УДК 541.135.3 : 669.295
DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-1-4-16

Получение тонкодисперсного порошка титана объемным восстановлением его ионов натрием, растворенным в расплаве $BaCl_2$–$CaCl_2$–NaCl

© 2022 г. **В.А. Лебедев, В.В. Поляков**

Уральский федеральный университет (УрФУ) им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

Статья поступила в редакцию 11.06.21 г., доработана 15.10.21 г., подписана в печать 19.10.21 г.

Аннотация: Работа направлена на разработку технологии производства тонкодисперсных (от 10 до 100 мкм) порошков титана и его сплавов, пригодных, после классификации и сфероидизации, для применения в аддитивных технологиях. В качестве электролита использовали эвтектическую смесь, мол. доли: $BaCl_2$ – 0,16, $CaCl_2$ – 0,47, NaCl – 0,37 – с температурой плавления 452 °С. Близкие по составу электролиты применяются в промышленности при электролитическом получении натрия с высоким выходом по току. Соли титана в электролит не вводили. Потери натрия за счет испарения, коррозии и перезаряда ионов восполняли периодическим повышением тока электролиза. В качестве анода использовали пластину из титана марки ВТ1-0. Катодом служили стенки стального тигля, на которых выделялся натрий и растворялся в электролите. Восстановление ионов титана происходило в объеме электролита и прианодном слое. Для интерпретации полученных результатов впервые использованы данные об электродных потенциалах систем Ti^{3+}/Ti, Ti^{2+}/Ti, Ti^{3+}/Ti^{2+}. Показано, что в первые 12 мин электролиза в прианодном слое растет концентрация малоподвижных комплексных ионов Ti^{3+}, а растворенный в электролите натрий восстанавливает в объеме электролита в основном ионы Ti^{2+}. Начиная с 20-й мин, при накоплении порошка титана в объеме электролита, в прианодном слое начинает ускоренно возрастать концентрация ионов Ti^{2+} по реакции: $2Ti^{3+} + Ti = 3Ti^{2+}$. Одновременно уменьшается доля натрия, расходующегося на восстановление ионов Ti^{3+} до Ti^{2+}, что способствует повышению выхода по току и стабилизации на 30 мин потенциала катода при –2,963 В. После 50-й мин начинает снижаться реакционная активность солевого расплава, стабильно растет концентрация ионов Ti^{3+} до выравнивания ее на 85-й мин с концентрацией ионов Ti^{2+}. Это резко увеличило затраты тока на перезаряд ионов и привело к необходимости, после кратковременного (на 40 с) включения тока 12 А, прекратить электролиз. Через 10 с, судя по изменению потенциала катода, практически весь натрий, растворенный в электролите, был израсходован на восстановление ионов титана. Через 6 мин потенциалы электродов вернулись к первоначальному значению потенциала анода, свидетельствуя о возвращении системы к исходному состоянию, где соли титана и растворенный натрий практически отсутствовали. Получено 95 % порошка в объеме электролита. Выход по току составил 84,0 % и оказался близким к рассчитанному по средней валентности ионов титана и убыли массы анода (87,0 %). После ультразвукового диспергирования более 80 % порошка находилось в диапазоне 10–100 мкм с максимумом при 36 мкм. Рентгенофазовый анализ показал, что это практически чистый α-титан (93,06 %) и насыщенный кислородом α-титан (5,45 %). Оригинальность работы состоит в применении объемного интенсивного электролитического способа получения тонкодисперсных порошков титана при отсутствии растворенного натрия и хлоридов титана в исходном и конечном электролитах, в ступенчатом повышении тока и потенциометрическом контроле процесса. Уникальность работы заключается в получаемом порошке титана, основная часть которого находится в объеме расплава в виде сростков, легко измельчаемых при ультразвуковом диспергировании на отдельные кристаллы. Более 80 % этих кристаллов находилось в требуемом для аддитивных технологий диапазоне 10–100 мкм со средним размером 36 мкм.

Ключевые слова: электролитическое объемное восстановление титана, аддитивные технологии, микрофотографии, гранулометрия, рентгенофазовый анализ, ультразвуковое измельчение, выход по току, оценка выхода по току по средней валентности ионов титана в прианодном слое.

Лебедев В.А. – докт. хим. наук, проф. кафедры металлургии цветных металлов УрФУ (620002, Свердловская обл., г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). E-mail: v.a.lebedev@urfu.ru.

Поляков В.В. – аспирант кафедры металлургии цветных металлов УрФУ. E-mail: aheon@mail.ru.

Для цитирования: *Лебедев В.А., Поляков В.В.* Получение тонкодисперсного порошка титана объемным восстановлением его ионов натрием, растворенным в расплаве $BaCl_2$–$CaCl_2$–NaCl. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2022. Т. 16. No. 1. С. 4–16.
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-1-4-16.

Production of finely dispersed titanium powder by volumetric reduction of its ions with sodium dissolved in the $BaCl_2$–$CaCl_2$–NaCl melt

V.A. Lebedev, V.V. Polyakov

Ural Federal University (UrFU), Ekaterinburg, Russia

Received 11.06.2021, revised 15.10.2021, accepted for publication 19.10.2021

Abstract: The research is intended to develop a technology for the production of finely dispersed (10 to 100 μm) powders of titanium and its alloys suitable for use in additive technologies after classification and spheroidization. A eutectic mixture was used as electrolyte, mole fractions: $BaCl_2$ – 0.16, $CaCl_2$ – 0.47, NaCl – 0.37, melting point of 452 °C. Electrolytes with a similar composition are used in industry for the electrolytic production of sodium with high current efficiency. No titanium salts were added to electrolyte. Sodium losses due to evaporation, corrosion, and ion recharge were replenished by a periodic increase in electrolysis current. A VT1-0 titanium plate was used as an anode. The walls of a steel crucible served as a cathode. Sodium was released on these walls and dissolved in electrolyte. Titanium ions were reduced in the bulk of electrolyte and in the anode layer. It is the first time that the results obtained were interpreted using the data on the electrode potentials of Ti^{3+}/Ti, Ti^{2+}/Ti, Ti^{3+}/Ti^{2+} systems. It was shown that the concentration of slowly moving complex Ti^{3+} ions increases in the anode layer, and sodium dissolved in electrolyte reduces mainly Ti^{2+} ions in the electrolyte volume in the first 12 min of electrolysis. Starting from the 20th min, the concentration of Ti^{2+} ions in the anode layer begins to increase rapidly according to the reaction: $2Ti^{3+} + Ti = 3Ti^{2+}$ as titanium powder accumulates in the electrolyte volume. At the same time, the proportion of sodium consumed for the reduction of Ti^{3+} ions to Ti^{2+} decreases, which contributes to an increase in current efficiency and cathode potential stabilization for 30 minutes at –2.963 V. After the 50th min, the reactivity of the salt melt begins to decrease, the concentration of Ti^{3+} ions increases steadily until it levels off with the concentration of Ti^{2+} ions at the 85th min. This sharply increased the current consumption for ion recharge and made it necessary to stop electrolysis after switching on a current of 12 A for a short time (for 40 s). After 10 s, judging by the change in the cathode potential, sodium dissolved in electrolyte was almost completely consumed for titanium ion reduction. After 6 min, the potentials of electrodes returned to the initial anode potential value indicating that the system returned to its original state with the near-zero content of titanium salts and dissolved sodium. 95 % of powder was obtained in the electrolyte volume. Current efficiency was 84.0 % and turned out to be close to the value calculated from the average valence of titanium ions and the loss of anode weight (87.0 %). After ultrasonic dispersion, more than 80 % of powder was in the 10–100 μm range with a maximum at 36 μm. *X*-ray phase analysis showed that this is practically pure α-titanium (93.06 %) and oxygenated α-titanium (5.45 %). The originality of the research consists in the use of a volumetric, intensive, electrolytic method for producing finely dispersed titanium powders with no dissolved sodium and titanium chlorides in the initial and final electrolytes, in a stepwise increase in the current and potentiometric process control. The uniqueness of the research consists in the titanium powder obtained where the major part is in the melt volume in the form of intergrowths that are easily crushed by ultrasonic dispersion into individual crystals. Over 80 % of these crystals were in the range of 10–100 μm required for additive technologies with an average size of 36 μm.

Keywords: electrolytic volumetric reduction of titanium, additive technologies, micrographs, grain size analysis, *X*-ray phase analysis, ultrasonic milling, current efficiency, current efficiency estimation by the average valence of titanium ions in the anode layer.

Lebedev V.A. – Dr. Sci. (Chem.), prof. of the Department of metallurgy of non-ferrous metals of the Ural Federal University (UrFU) (620002, Russia, Sverdlovsk region, Ekaterinburg, Mira str., 19). E-mail: v.a.lebedev@urfu.ru.

Polyakov V.V. – postgraduate student of the Department of metallurgy of non-ferrous metals of the UrFU. E-mail: aheon@mail.ru.

For citation: *Lebedev V.A., Polyakov V.V.* Production of finely dispersed titanium powder by volumetric reduction of its ions with sodium dissolved in the $BaCl_2$–$CaCl_2$–NaCl melt. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings).* 2022. Vol. 16. No. 1. P. 4–16 (In Russ.).
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-1-4-16.

Введение

Процесс объемного восстановления металлов основан на заметной растворимости в расплавленных галогенидах щелочных и щелочно-земельных металлов. Эти металлы обладают большой подвижностью и выступают в качестве восстановителя ионов других металлов либо в объеме электролита, либо в прианодном слое, с получением тонкодисперсных металлических порошков. При этом электрохимическое восстановление происходит в объеме расплава, а не на поверхности катода, что обеспечивает значительную интенсификацию процесса.

Теоретической основой объемных методов восстановления металлов являются работы школы проф. М.В. Смирнова, показавшие высокие реакционную активность [1] и подвижность [2]

щелочных металлов, растворенных в солевых расплавах

В патенте [3] обозначен диапазон катодной плотности тока ($i_к$) от 0,01 до 1,0 А/см^2, при которой происходит выделение на катоде щелочного металла. На аноде образуется соль осаждаемого металла, которая восстанавливается в объеме солевого расплава до порошка тугоплавкого металла. В качестве растворимого анода использовался танталовый пруток с содержанием тантала не менее 99,92 %. Полученный при температуре t = 700 °С и катодной плотности тока $i_к$ = 0,01 А/см^2 порошок тантала имел размер частиц 20—50 нм и удельную поверхность 30 м^2/г, а при t = 850 °С и $i_к$ = 1,0 А/см^2 эти показатели составляли соответственно 50—100 нм и ~4÷8 м^2/г. Содержание примесей в полученном порошке, по сравнению с исходным танталом, сократилось в 4 раза.

В работе [4] приведены результаты электрохимического получения композита NbC—Sn в расплавленных хлоридах.

В работе [5] представлены результаты получения пористого титана кальцийтермическим восстановлением пористого титаната кальция.

Наиболее детально способ объемного восстановления описан в работе [6] с использованием титановых тиглей марки ВТ1-0 и хлоридно-фторидного электролита (мас.%) 47,5NaCl—47,5KCl—5KF. Исследовалось влияние плотности тока (0,01—2,0 А/см^2), температуры (700—850 °С) и продолжительности процесса (1—2 ч) на гранулометрический состав и свойства получаемого порошка титана. Были получены наноразмерные титановые порошки со средним размером частиц 80 нм, который уменьшался при снижении температуры и плотности тока. Достигнута трехкратная очистка порошка от примесей анодного титана. При более высоких плотностях тока и температурах начинают преобладать крупные аморфные частицы оплавленной формы.

В работе [7] применяли чисто хлоридный электролит KCl—NaCl, компактные тугоплавкие, растворяемые на аноде металлы (Ni, Cr, Mo, Co, Ta, W, Fe) и их карбиды. Процесс проводили при t = 750 °С и катодной плотности тока не более 1—2 А/см^2 с механическим перемешиванием солевой смеси со скоростью 30—120 об/мин. По данным рентгеноструктурного анализа (РСА) полученные порошки имели размер частиц от 15 до 180 нм с удельной поверхностью 4—8 м^2/г.

Работа [8] посвящена процессу электрохимического образования мелкодисперсных порошков ниобия в солевых расплавах.

В работе [9] изучено вторичное восстановление тантала в расплавах NaCl—KCl и KCl—$CaCl_2$.

Накопленный опыт обобщен в сообщении [10].

Рассмотренные работы [3—10] ориентированы на получение наноразмерных порошков тугоплавких металлов для современной техники. Нами данный способ рассматривается как перспективный для получения микроразмерных порошков титана и его сплавов для 3D-технологий. При этом восстанавливаемый металл вводится в аппарат в виде галогенида [11], а щелочной металл может как непрерывно получаться на катоде в ходе электрохимической реакции и переходить в расплав, так и применяться в виде заранее приготовленного расплава, содержащего растворенный щелочной либо щелочно-земельный металл [12].

В вышеуказанных работах мало внимания уделяется рассмотрению механизмов и кинетики происходящих на электродах процессов. Практически не используются сведения, накопленные школой проф. М.В. Смирнова, по величинам электродных потенциалов металлов и окислительно-восстановительных систем в расплавленных хлоридах [13].

В работе [14] представлена модель стационарного процесса вторичного восстановления ионов тугоплавкого металла щелочным или щелочно-земельным металлом, образующимся на гладком катоде в солевом расплаве.

В работе [15] в качестве источника электронов для электрохимического восстановления тугоплавких металлов в расплавленных солях использовался катодный разряд. Получены близкие к сферическим порошки титана диаметром 10—400 нм в зависимости от напряжения разряда.

Цель настоящей работы заключается в теоретическом обосновании возможности реализации в солевых расплавах объемного интенсивного электролитического способа получения тонкодисперсных порошков титана при отсутствии растворенного натрия и хлоридов титана в исходном и конечном электролитах, а также ступенчатом повышении тока и потенциометрическом контроле процесса [16].

Для решения этой задачи предложена и реализована методика контроля и управления разрабатываемого процесса по измерениям окислительно-восстановительного потенциала (RedOx) системы Ti^{3+}/Ti^{2+} в прианодном слое.

Методика проведения эксперимента

Опыты проводили при t = 610 °С в расплаве эвтектического состава, мол. доли: $BaCl_2$ — 0,16; $CaCl_2$ — 0,47; NaCl — 0,37 с $t_{пл}$ = 452 ± 2 °С. Близкие по составу легкоплавкие электролиты используются в промышленности для получения натрия с высокими выходами по току. Электролит готовили из предварительно обезвоженных по методике [12] солей. В исходный электролит соли титана не добавляли.

Предварительно измеряли поляризации катода и анода, что позволило подобрать режим электролиза.

Поляризационные исследования проведены на шасси прибора NI PXIe 8108 (National Instruments, США) с модулями NI PXI-4140, NI PXI-4072 и NI PXIe-6356. Приложение для этого прибора написано на графическом языке программирования LabVIEW 10. Продолжительность импульса тока — 10 с, далее следует отключение тока на 10 с с измерением величины потенциала электрода через 0,5 мс после отключения, затем включение следующей величины тока на 10 с. Последовательное повышение тока было равномерным в логарифмической шкале: 1,0, 1,59, 2,51, 3,98, 6,31, 10,0 в каждом периоде.

В качестве электрода сравнения использовали свинцовый электрод KCl—NaCl—10мас.%$PbCl_2$:

$$E = -1{,}79 + 0{,}42 \cdot 10^{-3} T, \qquad E_{883\ K} = -1{,}42\ В. \tag{1}$$

Результаты пересчитывали на хлорный электрод.

Устройство электролитической ячейки показано на рис. 1.

Перед экспериментом в тигель загрузили 228 г электролита. Анод выполнен из титанового стержня (токоподвод) массой 23,36 г и титановой пластины массой 14,18 г. В качестве катода использовали стенки стального тигля. Площадь рабочей поверхности анода составила 14,4 $см^2$, катода — 114 $см^2$. Для более полной просушки электролита ячейку нагревали под вакуумом до 400 °С, после чего заполняли аргоном, очищенным пропусканием его через титановую стружку, нагретую до 820 °С.

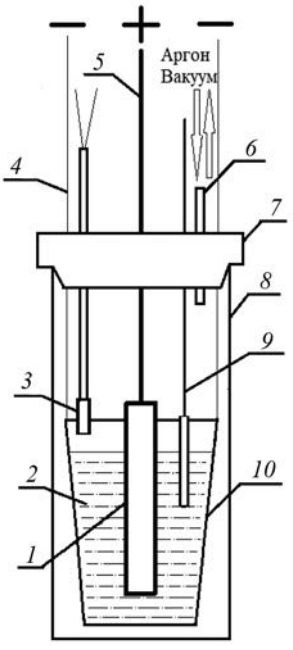

Рис. 1. Устройство электролитической ячейки

1 – титановая пластина (ВТ1-0); ***2*** – электролит; ***3*** – хромель-алюмелевая термопара в чехле из BeO; ***4*** – стальной подвес тигля (катод); ***5*** – титановый стержень (токоподвод); ***6*** – патрубок для откачки воздуха и подачи аргона; ***7*** – пробка из вакуумной резины; ***8*** – кварцевая ячейка; ***9*** – электрод сравнения в чехле из BeO; ***10*** – стальной тигель

Fig. 1. Electrolytic cell setup

1 – titanium plate (VT1-0); ***2*** – electrolyte; ***3*** – chromel-alumel thermocouple in a BeO cover; ***4*** – steel crucible hanger (cathode); ***5*** – titanium rod (current lead); ***6*** – nozzle for air evacuation and argon supply; ***7*** – rubber vacuum plug; ***8*** – quartz cell; ***9*** – reference electrode in a BeO cover; ***10*** – steel crucible

Результаты и их обсуждение

Результаты изучения анодной поляризации приведены на рис. 2.

До I_a = 15,9 мА поляризация отсутствует, что при площади поверхности анода, равной 14,4 $см^2$, отвечает плотности тока коррозии титана i_a = = 1,1 $мА/см^2$. Выше 15,9 мА наблюдается отклонение потенциала в сторону положительных значений, однако условный стандартный потенциал перезаряда ионов Ti^{3+}/Ti^{2+} (–1,64 В) при продолжительности импульса 10 с и токе 2 А не достигается.

Результаты изучения поляризации катода приведены на рис. 3.

Токи коррозии стального катода (40 мА) определили по отсутствию поляризации (рис. 3). При площади поверхности катода, равной 114 $см^2$, плот-

ность тока коррозии железа составляет 0,35 мА/см^2. При токе 12 А ($i_к$ = 0,105 А/см^2) потенциал катода близок к потенциалам выделения натрия (–3,32 В).

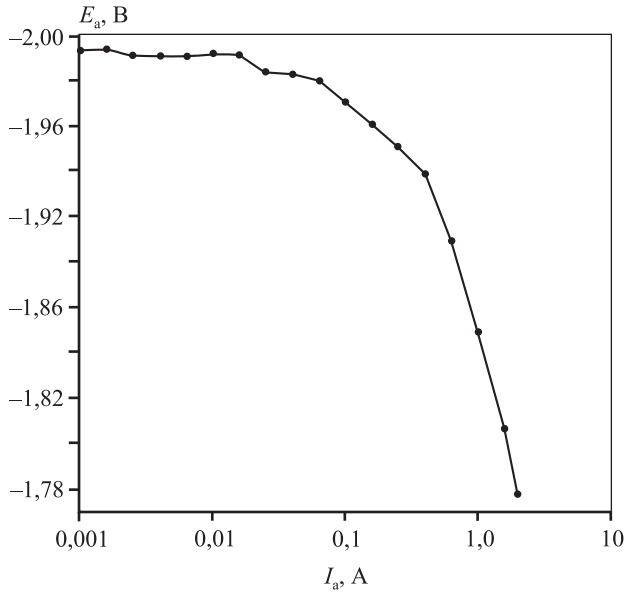

Рис. 2. Результаты изучения анодной поляризации

Fig. 2. Anodic polarization study results

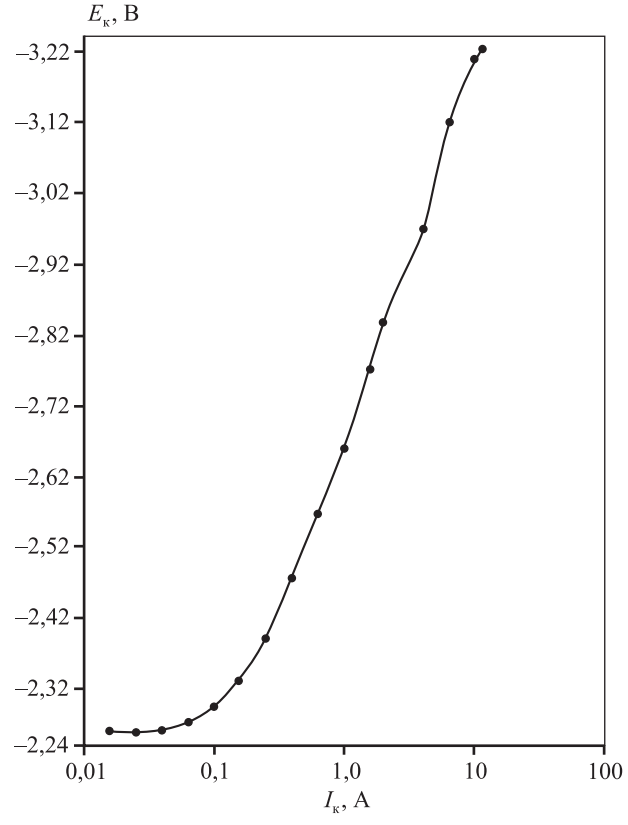

Рис. 3. Результаты изучения поляризации катода

Fig. 3. Cathodic polarization study results

Потенциал выделения натрия рассчитывали по методике [17], используя значения стандартного потенциала системы Na^+/Na в NaCl [1]:

$$E^0 = –3,903 + 0,60\cdot10^{-3}T,$$
$$E^0_{883} = –3,373 \text{ В}, \quad (2)$$

мол. доли: NaCl — 0,37, $CaCl_2$ — 0,47, $BaCl_2$ — 0,16 и ионные моменты катионов, нм$^{-1}$: Na^+ — 10,2, Ca^{2+} — 19,23 и Ba^{2+} — 14,5 в используемом электролите:

$$E^* = –3,829 + 0,58\cdot10^{-3}T,$$
$$E^*_{883} = –3,32 \text{ В}. \quad (3)$$

Длительный электролиз вели при ступенчатом повышении тока (2, 4, 6, 8, 10 А). После снижения рабочего напряжения на 5—6 % выполняли измерение потенциалов катода и анода при кратковременном отключении тока электролиза. Результаты измерения рабочего напряжения в начале ($U_{р\ нач}$) и в конце ($U_{р\ кон}$) периода, изменения рабочего напряжения (ΔU), обратной ЭДС ($E_{обр}$), потенциалов катода ($E_{к\ на\ откл}$) и анода ($E_{а\ на\ откл}$) при отключении тока показаны на рис. 4 и приведены в табл. 1.

Характер изменения во времени потенциалов электродов и величины обратной ЭДС показан на рис. 5.

Выявлено взаимное влияние процессов, происходящих на электродах. Изменения во времени механизма анодного процесса, наблюдающиеся на временной зависимости потенциала анода, практически одновременно отражаются и на подобных зависимостях для потенциала катода и величины обратной ЭДС.

Все измерения выполнены с точностью до 1 мВ. Это позволило проследить за изменением отношения ионов титана Ti^{3+} и Ti^{2+} в прианодном слое и за изменением потенциала RedOx в прикатодном слое электролита.

Условные стандартные потенциалы систем Ti^{3+}/Ti, Ti^{2+}/Ti, Ti^{3+}/Ti^{2+} для $CaCl_2$, $BaCl_2$, NaCl взяты из монографии [13]. Умножив соответствующие величины на мольные доли компонентов и сложив полученные результаты, получили уравнения для расчета условных стандартных потенциалов соответствующих систем в использованном электролите. Коэффициенты уравнений $E^* = A + 10^{-3}BT$ приведены в табл. 2.

По исходным (до электролиза) потенциалам катода (–2,48 В) и анода (–1,87 В) рассчитаны кон-

центрации соответствующих ионов в приэлектродных слоях. Для катода они равны, мол. доли: Ti^{2+} — $5{,}2\cdot10^{-7}$, Ti^{3+} — $4{,}8\cdot10^{-12}$. Отношение концентраций Ti^{3+}/Ti^{2+} составляет ~$1\cdot10^{-5}$. Для анода это отношение равно $3{,}7\cdot10^{-2}$, а средняя валентность — 2,04.

Приведенные значения условных стандартных потенциалов позволили описать происходящие на

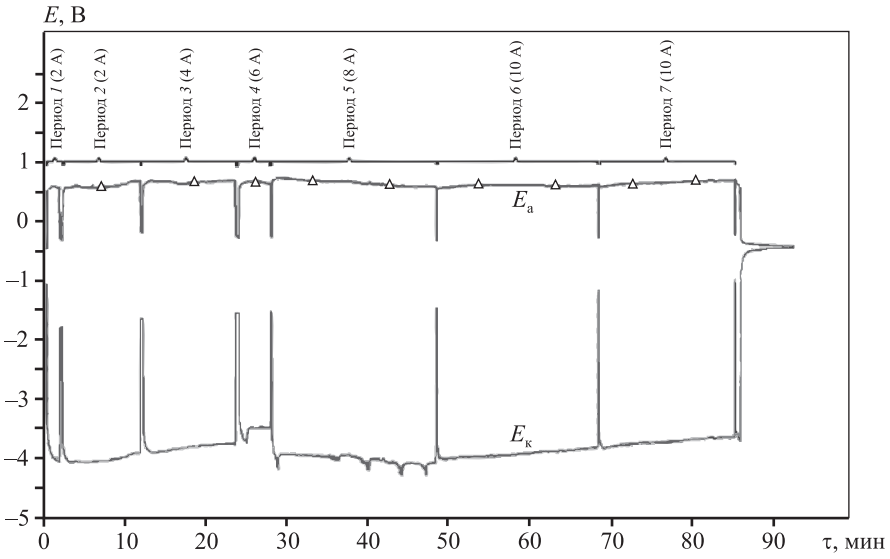

Рис. 4. Схема реализации длительного электролиза

Fig. 4. Long electrolysis flowchart

Таблица 1. **Результаты измерения параметров электролиза**

Table 1. Results of electrolysis parameter measurement

Номер периода	$U_{р\ нач}$,В	$U_{р\ кон}$, В	ΔU, В	ΔU, %	$E_{обр}$,В	$E_{к\ на\ откл}$, В
1	4,070	3,913	0,257	3,9	1,56	3,225
2	3,923	3,784	0,139	3,5	1,54	3,086
3	3,741	3,480	0,261	7,0	1,39	2,963
4	4,192	3,935	0,257	6,1	1,34	2,951
5	4,197	3,935	0,262	6,2	1,26	2,962
6	4,084	3,814	0,270	6,6	1,04	2,718
7	3,846	3,640	0,206	5,4	0,97	2,587

Таблица 2. **Результаты расчета величин условных стандартных потенциалов систем Ti^{2+}/Ti, Ti^{3+}/Ti, Ti^{3+}/Ti^{2+} в используемом электролите**

Table 2. Calculation data for standard potentials of Ti^{2+}/Ti, Ti^{3+}/Ti, Ti^{3+}/Ti^{2+} systems in electrolyte used

Соль	$E^*_{Ti^{2+}/Ti}$, В		$E^*_{Ti^{3+}/Ti}$, В		$E^*_{Ti^{3+}/Ti^{2+}}$, В	
	–A	*B*	*–A*	*B*	*–A*	*B*
$CaCl_2$	2,48	0,68	2,24	0,55	1,78	0,29
$BaCl_2$	2,60	0,73	2,36	0,59	1,87	0,31
NaCl	2,42	0,51	2,19	0,34	1,74	0,01
Электролит	2,49	0,63	2,24	0,48	1,78	0,18
$E^*_{883\ K}$, В	–1,93		–1,82		–1,62	

электродах процессы при электролизе. Наиболее информативным оказался анализ по отношению концентраций трех- и двухвалентных ионов титана в прианодном слое.

В табл. 3 приведены результаты определения/расчета потенциала анода в момент отключения

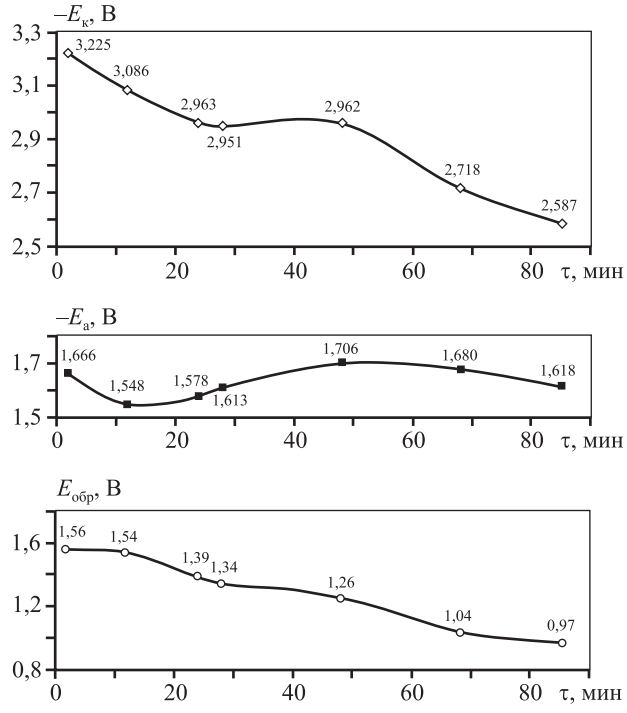

Рис. 5. Динамика изменения во времени потенциалов катода, анода и обратной ЭДС при отключении тока электролиза

Fig. 5. Time history of the potentials of cathode, anode and back EMF at electrolysis current interruption

($E_{а\ на\ откл}$) тока электролиза, отношения концентраций ионов Ti^{3+} и Ti^{2+} ($c_{Ti^{3+}}/c_{Ti^{2+}}$), средней валентности, электрохимического эквивалента (q), количества пропущенного электричества ($Q_ч$) и ожидаемой убыли массы титана из анода (ΔP) за каждый период и за весь электролиз.

Выход по току находили по отношению массы полученного порошка титана (7,619 г) к убыли массы анода (9,07 г): 7,619/9,07 = 84,0 %. Он оказался близким к рассчитанному по средней валентности ионов титана в прианодном слое 7,895/ 9,07 = = 87,0 %.

При первом измерении потенциал анода –1,666 В близок к условному стандартному потенциалу системы Ti^{3+}/Ti^{2+} и отвечал отношению концентраций ионов 0,55, средней валентности 2,35. Средняя валентность за период составила (2,04 + + 2,35)/2 = 2,195, q = 0,814 г/(А·ч), привес титана ΔP = 0,055 г.

В первые минуты электролиза в прианодном слое растет концентрация малоподвижных комплексных ионов Ti^{3+}, а растворенный в электролите натрий восстанавливает в объеме электролита в основном ионы Ti^{2+}. При втором отключении тока потенциал анода –1,548 В отвечал средней валентности 2,73, средней валентности за период (2,35 + + 2,73)/2 = 2,54, q = 0,704 г/(А·ч), ΔP = 0,234 г.

Начиная с 20-й мин электролиза, при накоплении порошка титана в объеме электролита, в прианодном слое начинает ускоренно возрастать концентрация ионов Ti^{2+} по реакции: $2Ti^{3+} + Ti = + 3Ti^{2+}$. Одновременно уменьшается доля натрия, расходуемого на восстановление ионов Ti^{3+} до Ti^{2+},

Таблица 3. **Результаты расчета ожидаемой убыли массы титана**

Table 3. Calculation data for expected titanium weight loss

Номер периода	$-E_{а\ на\ откл}$, В	$c_{Ti^{3+}}/c_{Ti^{2+}}$	Валентность, рассчитанная по $E_{а\ на\ откл}$	Средняя валентность за период	q, г/(А·ч)	$Q_ч$, А·ч	ΔP, г
1	1,666	0,55	2,35	2,195	0,814	0,067	0,055
2	1,548	2,70	2,73	2,540	0,704	0,333	0,234
3	1,578	1,74	2,64	2,685	0,666	0,80	0,538
4	1,613	1,10	2,52	2,580	0,693	0,40	0,277
5	1,706	0,32	2,24	2,380	0,751	2,67	2,005
6	1,680	0,46	2,31	2,275	0,786	3,33	2,617
7	1,618	1,30	2,56	2,435	0,734	2,83	2,077
8	1,620	1,00	2,50	2,530	0,706	0,13	0,092
						Σ 10,56	**Σ 7,895**

что способствует повышению выхода по току и стабилизации на 26 мин потенциала катода ($E_к$) при –2,963 ± 0,001 В.

После 50-й мин электролиза начинает снижаться восстановительная способность солевого расплава. Стабильно растет концентрация ионов Ti^{3+} до выравнивания ее на 85-й мин с концентрацией ионов Ti^{2+}. Это резко увеличило затраты тока на перезаряд ионов и привело к необходимости, после кратковременного (на 40 с) включения тока 12 А, прекратить электролиз. Через 10 с, судя по изменению потенциала катода, был израсходован практически весь натрий, находившийся в электролите, а через 6 мин потенциалы электродов вернулись к исходному (до электролиза) значению потенциала анода (–1,87 В), как и состав конечного электролита по концентрациям ионов Ti^{2+} ($5{,}2\cdot10^{-7}$) и Ti^{3+} ($4{,}8\cdot10^{-12}$) и их соотношению ($\sim1\cdot10^{-5}$).

В работе [1] приведены значения растворимости Na в NaCl, равные 2,42 мол.% при t = 816 °С и 4,06 мол.% при t = 864 °С. По этим данным рассчитана температурная зависимость растворимости (N, в мол. долях) и ее значение при T = 1173 К и для переохлажденного расплава при T = 883 К:

$$\lg N = 3{,}817 - 5920/T = -2{,}887,$$
$$N_{1173\ К} = 0{,}059, \qquad N_{883\ К} = 0{,}0013. \tag{4}$$

Также в работе [1] дано уравнение для расчета коэффициента активности натрия, растворенного в расплаве Na—NaCl:

$$\lg\gamma = (-0{,}823 + 2899/T)/[1 + 6{,}06(N_{Na}/(1 - N_{Na})]. \tag{5}$$

Максимальные значения коэффициентов активности натрия в расплаве NaCl рассчитаны при N_{Na} = 0: γ = 44 при T =1173 К и γ = 288 при T = 883 К.

В табл. 4 систематизированы результаты расчета активности натрия в расплаве NaCl (a_{Na}) в зависимости от температуры и концентрации растворенного натрия.

При T = 1173 К и мольной доле натрия 0,059 его активность близка к 1. Она лишь немного уменьшается при снижении содержания Na до 0,0406. При N = 0,0021 коэффициент активности натрия приближается к максимальному значению. Дальнейшее снижение концентрации растворенного натрия приводит к быстрому уменьшению его активности.

В переохлажденном NaCl при T = 883 К коэффициент активности натрия близок к максимальному значению уже в насыщенном растворе, что проявляется в прямо пропорциональной зависимости активности натрия от его мольной доли в расплаве Na—NaCl. В используемом электролите при мольной доле NaCl, равной 0,37, все приведенные значения активности уменьшаются в 0,37 раз.

Одновременно они возрастают из-за большей величины ионных моментов катионов Ca^{2+} и Ba^{2+} по сравнению с катионом Na^+.

Микрофотографии порошков титана до ультразвукового измельчения, полученных из объема электролита и из прианодного слоя, приведены на рис. 6. Видно, что мелкодисперсные зерна металлического титана находятся в виде линейных и объемных сростков, которые измельчаются при ультразвуковом воздействии. В прианодном слое кристаллы титана мельче, а сростки крупнее.

Все анализы в настоящей работе выполнены в сертифицированных лабораториях организаций, работающих с титаном и его порошками, что свидетельствует об их объективности.

Таблица 4. **Результаты расчета активности натрия в расплаве NaCl**

Table 4. Calculation data for sodium activity in NaCl melt

T, К	N, мол.доля	$\lg N$	$\lg\gamma_{Na}$	γ_{Na}	$\lg a_{Na}$	a_{Na}
1173	0,059	–1,23	1,194	15,6	–0,04	0,92
1173	0,0406	–1,39	1,31	20,4	–0,08	0,83
1173	0,0021	–2,68	1,627	42,4	–1,053	0,084
1173	0,0005	–3,30	1,643	44,0	–1,657	0,022
883	0,0013	–2,90	2,44	275,0	–0,46	0,347
883	0,0005	–3,30	2,459	287,9	–0,84	0,144
883	0,0001	–4,00	2,458	287,4	–1,54	0,029

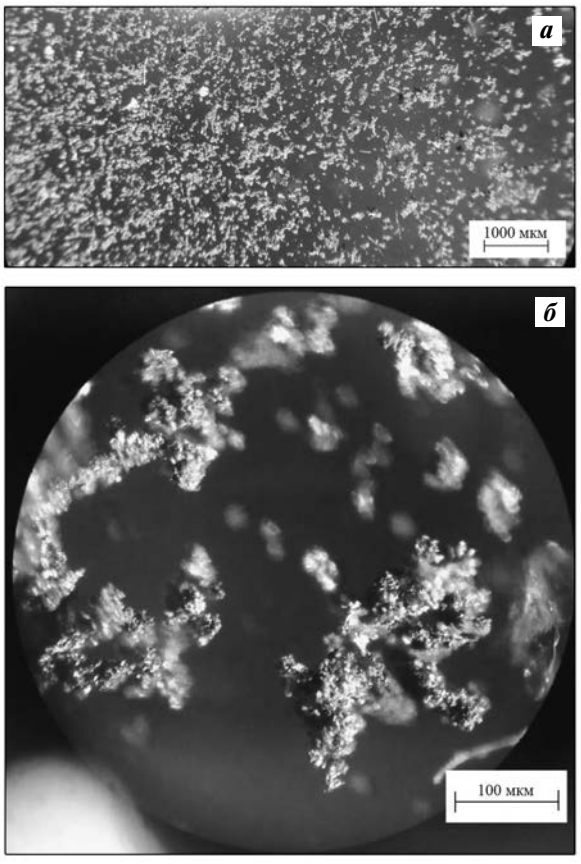

Рис. 6. Микрофотографии титанового порошка из объема электролита (***а***) и из прианодного слоя (***б***)

Fig. 6. Micrographs of titanium powder from electrolyte volume (***а***) and from anode layer (***б***)

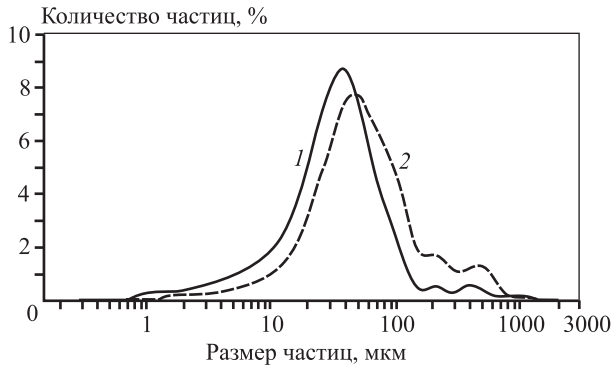

Рис. 7. Гранулометрический анализ титанового порошка

1 – после ультразвукового измельчения
2 – до ультразвукового измельчения

Fig. 7. Grain size analysis of titanium powder

1 – after ultrasonic milling; ***2*** – before ultrasonic milling

Согласно гранулометрическому анализу (рис. 7) (ИВТЭ УрО РАН, г. Екатеринбург), 95 % полученного порошка титана находится в объеме расплава в виде сростков, легко измельчаемых на отдельные кристаллы. Более 80 % этих кристаллов относятся к диапазону 10—100 мкм со средним размером 36 мкм, что соответствует требованиям к крупности порошков для аддитивных технологий.

Рентгенофазовый анализ (рис. 8) (кафедра термообработки и физики металлов УрФУ) показал, что полученный порошок является практически чистым α-титаном (93,06 %) с газонасыщенным кислородом α-титаном (5,45 %), который является пограничным слоем, содержащим фазы, близкие к Ti_2O (0,91 %) и TiO (0,59 %). Расчет показывает, что в указанных количествах этих фаз находится 0,278 % кислорода.

Выполненный дополнительный анализ на суммарное содержание кислорода (ИВТЭ УрО РАН) показал (рис. 9, *а*), что значительная часть кисло-

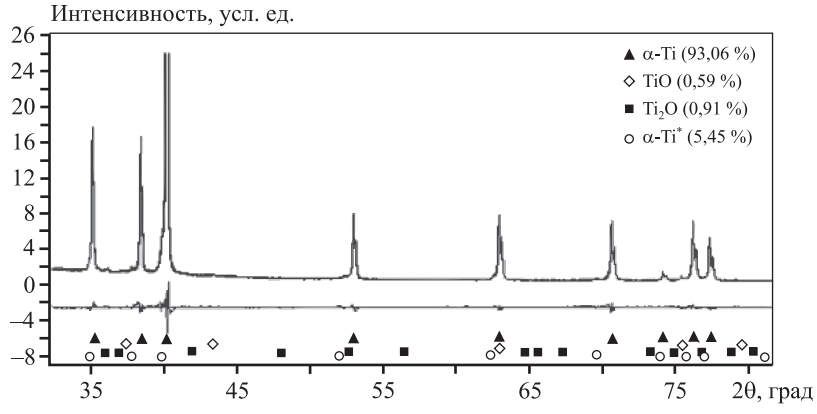

Рис. 8. Рентгенофазовый анализ титанового порошка

Fig. 8. *X*-ray phase analysis of titanium powder

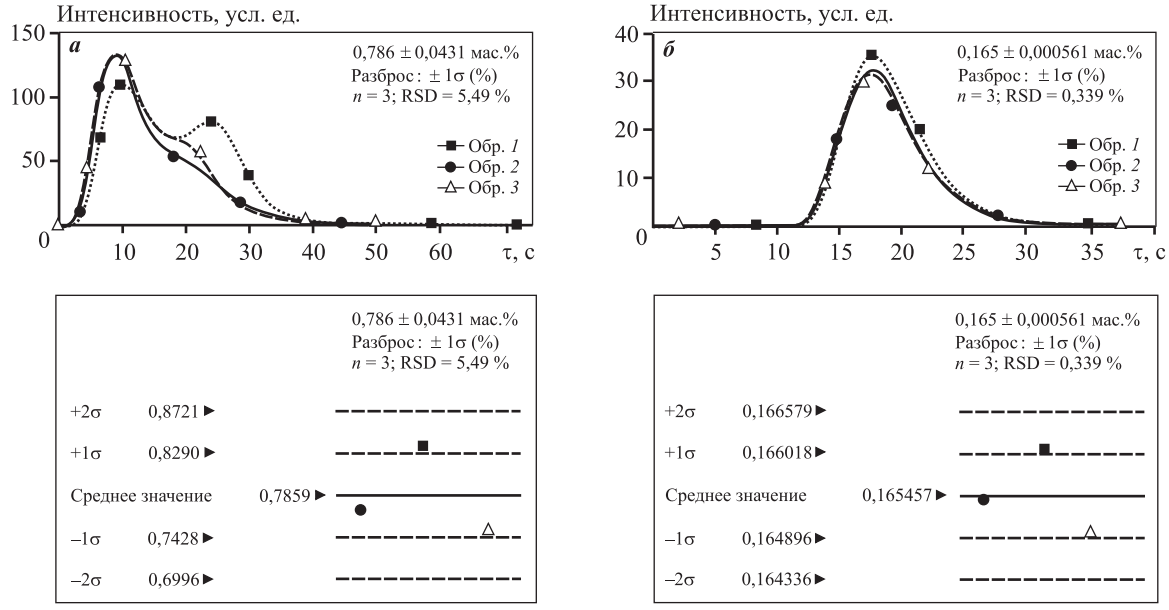

Рис. 9. Содержание кислорода (***а***) и водорода (***б***) в образцах полученного порошка титана
RSD – относительное условное отклонение; *n* – количество образцов

Fig. 9. Oxygen (***а***) and hydrogen (***б***) content in samples of titanium powder obtained
RSD – relative standard deviation; *n* – quantity of samples

Таблица 5. **Расчет содержания кислорода, ат.%, в α-титане, насыщенном кислородом**
Table 5. Calculation of oxygen content, at.%, in oxygenated α-titanium

Область	Пределы содержания кислорода	Среднее значение кислорода	Интервал концентраций кислорода	Содержание кислорода	Содержание кислорода в фазах, прилегающих к металлическому титану
I	0–0,345	0,1725	0,345	0,0595	
II	0,345–0,375	0,3600	0,030	0,0108	0,125
III	0,375–0,500	0,4375	0,125	0,0547	

рода сосредоточена на поверхности и в приграничных зонах титана с указанными оксидами (TiO и Ti_2O). Для оценки содержания кислорода в этих зонах воспользовались диаграммой состояния системы Ti—O (рис. 10).

Для расчетов необходимы содержания кислорода в фазах α, γ и Ti_2O_{1-y}, которые при t = 610 °C равны, ат.%: 0,345, 0,375 и 0,50.

Накопление кислорода происходит в трех областях: *I* — α-TiO_{0+x}, *II* — α + γ, *III* — γ-Ti_2O_{1-y}.

Исходные данные и результаты расчетов приведены в табл. 5.

Содержание кислорода в металлическом титане (в ат.%) делили на 100 и получали атомную долю кислорода (0,00125); умножением ее на атомную массу кислорода (16) определяли массовую долю кислорода (0,02), которую делили на сумму полученной величины с массовой долей титана (0,02 + + 0,985·47,9 = 47,20); 0,02/47,20 = 0,000424, или 0,0424 мас.%.

Содержание кислорода в 93,06 % α-титана составляет, мас.%:

$$0{,}786 - 0{,}278 - 0{,}0424 = 0{,}46\ \%, \qquad (6)$$

где 0,786 ± 0,0431 мас.% — содержание кислорода по данным анализа; 0,278 мас.% — содержание кислорода в оксидах TiO и Ti_2O, согласно рентгенофазовому анализу; 0,0424 мас.% — содержание кислорода в фазах, прилегающих к указанным оксидам.

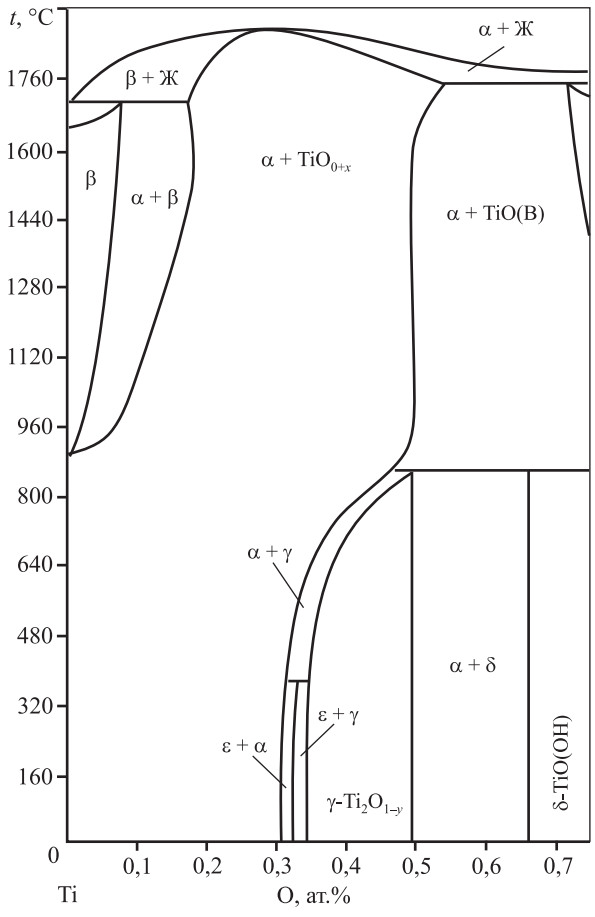

Рис. 10. Диаграмма состояния системы Ti–O [18]

Fig. 10. Ti–O system constitutional diagram [18]

Полученная величина близка к требованиям ТУ 14-22-57-92 «Порошок титановый. Технические условия» (≤0,30 %).

Выполненный дополнительный анализ на содержание водорода в полученных порошках (ИВТЭ УрО РАН) показал (рис. 9, *б*), что его содержание составляет 0,165 ± 0,001 %, что гарантированно удовлетворяет требованиям вышеуказанного ТУ (≤ 0,35 %).

Основная металлическая примесь в полученном порошке — железо, содержание которого снижено с 0,25 % (ГОСТ 19807-91) в сплаве ВТ1-0 до 0,035, 0,039 и 0,040 % в трех анализах полученного порошка, что совпадает с требованием указанного выше ТУ. Анализ выполнен на кафедре металлургии цветных металлов УрФУ с помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра Shimadzu EDX-7000 (Япония).

Таким образом, исследуемый процесс обладает достаточно высокой избирательностью даже при высоких (0,5—0,76 А/см^2) анодных плотностях тока. Появление оксидных фаз мы связываем с использованием в составе электролита 47 мол.% $CaCl_2$, который легко гидролизуется и карбонизируется, поэтому от его использования следует отказаться.

Заключение

Главной целью и теоретической значимостью данной работы является научное обоснование возможности реализации развиваемого авторами процесса объемного интенсивного электрохимического способа получения тонкодисперсных порошков титана для 3D-технологий. Уникальность процесса заключается в том, что он реализуется в отсутствие растворенного натрия и хлоридов титана в исходном и конечном электролитах при ступенчатом повышении тока электролиза и потенциометрическом контроле процесса.

Для решения этой задачи предложена и реализована на практике оригинальная методика контроля и управления разрабатываемым процессом по измерениям RedOx-потенциала системы Ti^{3+}/Ti^{2+} в прианодном слое. В результате раскрыты механизмы реализации процесса на начальной, основной и заключительной стадиях электролиза.

Выявлено оперативное взаимное влияние процессов, происходящих на электродах. Изменения во времени механизма анодного процесса, наблюдающиеся на зависимости потенциала анода от времени, практически одновременно отражаются на подобных зависимостях для потенциала катода и величины обратной ЭДС.

Апробирован метод оценки выхода по току по величине средней валентности ионов титана в прианодном слое.

Практическая привлекательность разрабатываемого процесса заключается в том, что он исключает сложные операции по приготовлению, хранению и использованию солей титана, облегчает отмывку порошков от солей и возвращение их для многократного использования.

Согласно гранулометрическому анализу, 76 % порошка находится в диапазоне 10—100 мкм со средним размером 36 мкм, что соответствует требованиям к крупности порошков для аддитивных технологий. После проведения классификации и сфероидизации [19—24] он может использоваться для 3D-печати в качестве исходного материала.

Рентгенофазовый анализ показал, что полученный порошок является практически чистым α-титаном (93,06 %) и газонасыщенным кислородом α-титаном (5,45 %), который является пограничным слоем с фазами, близкими к Ti_2O (0,91 %) и TiO (0,59 %). Согласно расчету, в указанных количествах этих фаз находится 0,278 % кислорода.

Выполненный расчет по диаграмме состояния системы Ti—O показал, что при температуре опыта 610 °C в оксидных слоях, контактирующих с указанными оксидами, находится 0,0424 % кислорода. Подавляющая часть кислорода (0,32 %) приходится на оксидные фазы и примыкающие к ним области. Из суммарных 0,786 ± 0,043 % (согласно дополнительному анализу) только 0,46 % кислорода приходится на 93,06 % α-титана, что близко к требованиям ТУ (≤ 0,30 %). Появление оксидных фаз объясняется использованием в составе электролита 47 мол.% $CaCl_2$, который легко гидролизуется и карбонизируется, поэтому от его использования следует отказаться.

Дополнительные анализы на содержания водорода (0,165 %) и основной металлической примеси — железа (0,035—0,040 %) показали, что они соответствуют требованиям ТУ 14-22-57-92 и свидетельствуют о достаточной избирательности процесса.

Литература/References

1. *Smirnov M.V., Chebykin V.V., Tsiovkina L.A.* The thermodynamic properties of sodium and potassium dissolved in their molten chlorides, bromides, and iodides. *Electrochim. Acta*. 1981. Vol. 26. No. 9. P. 1275—1288. https://doi.org/10.1016/0013-4686(81)85111-0.
2. *Ковалевский Р.А., Чебыкин В.В.* Транспортные характеристики восстановленных форм катионов растворителя в расплавах хлоридов щелочных металлов. *Расплавы*. 1992. No. 3. С. 36—42.
   Kovalevskii R.A., Chebykin V.V. Transport characteristics of reduced forms of solvent cations in melts of alkali metal chlorides. *Rasplavy*. 1992. No. 3. P. 36—42 (In Russ.).
3. *Костылев В.А., Леонтьев Л.И., Лисин В.Л., Петрова С.А., Зайков Ю.П., Чебыкин В.В., Кудяков В.Я., Ивенко В.М., Циовкина Л.А., Филатов Е.С.* Способ получения порошка тугоплавкого металла: Пат. RU2401888C1 (РФ). 2010.
   Kostylev V.A., Leont'ev L.I., Lisin V.L., Petrova S.A., Zaikov Yu.P., Chebykin V.V., Kudyakov V.Ya., Ivenko V.M., Tsiovkina L.A., Filatov E.S. Method for obtaining a refractory metal powder: Pat. RU2401888C1 (RF). 2010 (In Russ.).
4. *Li H., Song Q., Xu Q., Chen Y., Meng J.* Electrochemical synthesis of NbC—Sn composite powder in molten chloride. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*. 2017. Vol. 27. No. 10. P. 2310—2316. https://doi.org/10.1016/S1003-6326(17)60257-7.
5. *Lei X., Xu B., Yang G., Shi T., Liu D., Yang B.* Direct calciothermic reduction of porous calcium titanate to porous titanium. *Mater. Sci. Eng. C*. 2018. Vol. 91. P. 125—134. https://doi.org/10.1016/J.MSEC.2018.05.027.
6. *Вараксин А.В., Лисин В.Л., Костылев В.А.* Влияние параметров электрохимического процесса на гранулометрический состав и морфологию титановых порошков. *Бутлеровские сообщения*. 2014. Т. 37. No. 1. С. 62—67.
   Varaksin A.V., Lisin V.L., Kostylev V.A. The influence of the parameters of the electrochemical process on the particle size distribution composition and the morphology of titanium powders. *Butlerovskie soobshcheniya*. 2014. Vol. 37. No. 1. P. 62—67 (In Russ.).
7. *Вараксин А.В., Лисин В.Л., Костылев В.А.* Получение наноразмерных и ультрадисперсных порошков металлов и их карбидов электрохимическим способом. *Бутлеровские сообщения*. 2014. Т. 37. No. 1. С. 76—83.
   Varaksin A.V., Lisin V.L., Kostylev V.A. Obtaining nanoscale and ultrafine powders of metals and their carbides with an electrochemical method. *Butlerovskie soobshcheniya*. 2014. Vol. 37. No. 1. P. 76—83 (In Russ.).
8. *Yuan B., Okabe T.H.* Niobium powder production by reducing electrochemically dissolved niobium ions in molten salt. *J. Alloys Compd*. 2008. Vol. 454. P. 185—193. https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2006.12.121.
9. *Чернышев А.А., Аписаров А.П., Зайков Ю.П.* Вторичное восстановление тантала в расплавах NaCl—KCl и KCl—$CaCl_2$. *Цвет. металлы*. 2017. No. 11. С. 43—48.
   Chernyshev A.A., Apisarov A.P., Zaikov Yu.P. Secondary reduction of tantalum in NaCl—KCl and KCl—$CaCl_2$ molten salts. *Tsvetnye Metally*. 2017. No. 11. P. 43—48 (In Russ.). https://doi.org/10.17580/tsm.2017.11.08.
10. *Лисин В.Л., Костылев В.А., Леонтьев Л.И.* Технология получения наноразмерных и ультрадисперсных металлических порошков различного назначения электрохимическим способом. В сб.: *Физическая химия и технология в металлургии*. Челябинск: Юж.-Урал. книж. изд-во, 2015. С. 218—226.
    Lisin V.L., Kostylev V.A., Leont'ev L.I. Technology for obtaining nanoscale and ultrafine metal powders of various purposes with an electrochemical method. In: *Physical chemistry and technology in metallurgy*. Chelyabinsk:

Yuzhno-Ural'skoe knizhnoe izdatel'stvo, 2015. P. 218—226 (In Russ.).

11. *Лебедев В.А., Бабин А.В., Поляков В.В., Рымкевич Д.А., Бездоля И.Н.* Восстановление титана из его тетрахлорида кальцием, растворенным в расплаве $CaCl_2$. *Титан.* 2017. No. 1. С. 4—9.
Lebedev V.A., Babin A.V., Polyakov V.V., Rymkevich D.A., Bezdolya I.N. Reduction of titanium from its tetrachloride calcium dissolved in the melt of the $CaCl_2$. *Titan*. 2017. No. 1. P. 4—9 (In Russ.).
12. *Polyakov V.V., Babin A.V., Lebedev. V.A.* Volumetric reduction of $FeCl_2$—$CaCl_2$ melt with calcium dissolved in calcium chloride. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2019. Vol. 60. No. 4. P. 408—412. DOI: 10.3103/S1067821219040114.
13. *Смирнов М.В.* Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М.: Наука, 1973.
Smirnov M.V. Electrode potentials in molten chlorides. Moscow: Nauka, 1973 (In Russ.).
14. *Храмов А.П., Чернышев А.А., Исаков А.В., Зайков Ю.П.* Вторичное восстановление тугоплавкого металла у гладкого катода при электролизе солевого расплава. 1. Вывод базовых уравнений для модели процесса. *Электрохимия*. 2020. Т. 56. No. 9. С. 771—781.
Khramov A.P., Chernyshev A.A., Isakov A.V., Zaikov Yu.P. Secondary reduction of a refractory metal near a smooth cathode during electrolysis of molten salt. 1. Derivation of basic equations for the process model. *Elektrokhimiya*. 2020. Vol. 56. No. 9. P. 771—781 (In Russ.). DOI: 10.31857/S0424857020090054.
15. *Oishi T., Kawamura H., Ito Y.* Formation and size control of titanium particles by cathode discharge electrolysis of molten chloride. *J. Appl. Electrochem.* 2002. Vol. 32. P. 819—824.
16. *Лебедев В.А., Поляков В.В.* Способ получения микроструктурных порошков титана: Пат. RU2731950C2 (РФ). 2020.
Lebedev V.A., Polyakov V.V. The method of obtaining microstructural titanium powders: Pat. RU2731950C2 (RF). 2020 (In Russ.).
17. *Лебедев В.А.* Взаимосвязь стандартных и условных стандартных потенциалов в расплавленных галогенидах. *Докл. Акад. наук СССР.* 1993. Т. 330. No. 5. С. 586—589.
Lebedev V.A. Relationship of standard and conventional standard potentials in molten halides. *Doklady Akademii nauk SSSR*. 1993. Vol. 330. No. 5. P. 586—589 (In Russ.).
18. *Гасик М.И., Лякишев Н.П.* Теория и технология электрометаллургии ферросплавов: Учеб. для вузов. М.: Интермет Инжиниринг, 1999.
Gasik M.I., Lyakishev N.P. Theory and technology of electrometallurgy of ferroalloys. Moscow: Intermet Inzhiniring, 1999 (In Russ.).
19. *Boulos M.* Plasma power can make better powders. *Metal. Powder Report.* 2004. Vol. 59. No. 5. P. 16—21. DOI: 10.1016/S0026-0657(04)00153-5.
20. *Sun P., Fang Z., Zhang Y., Xia Y.* Review of the methods for production of spherical Ti and Ti alloy powder. *J. Miner. Met. Mater. Soc*. 2017. Vol. 69. No. 10. P. 1853—1860. DOI: 10.1007/s11837-017-2513-5.
21. *Heidloff A.J., Rieken J.R., Anderson I.E., Byrd D., Sears J., Glynn M., Ward R.M.* Advanced gas atomization processing for Ti and Ti alloy powder manufacturing. *J. Miner. Met. Mater. Soc*. 2010. Vol. 62. No. 5. P. 35—41.
22. *Larouche F., Balmayer M., Trudeau-Lalonde F.* Plasma atomization metal powder manufacturing processes and systems therefore: Pat. WO2017011900 A1 (WIPO). 2017. https://patents.google.com/patent/WO2017011900A1/en?oq=WO2017011900+A1.
23. *Dion C.A.D., Kreklewetz W., Carabin P.* Plasma apparatus for the production of high quality spherical powders at high capacity: Pat. WO2016191854 A1. (WIPO). 2016. https://patents.google.com/patent/US20180169763A1/en?oq=WO2016191854+A1
24. *Sun P., Fang Z., Xia Y., Zhang Y., Zhou C.* A novel method for production of spherical Ti—6Al—4V powder for additive manufacturing. *Powder Technol.* 2016. Vol. 301. P. 331—335. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.06.022.