	NaCl	CaCl ₂	NaCl-KCl	NaCl	CaCl ₂		NaCl-KCl	NaCl	CaCl ₂	NaCl-KCl	NaCl	CaCl ₂
10	1.9	2.1	1.4	0.14	0.11	0.02	40	25.2	22.5	7.8	0.52	0.48	0.08
15	4.8	4.1	3.2	0.22	0.19	0.02	45	28.0	25.0	8.4	0.55	0.50	0.09
20	6.5	5.7	4.1	0.30	0.25	0.04	50	28.8	26.3	9.2	0.60	0.52	0.10
25	8.4	7.6	5.3	0.41	0.34	0.05	55	29.9	26.5	11.0	0.67	0.55	0.10
30	14.2	12.3	6.4	0.45	0.40	0.07	60	31.3	27.8	11.2	0.72	0.59	0.10
35	20.0	16.5	7.3	0.48	0.40	0.07							

работе на анодном материале с высоким содержанием алюминия типа черного сплава, получаемого при алюмотермии титановых шлаков. Расплавы NaCl и KCl могут применяться лишь при работе с низким (<15%) содержанием алюминия в исходном материале.



Фиг. 3. Результаты разделения бинарных титан-алюминиевых сплавов в различных электролитах: 1 — NaCl-KCl , 2 — NaCl , 3 — CaCl_2 ; Al_k — содержание алюминия в катодном осадке, Al_a — тоже в анодном сплаве

При анализе данных табл. 4 обращает на себя внимание также тот факт, что если в случае CaCl_2 соотношение между содержанием алюминия в катодном осадке и электролите равно приблизительно 100, то в случае NaCl эта величина значительно ниже (20—40). Объяснить это явление можно тем, что в расплавах хлоридов щелочных металлов трехвалентный алюминий находится в форме малоподвижного аниона AlCl_4^- , который диффундирует к катоду со значительно меньшей скоростью, чем свободный катион Al^{+3} в расплаве хлористого кальция.

Выводы. 1. Измерение потенциалов титанового и алюминиевого электродов в расплаве хлористого натрия показало неэффективность разделения этих металлов обычными методами электролитического рафинирования.

2. В хлоридах, не образующих комплексных соединений с AlCl_3 , растворимость последнего достигает всего лишь нескольких сотых долей процента.

3. Рафинирование сплавов Ti-Al показало, что электролитическое разделение этих металлов может быть основано на низкой растворимости хлористого алюминия в расплаве CaCl_2 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Мурач Н. Н., Мусиенко В. Т. Алюмотермия титана, 1958.
2. Dean R. S. *Metal Ind.*, 1957, 80, № 8, p. 143—146; № 9, p. 165—167; № 10, p. 193—194 (пер. Проблемы современной металлургии, 1957, № 4, 34).
3. Резниченко В. А., Лукашин В. И. и Соловьев В. И. Алюмотермия титановых шлаков. Сб. Титан и его сплавы. Изд-во АН СССР, 1961, VI, 104—112.
4. Лукашин В. И., Резниченко В. А., Хромов А. Д. Исследования по электрохимическому разделению титановых сплавов. Изв. АН СССР, ОТН, Металлургия и топливо, 1960, № 4, 29—32.
5. Novotny H., Baldin H., Piffil. L. Ein Beitrag zur Metallurgie des Titans. *Metall*, 1960, 14, No. 1, 6—11.
6. Белов С. Ф., Складченко С. И. О термодинамике хлоридов титана и их поведении в расплаве. Сб. Титан и его сплавы. Изд-во АН СССР, 1960, IV, 115—122.
7. Смирнов М. В., Ивановский Л. Е., Логинов Н. А. Равновесные потенциалы титана в хлоридном расплаве. ДАН СССР, 1958, 4, 121.
8. Казайн А. А., Хромов А. Д. Исследование процессов электролитического получения титана. Сб. Титан и его сплавы, Изд-во АН СССР, 1959, II, 103—112.
9. Колотий А. А. О применении серебряного электрода сравнения в расплавленных солях. Укр. хим. ж., 1958, XXIV, вып. 6, 572—577.
10. Panish M. B., Newton R. F., Grimes W. R., Blankenship F. F. Thermodynamic properties of molten AgCl-NaCl. *J. Phys. Chem.*, 1958, 62, 1325—1331.