

УДК 541.135.3 : 669.295

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-4-14

Электродные процессы при получении микродисперсного порошка титана объемным электролитическим восстановлением его ионов натрием, растворенным в расплаве $\text{BaCl}_2\text{--CaCl}_2\text{--NaCl}$, в отсутствие галогенидов титана в исходном расплаве

© 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 01.03.2022 г., доработана 17.06.2022 г., подписана в печать 21.06.2022 г.

Аннотация: Работа посвящена детальному изучению катодных процессов, их влиянию на анодный процесс и показатели электролиза. Измерена поляризация стального катода в расплаве $\text{CaCl}_2\text{--BaCl}_2\text{--NaCl}$ при температуре $t = 610^\circ\text{C}$. На поляризационной кривой отчетливо выделяются потенциалы ($E_{\text{нас}} = -2,97\text{ В}$) и плотности тока ($i_k = 0,04\text{ А/см}^2$, $\lg i_k = -1,4$) образования насыщенного раствора натрия в электролите и появления металлического натрия на катоде ($E_{\text{Na}} = -3,22\text{ В}$, $i_{\text{Na}} = 0,12\text{ А/см}^2$, $\lg i_{\text{Na}} = -0,92$). По величине $E_{\text{нас}}$ рассчитана концентрация натрия в электролите при $t = 610^\circ\text{C}$ ($1,3 \cdot 10^{-4}$ мол. дол.). Величины $E_{\text{нас}}$, E_{Na} и их разность ($\Delta E = 0,25\text{ В}$) подтверждены при длительном электролизе. Эти фундаментальные характеристики являются основой для контроля и управления процессом. При длительном электролизе на кривой в координатах $E\text{ (В)} - \lg Q\text{ (А·мин)}$ выявлены 3 близких к прямолинейным участка: разряд ионов натрия из пересыщенных растворов при E отрицательнее $E_{\text{нас}}$ (от E_{Na} до $E_{\text{нас}}$), из смеси пересыщенных и насыщенных растворов (при постоянном E , равном $E_{\text{нас}}$), из разбавленных растворов (при E положительнее $E_{\text{нас}}$). Коэффициенты активности натрия в пересыщенных растворах близки к 1, что обеспечивает их повышенную восстановительную способность. Максимальные степени пересыщения (>100) создаются при образовании и распаде на катоде зародышей металлического натрия, которые достаточны для того, чтобы интенсифицировать и продлить электролиз, понизить нижний предел температур его реализации с 600 до 350°C . Образование металлического титана в прианодном слое объяснено диспропорционированием ионов Ti^{2+} , поступающих в прианодный электролит от поверхности анода и из прикатодного расплава.

Ключевые слова: электролитическое объемное восстановление титана, аддитивные технологии, гранулометрия, потенциалы и плотности тока образования на катоде насыщенных растворов и металлического натрия, параметры зарождения и распада зародышей натрия, необходимые степени пересыщения для их появления на катоде.

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. – учебный мастер, аспирант кафедры металлургии цветных металлов УрФУ. E-mail: aheon@mail.ru.

Для цитирования: Лебедев В.А., Поляков В.В. Электродные процессы при получении микродисперсного порошка титана объемным электролитическим восстановлением его ионов натрием, растворенным в расплаве $\text{BaCl}_2\text{--CaCl}_2\text{--NaCl}$, в отсутствие галогенидов титана в исходном расплаве. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2022. Т. 16. № 4. С. 4–14. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-4-14.

Electrode processes in the production of microdispersed titanium powder by volumetric electrolytic reduction of its ions with sodium dissolved in the $\text{BaCl}_2\text{--CaCl}_2\text{--NaCl}$ melt in the absence of titanium halides in the initial melt

V.A. Lebedev, V.V. Polyakov

Ural Federal University n.a. the first President of Russia B.N. Eltsin, Ekaterinburg, Russia

Received 01.03.2022, revised 17.06.2022, accepted for publication 21.06.2022

Abstract: The paper is devoted to a detailed study of cathodic processes, their influence on the anode process, and electrolysis performance. The polarization of a steel cathode in a $\text{CaCl}_2\text{--BaCl}_2\text{--NaCl}$ melt at $t = 610^\circ\text{C}$ was measured. The polarization curve

clearly shows the potentials and current densities of the formation of a saturated sodium solution in the electrolyte ($E_{\text{sat}} = -2.97$ V, $i_c = 0.04$ A/cm², $\lg i_c = -1.4$), and the occurrence of sodium metal on the cathode ($E_{\text{Na}} = -3.22$ V, $i_{\text{Na}} = 0.12$ A/cm², $\lg i_{\text{Na}} = -0.92$). The value of E_{sat} was used to calculate the concentration of sodium in the electrolyte at $t = 610$ °C ($1.3 \cdot 10^{-4}$ mol. fr.). The values of E_{sat} , E_{Na} , and their difference ($\Delta E = 0.25$ B) were confirmed by long-term electrolysis. These fundamental characteristics are the basis for process control and management. During long-term electrolysis, on the curve in the coordinates E (V) – $\lg Q$ (A · min), 3 regions close to rectilinear ones were revealed: the discharge of sodium ions from supersaturated solutions at E more negative than E_{sat} (from E_{Na} to E_{sat}), from mixtures of supersaturated and saturated solutions (at a constant E equal to E_{sat}), from diluted solutions (with E more positive than E_{sat}). The activity coefficients of sodium in supersaturated solutions are close to 1, which ensures their increased reducing ability. Maximum degrees of supersaturation (>100) are created at formation and decomposition on the cathode of metallic sodium nuclei, which are sufficient to intensify and prolong electrolysis, to lower the lower temperature limit of its realization from 600 to 350 °C. The formation of metallic titanium in the near-anode layer is explained by the disproportionation of Ti^{2+} ions entering the near-anode electrolyte from the anode surface and from the near-cathode melt.

Keywords: electrolytic bulk reduction of titanium, additive technologies, granulometry, potentials and current densities of formation of saturated solutions and metallic sodium on the cathode, nucleation and decay parameters of sodium nuclei, required degrees of supersaturation for their appearance on the cathode.

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

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

For citation: Lebedev V.A., Polyakov V.V. Electrode processes in the production of microdispersed titanium powder by volumetric electrolytic reduction of its ions with sodium dissolved in the BaCl_2 – CaCl_2 – NaCl melt in the absence of titanium halides in the initial melt. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2022. Vol. 16. No. 4. P. 4–14 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-4-14.

Введение

Постоянный рост производства и применения титановых сплавов обусловлен их уникальными свойствами — такими, как коррозионная стойкость, малый удельный вес, механическая прочность при высоких температурах, биосовместимость. Сплавы на основе титана широко используются в авиа- и космостроении, ракетостроении, автомобилестроении, судостроении, медицине [1–3], химической промышленности.

Теоретические основы процесса объемного электролитического приготовления микроструктурных порошков металлов для современной техники разработаны под руководством проф. М.В. Смирнова [4], показавшего высокую реакционную активность [5] и скорость [6] данного процесса.

Целью данной работы являлось научное обоснование возможности реализации развиваемого авторами процесса объемного интенсивного электрохимического способа получения микродисперсных порошков титана для 3D-технологий и порошковой металлургии [7, 8]. Уникальность процесса заключается в том, что он осуществляется при отсутствии растворенного натрия и хлоридов титана в исходном и конечном электролитах (в отличие от работы [9]) при ступенчатом повы-

шении тока электролиза и потенциометрическом контроле процесса [10].

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

Показано, что в первые 12 мин электролиза в прианодном слое увеличивается 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 электролиза, по мере накопления порошка титана в объеме электролита, в прианодном слое начинает ускоренно возрастать концентрация ионов Ti^{2+} по реакции $2\text{Ti}^{3+} + \text{Ti} = 3\text{Ti}^{2+}$. Одновременно снижается доля натрия, расходуемого на восстановление ионов Ti^{3+} до Ti^{2+} . Это способствует повышению выхода по току и стабилизации на 30 мин потенциала катода при $E_k = -2,963 \pm 0,01$ В. После 50-й мин электролиза начинает уменьшаться реакционная активность солевого расплава, связанная с малой растворимостью в нем натрия. Потенциал катода резко

снижается в сторону положительных значений. Стабильно растет концентрация ионов Ti^{3+} в прианодном слое до выравнивания ее на 85-й мин с концентрацией ионов Ti^{2+} . Это резко увеличивает затраты тока на перезаряд ионов и приводит к необходимости прекратить электролиз после кратковременного (на 40 с) включения тока 12 А. Через 10 с, судя по изменению потенциала катода, практически весь натрий, растворенный в электролите, израсходован на восстановление ионов титана. Через 6 мин потенциалы электродов вернулись к первоначальному значению потенциала анода, свидетельствуя о возвращении системы к исходному состоянию с отсутствием солей титана и растворенного натрия. Более 95 % порошка получено в объеме электролита. Выход по току составил 84,0 % и оказался близким к рассчитанному по средней валентности ионов титана в прианодном слое и убыли массы анода (87,0 %).

Настоящая работа посвящена детальному анализу механизма катодного процесса, его влиянию на анодный процесс и результаты электролиза.

Методика проведения эксперимента

Опыты проводили при $t = 610\text{ }^{\circ}\text{C}$ в расплаве эвтектического состава, мол. дол.: $BaCl_2$ — 0,16; $CaCl_2$ — 0,47; $NaCl$ — 0,37, с $t_{пл} = 452 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Близкие по составу легкоплавкие электролиты используются в промышленности для получения натрия с высокими выходами по току. Электролит готовили из предварительно обезвоженных солей по методике [11]. В исходный электролит соли титана и металлический натрий не добавляли.

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 $14,4\text{ см}^2$, катода — 100 см^2 . Для полной просушки электролита ячейку нагревали под вакуумом до $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, после чего запускали аргон, очищенный пропусканием его через титановую стружку, нагретую до $820\text{ }^{\circ}\text{C}$.

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

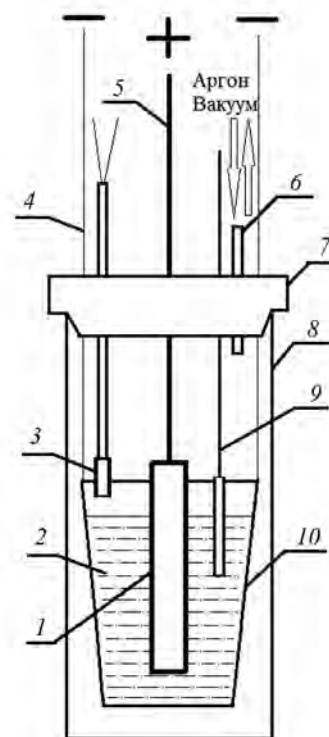


Рис. 1. Устройство электролитической ячейки

1 — титановая пластина (BT1-0); 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. Design of an electrolytic cell

1 — titanium plate (VT1-0); 2 — electrolyte; 3 — chromel-alumel thermocouple in BeO sheath; 4 — crucible steel suspension (cathode); 5 — titanium rod (current conductor); 6 — branch pipe for evacuating air and supplying argon; 7 — vacuum rubber stopper; 8 — quartz cell; 9 — reference electrode in BeO sheath; 10 — steel crucible

LabVIEW 10. Продолжительность импульса тока составляла 10 с, далее происходило 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 $KCl-NaCl + 10\text{ мас. \% } PbCl_2$.

$$E, \text{ В} = -1,79 + 0,42 \cdot 10^{-3} T, \quad E_{883 \text{ К}} = -1,42 \text{ В.} \quad (1)$$

Результаты пересчитывали на хлорный электрод.

Результаты и их обсуждение

Результаты изучения поляризации катода приведены на рис. 2 в координатах $E_k - \lg i_k$.

При токе $I_k = 4$ А (катодная плотность тока $i_k = 0,04$ А/см², $\lg 0,04 = -0,92$) достигается насыщение натрием прикатодного электролита при $E_{\text{нас}} = -2,97$ В.

При $I_k = 12$ А ($i_k = 0,12$ А/см², $\lg 0,12 = -1,4$) потенциал катода $-3,22$ В близок к условному стандартному потенциалу выделения натрия $-3,32$ В, но не достигает его на $0,10$ В. Потенциал выделения натрия (E^*) рассчитывали по методике [12], используя значения стандартного потенциала системы Na^+/Na в NaCl [4]:

$$\begin{aligned} E^0 &= -3,903 + 0,60 \cdot 10^{-3} T, \\ E^0_{883 \text{ К}} &= -3,373 \text{ В}, \end{aligned} \quad (2)$$

а также молярные доли и ионные моменты катионов, нм⁻¹: $\text{Na}^+ - 10,2$, $\text{Ca}^{2+} - 19,23$ и $\text{Ba}^{2+} - 14,5$ в используемом электролите:

$$\begin{aligned} E^* &= -3,829 + 0,58 \cdot 10^{-3} T, \\ E^*_{883 \text{ К}} &= -3,32 \text{ В}, \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} E^* - E^0 &= 0,074 - 0,02 \cdot 10^{-3} T, \\ \Delta E_{883 \text{ К}} &= 0,0563 \text{ В}. \end{aligned} \quad (4)$$

Разделив приведенные в уравнении (4) величины на значение предлогарифмического коэффициента ($2,3RT/F = 2,3 \cdot 8,314 \cdot 883/96485 = 0,175$, где R — универсальная газовая постоянная, F — постоянная Фарадея, T — температура, К), получены уравнение для расчета величины коэффициента активности ионов натрия в солевом расплаве (γ) и его значение при $T = 883$ К:

$$\begin{aligned} \lg \gamma &= 0,423 - 0,114 \cdot 10^{-3} T, \\ \lg \gamma &= 0,322, \quad \gamma_{883 \text{ К}} = 2,1. \end{aligned} \quad (5)$$

Активность натрия в используемом расплаве ($0,37 \cdot 2,1 = 0,78$) близка к 1, а значит, и к активности переохлажденного NaCl .

Информация о последовательности прохождения и тенденциях развития электродных процессов получена при измерении изменения потенциалов электродов во времени после отключения тока электролиза.

Для катодного процесса (рис. 3) при $I = 2, 4$ и 6 А наблюдаются относительно стабильные (в

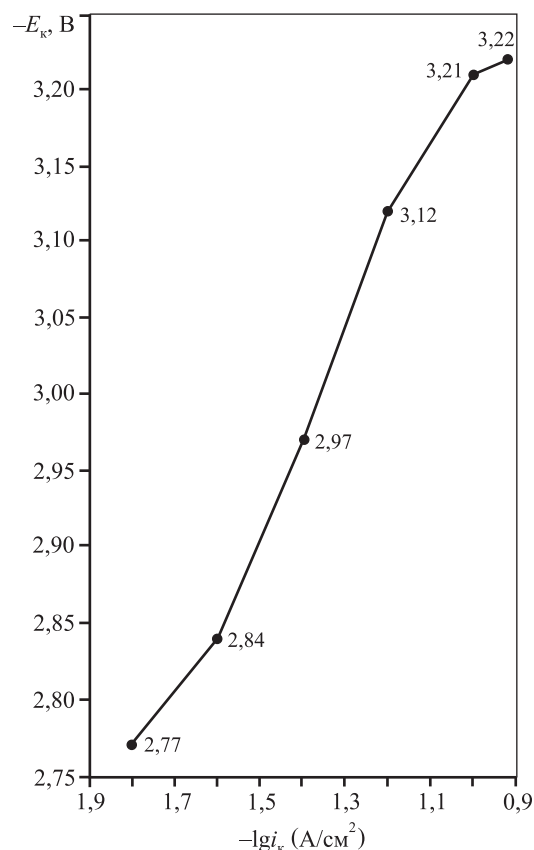


Рис. 2. Результаты изучения поляризации катода

Fig. 2. Results of the cathode polarization study

течение 20 с) значения потенциалов катодов. При этом на них происходят два процесса: спад концентрационной поляризации, смещающий потенциал катода в сторону положительных значений, и поступление натрия, растворенного в соли, из объема электролита к поверхности катода, сдвигающее его потенциал в противоположную сторону. Для первого и второго периодов электролиза током 2 А превалирует первый процесс. После электролиза токами 4 и 6 А скорости процессов выравниваются, потенциал катода стабилизируется при $-2,97$ В. С такого же значения начинается смещение потенциала катода в сторону положительных значений после отключения тока 8 А.

Исследования, выполненные разными методами, дают основание считать, что потенциал катода $-2,97 \pm 0,01$ В является фундаментальной характеристикой, отвечающей насыщенному раствору натрия в используемом электролите при $t = 610$ °С ($E_{\text{нас}}$). Активность натрия в насыщенном растворе ($a_{\text{нас}}$) рассчитывали из предположения, что изменение потенциала катода от $-3,22$ до

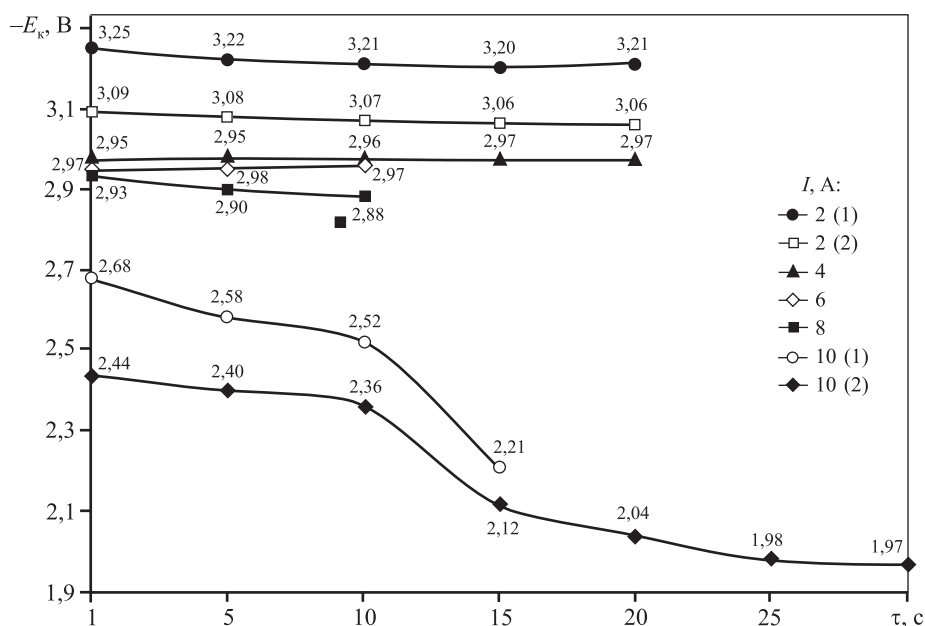


Рис. 3. Изменение во времени потенциала катода после отключения тока электролиза

Fig. 3. Change in time of the cathode potential after the electrolysis current is switched off

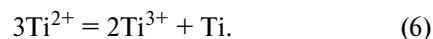
–2,97 В (т.е. на 0,25 В) связано с изменением активности растворенного натрия. Подставив соответствующие значения для используемого электролита, получаем $\lg a_{\text{нас}} = -0,25/0,175 = -1,486$, $a_{\text{нас}} = 0,0373$. Разделив эту величину на коэффициент активности натрия (288), получаем концентрацию натрия в насыщенном растворе ($1,3 \cdot 10^{-4}$ мол. дол.).

Начиная с $I = 8$ А наблюдается более резкое смещение потенциалов катода в сторону положительных значений (см. рис. 3), нарастающее при $I = 10$ А. После первого отключения тока 10 А (см. рис. 5, пер. б) потенциал –2,68 В отвечал концентрации растворенного натрия $5 \cdot 10^{-3}$ мол. дол., которой хватило, чтобы через 5 с снизить концентрацию ионов Ti^{2+} до $2,5 \cdot 10^{-7}$ мол. дол. ($E_{\text{к}} = -2,58$ В), а через 10 с — до $6 \cdot 10^{-6}$ мол. дол. ($E_{\text{к}} = -2,52$ В). После второго отключения тока 10 А концентрация натрия уменьшается до $1 \cdot 10^{-5}$ мол. дол. ($E_{\text{к}} = -2,44$ В). Через 5 с концентрация ионов Ti^{2+} снижена до $2 \cdot 10^{-5}$ мол. дол. ($E_{\text{к}} = -2,48$ В), через 10 с — до $1 \cdot 10^{-5}$ мол. дол. ($E_{\text{к}} = -2,36$ В). При дальнейшем уменьшении потенциала катода рассматриваемая система переходит в область сосуществования ионов Ti^{2+} и Ti^{3+} . Установившемуся потенциалу –1,97 В отвечает отношение концентраций ионов $\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}^{3+}$, равное 100. Вид кривых изменения потенциала катода со временем, наблюдающийся при отключении тока 10 А, аналогичен и при меньших токах электролиза. Всегда следует дожидаться

перехода системы в область сосуществования ионов Ti^{2+} и Ti^{3+} , чтобы исключить наличие щелочного металла и заметных количеств ионов титана в конечном электролите.

Изменение во времени потенциалов анода после отключения тока электролиза показано на рис. 4.

При отключении токов 2, 4 и 6 А потенциалы анодов закономерно смещаются в сторону отрицательных значений под воздействием более богатого ионами Ti^{2+} расплава в прикатодном пространстве. Для $I = 8$ А RedOx-потенциал не превышает –1,75 В, что отвечает 5-кратному превышению доли ионов Ti^{2+} . При отключении тока 10 А кратковременно, через 5–10 с, достигаются максимальные значения потенциала (–1,835 В, –1,831 В), отвечающие отношению ионов $\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}^{3+} = 20/17$. Через $\tau = 5$ с они снижаются до –1,8 В, отношение ионов $\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}^{3+} = 10$. Наличие двух потоков ионов Ti^{2+} со стороны катода и поверхности анода приводит не к ожидаемому увеличению, а к быстрому уменьшению концентрации ионов Ti^{2+} за счет реализации реакции диспропорционирования:



С развитием этой реакции мы связываем образование мелкодисперсных зерен металлического титана, находящихся в виде линейных и объемных сростков в прианодном электролите. Это обус-

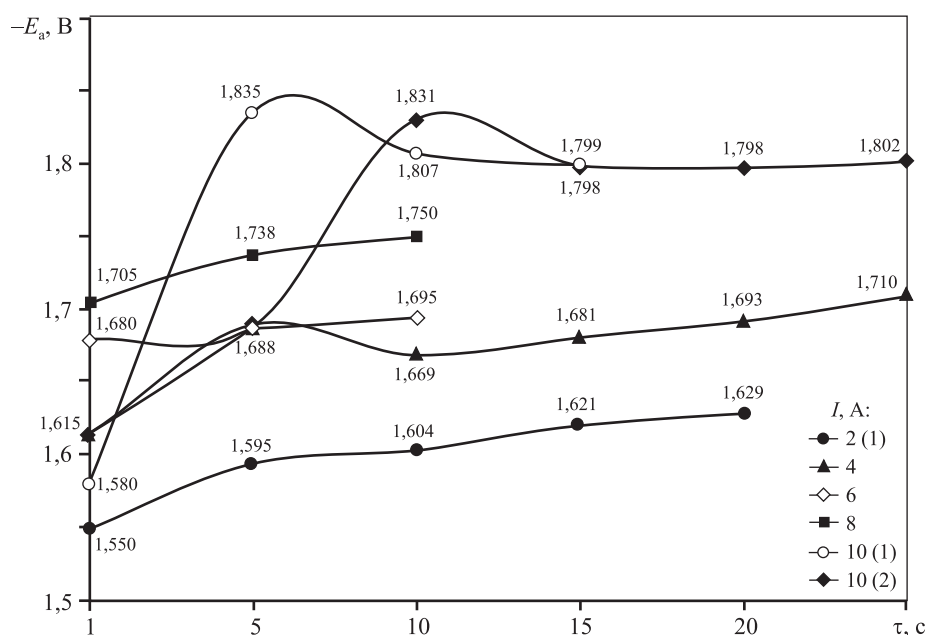


Рис. 4. Изменение потенциала анода во времени после отключения тока электролиза

Fig. 4. Change of the anode potential in time after the electrolysis current is switched off

ловлено прохождением реакции на расстоянии от анода меньшем, чем толщина диффузионного слоя [13, 14].

Длительный электролиз вели при ступенчатом повышении тока. На рис. 5 приведены рабочее напряжение, потенциалы катода и анода, обратная ЭДС, величины тока и продолжительность электролиза в каждом из 7 периодов.

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

слое и изменением RedOx-потенциала 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 [4]. 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. 1.

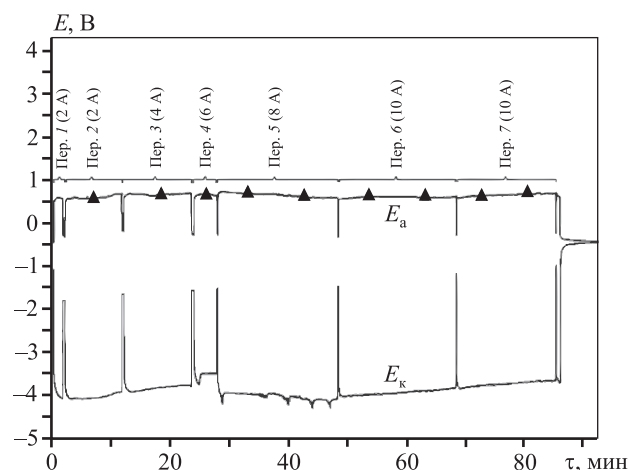


Рис. 5. Схема реализации длительного электролиза

Fig. 5. Scheme of implementation of long-term electrolysis

Таблица 1. Результаты расчета величин условных стандартных потенциалов систем Ti^{2+}/Ti , Ti^{3+}/Ti , Ti^{3+}/Ti^{2+} в используемом электролите

Table 1. Results of calculating the values of conditional standard potentials of the systems Ti^{2+}/Ti , Ti^{3+}/Ti , Ti^{3+}/Ti^{2+} in the 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	

По исходным (до электролиза) потенциалам катода ($-2,48$ В) и анода ($-1,87$ В), рассчитаны концентрации соответствующих ионов в приэлектродных слоях. Для катода они равны, мол. дол.: $Ti^{2+} = 5,2 \cdot 10^{-7}$, $Ti^{3+} = 4,8 \cdot 10^{-12}$. Отношение концентраций Ti^{3+}/Ti^{2+} составляет $\sim 1 \cdot 10^{-5}$. Для анода это отношение равно $3,7 \cdot 10^{-2}$, а средняя валентность — $2,04$.

Приведенные значения условных стандартных потенциалов позволили описать происходящие на электродах процессы при электролизе.

Реакционная активность натрия, растворенного в электролите, закономерно снижается с ростом пропущенного электричества, а значит, и количества порошка титана, накапливающегося в солевом расплаве (рис. 6).

Не случайно продолжительность наших экспериментов и авторов работы [15] была приблизительно одинакова и составляла ~ 2 ч, что связано с необходимостью ограничивать накопление порошка титана в электролите. Авторы [15] отмечали, что при накоплении в электролите 8—10 % титана повышение тока не приводит к увеличению количества нарабатываемого металла, а при 20 % Ti зафиксировано падение рабочего напряжения до 0 при коротком замыкании анода на дно тигля. Это может быть связано с появлением заметной электронной проводимости в таких расплавах.

На зависимости потенциала катода от логарифма пропущенного электричества (см. рис. 6) наблюдаются три близких к прямолинейным участка.

Уравнение прямой на участке от $-3,225$ до $-2,951$ В имеет вид

$$E [\text{В}] = -3,32 + 0,185 \lg Q \pm 0,011. \quad (7)$$

Значение $-3,32$ совпадает с величиной условного стандартного потенциала натрия в используемом электролите (3). Величина предлогарифмического коэффициента $0,185$ близка к его значению для одноэлектронного процесса ($2,3 \cdot 8,314 \cdot 883 / 96484 = 0,175$), что свидетельствует о постоянстве и близости к 1 коэффициента активности натрия в пересыщенных растворах. О существовании вышеуказанного участка на поляризационной кривой упоминали авторы работы [5] без пояснения того, с какими процессами он связан. По нашему мнению, это могут быть образование (при пропускании тока) и распад (при его отключении на 10 с) пересыщенных растворов, появление

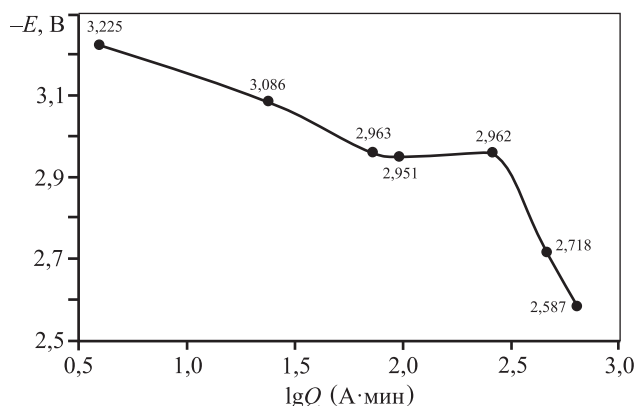


Рис. 6. Зависимость потенциала катода при отключении тока электролиза от количества пропущенного электричества

Fig. 6. The dependence of the cathode potential when the electrolysis current is switched off on the amount of electricity passed

и рост электронной проводимости с накоплением порошкообразного титана в солевом расплаве. Отклонение предлогарифмического коэффициента от $0,175$ можно рассматривать как появление и накопление в электролите ионов с валентностью меньше 1, например Na_2^+ . Наиболее вероятной на рассматриваемом участке кривой $E-\lg Q$ нам представляется первая версия.

Продолжительная область постоянства потенциала при $E_k = -2,97 \pm 0,01$ В, по нашему мнению, связана с сосуществованием в прикатодном слое насыщенных и пересыщенных растворов натрия в электролите. Распад последних позволяет стабилизировать потенциал катода. При потенциалах отрицательнее $-2,97$ В существуют только пересыщенные растворы. При потенциале $-2,951$ В появляется насыщенный раствор, доля которого при дальнейшем пропускании количества электричества увеличивается. При $\lg Q = 2,41$ ($E_k = -2,962$ В), что хорошо согласуется с ранее приведенной величиной $2,97 \pm 0,01$ В, расходуется весь пересыщенный раствор. Реакционная активность натрия уменьшается в сотни раз, что проявляется в резком смещении потенциала катода в сторону положительных значений.

Необходимо отметить, что характерные точки: $E_{\text{нас}} = -2,97$ В (образование насыщенных растворов) и $E_{\text{Na}} = -3,22$ В (появление фазы металлического натрия) — отчетливо проявились при изучении катодной поляризации при нарастающем токе электролиза и длительном электролизе, когда восстановительная способность расплава умень-

шалась с ростом количества пропущенного электричества, а значит, и количества накопленного в электролите порошка титана.

Наиболее эффективным путем для интенсификации и продления электролиза являются зарождение и распад на катоде фазы металлического натрия. Его наблюдали при $I = 6$ и 8 А (см. рис. 5). Увеличенный фрагмент рис. 5 приведен на рис. 7. Пульсирующий характер изменения потенциала катода мы связываем с поляризацией, сопровождающей зарождение и распад фазы жидкого металлического натрия на поверхности стального катода.

При включении тока 6 А ($i_k = 0,06$ А/см² в расчете на всю поверхность катода, граничащую с расплавом) наблюдается типичный для фазовой поляризации всплеск напряжения на $0,25$ В. Время достижения максимума — 34 с, время распада — 16 с, время жизни зародыша — 50 с. Эти параметры существенно отличаются от соответствующих величин при осаждении твердых фаз на твердом катоде, где величина максимального перенапряжения изменяется от 20 — 30 до 70 — 100 мВ, время его достижения — от 10^{-2} до 10^{-4} с при изменении плотности тока от 10^{-3} до 10^{-1} А·см² [16]. Особенностью этих кривых являются медленное достижение максимума и быстрый распад. После распада рассматриваемого зародыша потенциал катода оставался стабильным во времени, а разность между ним и максимальным значением сохраняла величину $0,25$ В.

При включении тока 8 А ($i_k = 0,08$ А/см²) величина максимального перенапряжения ($0,25$ В) сохранилась, время жизни зародыша составило 36 с, время достижения максимального перенапряжения — 27 с, время распада — 9 с. Быстрый и ускоряющийся распад связан с высокой подвижностью образующихся продуктов распада, которые

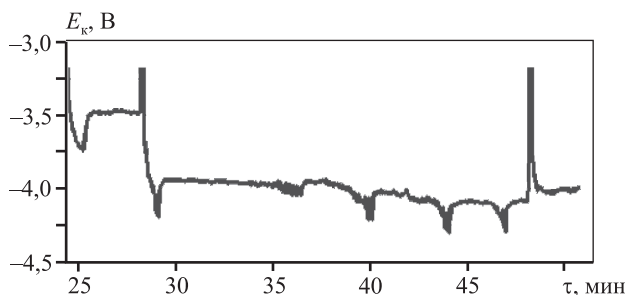


Рис. 7. Увеличенный фрагмент рисунка 5

Fig. 7. Enlarged fragment of Fig. 5

распространяются по всему объему электролита. После распада этого зародыша потенциал катода начал смещаться в сторону отрицательных значений со скоростью $0,10$ — $0,15$ мВ/с из-за поступления растворенного натрия в межэлектродное пространство из объема электролита. Нарастающее пересыщение катодного расплава должно было способствовать образованию следующих зародышей. Действительно, через 7 мин наблюдалась попытка зарождения следующего зародыша, но она не состоялась из-за недостаточной реакционной активности расплава и малой степени пересыщения в прикатодном пространстве. Для появления следующего зародыша пересыщение расплава возросло до 35 мВ (степень пересыщения — $1,6$), для третьего — 70 мВ (степень пересыщения — $2,5$), четвертого — 120 мВ (степень пересыщения — $5,0$). Максимальные степени пересыщения наблюдаются при образовании и распаде зародышей металлического натрия. В этом случае степени пересыщения увеличиваются более чем в 20 раз ($10^{0,25/0,175} \approx 27$).

В результате прохождения стадий распада пересыщенных растворов, зарождения и распада зародышей металлического натрия в объеме электролита накоплена концентрация растворенного натрия, которой хватило для того, чтобы провести электролиз током 10 А в течение 35 мин и вернуть состав электролита к исходному состоянию.

В работе [5] приведены значения растворимости Na в NaCl: при $t = 816$ °С — $2,42$ мол.%, при $t = 864$ °С — $4,06$ мол.%. По этим данным рассчитаны температурная зависимость растворимости Na (N , мол. дол.) и значения N при $T = 1173$ К и для переохлажденного расплава при $T = 883$ К:

$$\lg N = 3,817 - (5920/T), \quad (8)$$

$$N_{1173 \text{ К}} = 0,059, \quad N_{883 \text{ К}} = 0,0013.$$

В той же работе дано уравнение для расчета коэффициента активности натрия (γ), растворенного в расплаве Na—NaCl:

$$\lg \gamma = (-0,823 + 2899/T)/(1 + 6,06(N_{\text{Na}}/(1 - N_{\text{Na}}))). \quad (9)$$

Максимальные значения коэффициентов активности Na в NaCl (γ) рассчитаны при $N_{\text{Na}} = 0$: $\gamma = 44,5$ ($T = 1173$ К) и 288 ($T = 883$ К).

В табл. 2 систематизированы результаты расчета активности натрия (a) в расплаве NaCl в зависимости от температуры и концентрации растворенного натрия (N).

Таблица 2. Результаты расчета активности натрия в расплаве NaCl и необходимой степени пересыщения для получения на катоде металлического натрия

Table 2. The results of calculating the sodium activity in the NaCl melt and the required degree of supersaturation to obtain metallic sodium on the cathode

T, K	N , мол. дол.	$\lg N$	$\lg \gamma$	γ	$\lg a$	a	Необходимая степень пересыщения
1173	0,059	-1,23	1,194	15,6	-0,04	0,92	1,09
1073	0,020	-1,700	1,879	75,7	-0,029	0,935	1,51
973	0,0055	-2,267	2,196	143	-0,123	0,79	1,27
873	0,0011	-2,962	2,498	315	-0,464	0,343	2,9
823	0,00042	-3,376	2,700	501	-0,68	0,211	4,8
773	0,00014	-3,841	2,927	845	-0,924	0,127	8,2
723	0,000043	-4,371	3,187	1540	-1,184	0,065	15
673	0,0000105	-4,979	3,486	3060	-1,49	0,032	31
623	0,0000021	-5,685	3,830	6761	-1,854	0,014	71

При температурах выше 973 К необходимые степени пересыщения незначительны, ниже 873 К они заметно возрастают, но даже при $T = 623$ К (71) они уступают максимальным степеням пересыщения при образовании и распаде зародышей металлического натрия (в 100–123 раза). Это позволяет понизить нижний предел температур реализации процесса с 600 до 350 °С.

Согласно гранулометрическому анализу (рис. 8) (ИВТЭ УрО РАН, г. Екатеринбург) 95 % полученного порошка титана находится в объеме расплава в виде сrostков, легко измельчаемых на отдельные

кристаллы. Более 80 % этих кристаллов находятся в диапазоне 10–100 мкм со средним размером 36 мкм, что соответствует требованиям к крупности порошков для аддитивных технологий.

Заключение

Предварительным изучением поляризации катода выявлены потенциалы и плотности тока насыщения натрием солевого расплава ($E_{\text{нас}} = -2,97$ В, $i = 0,04$ А/см²) и появления на катоде металлического натрия ($E_{\text{Na}} = -3,22$ В, $i_k = 0,12$ А/см²). По величине $E_{\text{нас}}$ рассчитана концентрация натрия в насыщенном растворе при $t = 610$ °С ($1,3 \cdot 10^{-4}$ мол. дол.). Значения $E_{\text{нас}}$, E_{Na} и разности между ними ($\Delta E = 0,25$ В) подтверждены при длительном электролизе и являются основой для контроля и управления процессом.

При длительном электролизе на кривой в координатах E (В) — $\lg Q$ (А·мин) выявлены три близких к прямолинейным участка. В уравнении прямой $E = A + B \lg Q$ на участке от $-3,22$ до $-2,963$ В значение A ($-3,32$ В) совпадает с величиной условного стандартного потенциала натрия в используемом электролите. Величина B (0,185 В) близка к его значению для одноэлектронного процесса (0,175), что свидетельствует о постоянстве и близости к 1 коэффициента активности натрия в пересыщенных растворах. Разряд ионов натрия из пересыщенных растворов осуществляется при E отрицательнее $E_{\text{нас}}$ до E_{Na} . При распаде пересыщенных растворов достигается 5-кратная степень пересыщения элек-

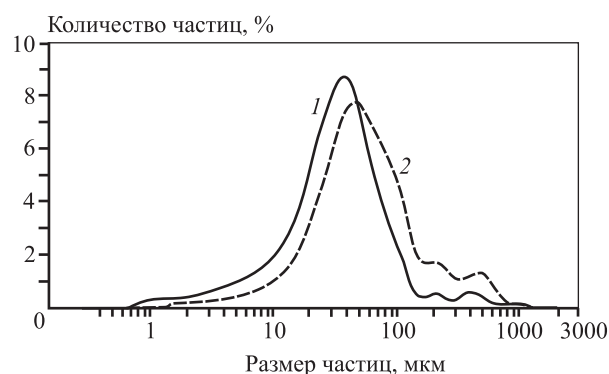


Рис. 8. Гранулометрический анализ титанового порошка

1 — после ультразвукового измельчения
2 — до ультразвукового измельчения

Fig. 8. Particle size distribution analysis of titanium powder

1 — after ultrasonic grinding; 2 — before ultrasonic grinding

тролита по натрию. При образовании и распаде зародышей металлического натрия она увеличивается более чем в 20 раз и становится достаточной, чтобы интенсифицировать и продлить процесс электролиза, снизить нижний предел температуры его реализации с 600 [17] до 350 °С.

Продолжительная область постоянства потенциала при $E_k = -2,97 \pm 0,01$ В связана с сосуществованием в прикатодном слое насыщенного и перенасыщенных растворов натрия в электролите. Распад последних стабилизирует потенциал катода. При $\lg Q = 2,41$ расходится весь пересыщенный раствор, реакционная активность натрия и потенциал катода резко падают, начинается разряд ионов натрия из разбавленных растворов при потенциалах от $E_{\text{нас}}$ до значений, на 0,25–0,35 В более положительных.

Видно, что восстановительная способность расплава уменьшается с ростом количества пропущенного электричества, а значит, и с увеличением количества накопленного в электролите порошка титана.

Образование металлического титана в прианодном пространстве объяснено диспропорционированием ионов Ti^{2+} , поступающих в анодный электролит из прианодного слоя и прикатодного расплава.

Полученный продукт аналогичен порошку [17], и после проведения классификации и сфероидизации методами газовой атомизации [18–24] он может использоваться для 3D-печати в качестве исходного материала.

Литература/References

1. Niinomi M., Nakai M., Hieda J. Development of new metallic alloys for biomedical applications. *Acta Biomater.* 2012. Vol. 11. P. 3888–3903. DOI: 10.1016/j.actbio.2012.06.037.
2. Vaezi M., Yang S. Extrusion-based additive manufacturing of PEEK for biomedical applications. *Virtual Phys. Prototyp.* 2015. Vol. 10. No. 3. P. 123–135. DOI: 10.1080/17452759.2015.1097053.
3. Hiroyasu K., Yoshimasa T., Hideyuki I., Tatsushi K., Takayuki Y. Application of titanium and titanium alloys to fixed dental prostheses. *J. Prosthodontic Res.* 2019. Vol. 565. P. 266–270. DOI: 10.1016/j.jpor.2019.04.011.
4. Смирнов М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М.: Наука, 1973.
Smirnov M.V. Electrode potentials in molten chlorides. Moscow: Nauka, 1973 (In Russ.).
5. Smirnov M.V., Chebykin V.V., Tsioukina 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. DOI: 10.1016/0013-4686(81)85111-0.
6. Ковалевский П.А., Чебыкин В.В. Транспортные характеристики восстановленных форм катионов растворителя в расплавах хлоридов щелочных металлов. *Расплавы.* 1992. No. 3. С. 36–42.
Kovalevskii P.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.).
7. Fang Z.Z., Paramore J.D., Sun P., Ravi Chandran K.S., Zhang Y., Xia Y., Cao F., Koopman M., Free M. Powder metallurgy of titanium — past, present, and future. *Int. Mater. Rev.* 2018. Vol. 63. No. 7. P. 407–459. DOI: 10.1080/09506608.2017.1366003.
8. Dutta B., Froes F.H. Additive manufacturing of titanium alloys. Butterworth-Heinemann, 2016. DOI: 10.1016/B978-0-12-804782-8.00002-1.
9. 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.
10. 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.).
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., Bezdogly 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. 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.).
13. 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. DOI: 10.31857/S0424857020090054.

- Khramov A.P., Chernyshev A.A., Isakov A.V., Zaykov 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. *Russ. J. Electrochem.* 2020. Vol. 56. P. 699–708. DOI: 10.1134/S1023193520090050.
14. *Храмов А.П., Чернышев А.А., Исаков А.В., Зайков Ю.П.* Вторичное восстановление тугоплавкого металла у гладкого катода при электролизе солевого расплава. 2. Расчеты для некоторых гипотетических экспериментов. *Электрохимия.* 2020. Т. 56. No. 9. С. 782–787. DOI: 10.31857/S0424857020090066.
Khramov A.P., Chernyshev A.A., Isakov A.V., Zaykov Yu.P. Secondary reduction of a refractory metal near a smooth cathode during electrolysis of molten salt. 2. Calculations for some hypothetical experiments. *Russ. J. Electrochem.* 2020. Vol. 56. P. 709–714. DOI: 10.1134/S1023193520090062.
15. *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.).
16. *Барабошкин А.Н.* Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. М.: Наука, 1976.
Baraboshkin A.N. Electrocrystallization of metals from molten salts. Moscow: Nauka, 1976 (In Russ.).
17. *Лебедев В.А., Поляков В.В.* Получение тонкодисперсного порошка титана объемным восстановлением его ионов натрием, растворенным в расплаве $\text{BaCl}_2\text{—CaCl}_2\text{—NaCl}$. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2022. No. 1. С. 4–16.
Lebedev V.A., Polyakov V.V. Production of finely dispersed titanium powder by volumetric reduction of its ions with sodium dissolved in the $\text{BaCl}_2\text{—CaCl}_2\text{—NaCl}$ melt. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings).* 2022. Vol. 16. No. 1. P. 4–16 (In Russ.).
18. *Boulos M.* Plasma power can make better powders. *Met. Powder Report.* 2004. Vol. 59. No. 5. P. 16–21. DOI: 10.1016/S0026-0657(04)00153-5.
19. *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.
20. *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. DOI: 10.1007/s11837-010-0075-x.
21. *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?q=WO2017011900+A1>.
22. *Dion C.A.D., Krekewetz 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?q=WO2016191854+A1>.
23. *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. DOI: 10.1016/j.powtec.2016.06.022.
24. *Chen G., Zhao S., Tan P., Wang J., Xiang C., Tang H.* A comparative study of Ti–6Al–4V powders for additive manufacturing by gas atomization, plasma rotating electrode process and plasma atomization. *Powder Technol.* 2018. Vol. 333. P. 38–46. DOI: 10.1016/j.powtec.2018.04.013.