

CHEMIA z. 68

LONGINA PISZCZEK

P. 3345/74

**BADANIA NAD ELEKTROCHEMICZNĄ REDUKCJĄ
DWUTLENKU TYTANU W ELEKTROLITACH STOPIONYCH**

**P O L I T E C H N I K A Ś L Ą S K A
ZESZYT NAUKOWY Nr 411 – GLIWICE 1974**

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

ZESZYTY NAUKOWE

Nr 411

P. 3345/74

LONGINA PISZCZEK

**BADANIA NAD ELEKTROCHEMICZNĄ REDUKCJĄ
DWUTLENKU TYTANU W ELEKTROLITACH
STOPIONYCH**

ZNSCAM

REDAKTOR NACZELNY ZESZYTÓW NAUKOWYCH
POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

Iwo Pollo

REDAKTOR DZIAŁU

Aleksandra Burghardt

SEKRETARZ REDAKCJI

Anna Błażkiewicz

Dział Wydawnictw Politechniki Śląskiej
Gliwice, ul. Kujawska 2

Nakł. 80+170 Ark. wyd. 4,0 Ark. druk. 4,5 Papier offsetowy kl. III, 70x100, 80 g
Oddano do druku 28. 5. 1974 Podpis. do druku 30. 5. 1974 Druk ukończ. w lipcu 1974
Zam. 639 10. 4. 1974 H-23 Cena zł 5,-

Skład, fotokopie, druk i oprawę
wykonano w Zakładzie Graficznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach

PJ-268/74

Errata

Str.	Wiersz od góry	Jest	Winno być
16	17	(tabl. 4)	(tabl. 1)
18	rys. 5	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$
19	12	zawierające	zawierających
25	rys. 10	Probówka	probówka
30	3	-r	r-
35	tabl. 6	(% wag. TiCl_3)	(% wag. TiCl_3)
35	tabl. 7	D (cm ² /s)	D (cm ² /s)
37	10	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-TiO}_2$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaF-TiO}_2$	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-TiO}_2$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-KCl-TiO}_2$ oraz $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaF-TiO}_2$

SPIS TREŚCI

	Str.
WSTĘP	5
1. Wprowadzenie	5
2. Literatura tematu	6
2.1. Metody otrzymywania tytanu metalicznego stosowane w skali przemysłowej	6
2.2. Rozwój badań nad termoelektrolitycznym wydzielaniem tytanu	7
2.3. Charakterystyka procesu katodowego w stopionych elektrolitach ..	9
 CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	 13
3. Wybór elektrolitu podstawowego	13
3.1. Badanie rozpuszczalności dwutlenku tytanu w stopionych mieszaninach soli	13
3.2. Wyznaczenie przewodnictwa właściwego elektrolitów	18
4. Badanie szybkości rozpuszczenia tytanu metalicznego w solach stopionych	20
5. Badanie procesu katodowego w warunkach termoelektrolitycznej redukcji związków tytanu	23
5.1. Wyznaczenie współczynników dyfuzji jonów tytanu w stopionych elektrolitach	23
5.1.1. Zasada chronopotencjometrycznej metody badań	23
5.1.2. Sposób prowadzenia pomiarów	24
5.1.3. Omówienie wyników badań dyfuzji jonów tytanu	27
5.2. Obliczenie granicznych gęstości prądu reakcji redukcji jonów tytanu	33
5.3. Badania polaryzacji katodowej	35
5.3.1. Aparatura i metodyka doświadczeń	35
5.3.2. Omówienie wyników badań polaryzacji katodowej	37
6. Termoelektroliza	48
6.1. Aparatura i metodyka badań	48
6.2. Stosowane metody analizy chemicznej	51
6.3. Wyznaczenie średniego błędu oznaczeń analitycznych tytanu	52
6.4. Omówienie wyników badań osadów katodowych	53

	Str.
6.4.1. Chemiczna analiza osadów katodowych	53
6.4.1.1. Wpływ elektrolitu podstawowego	53
6.4.1.2. Wpływ parametrów elektrolizy na zawartość tytanu w osadzie katodowym wydzielonym z elektrolitu $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaF-TiO}_2$	54
6.4.2. Analiza termogravimetryczna i rentgenostrukturalna	56
7. Wnioski ogólne	61
Literatura	63
Streszczenia	67

WSTĘP

1. WPROWADZENIE

Podjęcie badań nad elektrochemicznym rozkładem związków tytanu wpływa z dążności do opracowania racjonalnej metody produkcji tytanu metalicznego, który w ciągu ostatniego 20-lecia stał się materiałem konstrukcyjnym o poważnym znaczeniu technicznym. Dynamiczny wzrost zapotrzebowania na tytan jest wynikiem szybkiego rozwoju techniki współczesnej, stawiającej wysokie wymagania tworzywom konstrukcyjnym, w celu zapewnienia efektywnej eksploatacji konstrukcji w technice raketowej, przemyśle zbrojeniowym, samolotowym, okrętowym i chemicznym.

Szczególne zainteresowanie tym metalem wynika z korzystnych jego własności fizycznych i chemicznych, dużego rozpowszechnienia w skorupie ziemskiej (0,63%), występowania w postaci wysokoprocentowych rud i znacznej łatwości ich wydobywania [1-5]. Wysoki stosunek wytrzymałości mechanicznej do ciężaru właściwego, zachowany również w podwyższonej temperaturze jak również szczególna odporność na korozję stwarzają szerokie możliwości zastosowania tytanu w charakterze tworzywa konstrukcyjnego [6-9]. Metal ten zaczął jednak odgrywać większą rolę dopiero w połowie bieżącego stulecia, gdyż występowały trudności otrzymania go w postaci litej, wynikające z wysokiego punktu topnienia oraz dużej aktywności chemicznej w warunkach wydzielenia w stosunku do tlenu, azotu i wodoru.

Współczesne przemysłowe metody otrzymywania tytanu oparte na redukcji osterohlorku metalami aktywnymi w atmosferze ochronnej gazu szlachetnego nie spełniają warunków dla powszechnego zastosowania metalu, ze względu na złożoną technologię procesu, małą zdolność produkcyjną reaktorów oraz duże zużycie drogich surowców wyjściowych, w tym również czynnika redukcyjnego (Mg, Na, Ca) otrzymywanego elektrolitycznie z soli stopionych.

Z tego względu w ostatnich latach uwagi poświęca się badaniom nad bezpośrednim elektrochemicznym wydzieleniem metalu w procesie redukcji katodowej, z całkowitym wyeliminowaniem reductorów metalicznych.

Spośród połączeń, które mogą być brane pod uwagę jako surowce w procesie elektrochemicznego otrzymywania tytanu na szczególną uwagę zasługuje dwutlenek, jako najtańszy, najłatwiej dostępny związek, otrzymywany w oczyszczonej postaci bezpośrednio z rud. Zużycie jego na wytworzenie jednej tony

metal (wg stosunków stechiometrycznych) wynosiłoby 1,6 t w porównaniu z 4 t tetrochloru lub 5 t fluorotytanianu.

Korzystny jest również obojętny charakter gazowych produktów anodowych, które można odprowadzać bezpośrednio do atmosfery w przeciwieństwie do chlorku lub fluorku wymagających dodatkowych urządzeń absorpcyjnych oraz zachowania niezbędnych warunków bezpieczeństwa. Poza tym termoelektroliza fluorotytanianu lub chlorku nie eliminuje całkowicie drogich surowców wyjściowych, których stosowanie jest jedną z głównych wad istniejących metod produkcji.

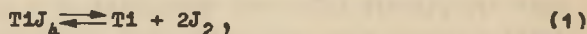
Zasadniczą trudność wykorzystania dwutlenku tytanu w procesie redukcji termoelektrolicznej wynika z wysokiego punktu topnienia i małej rozpuszczalności w stosowanych powszechnie w charakterze elektrolitu solach stopionych.

Określenie możliwości i warunków termoelektrolitycznego rozkładu dwutlenku tytanu z wydzieleniem metalu wymaga doboru odpowiedniego elektrolitu podstawowego, warunkującego jego dostateczną rozpuszczalność jak również zbadania mechanizmu procesu katodowego w tym elektrolicie, w powiązaniu z analizą otrzymanych w wyniku termoelektrolizy osadów katodowych.

2. LITERATURA TEMATU

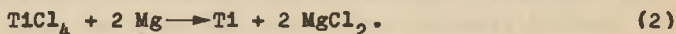
2.1. Metody otrzymywania tytanu metalicznego stosowane w skali przemysłowej

Pierwsze próby wydzielenia pierwiastka zostały przeprowadzone w końcu XIX wieku [10, 11]. Na początku bieżącego stulecia Van Arkel i de Boer [12, 13] opracowali metodę otrzymywania tytanu wolnego od azotu i tlenu przez rozkład termiczny tetrojodku:



którą wykorzystuje się obecnie do otrzymywania metalu o wysokiej czystości dla celów badawczych lub szczególnych zastosowań technicznych (reaktory jądrowe). Ze względu na wysokie koszty wytwarzania proces ten nie znajduje jednak powszechnego zastosowania przemysłowego [4, 6].

Światowy rozwój produkcji tytanu rozpoczyna się od roku 1940, w którym opublikowany został proces Krolla [14, 15], polegający na redukcji bezwodnego tetrochloru tytanu magnezem, w temperaturze 800–950°C, w atmosferze gazu szlachetnego:

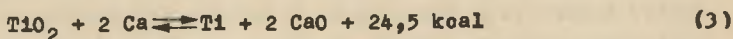


Metoda przedstawiona przez Krolla została następnie rozwinięta w dalszych badaniach [16-19] i w roku 1948 wprowadzona do przemysłu [20-27]. Proces jest długotrwały i wymaga wysokiej próżni. Występują trudności wydobywania produktów reakcji z aparatu reakcyjnego i ich rozdzielania.

Zastosowanie przemysłowe w mniejszej skali znalazła również redukcja tetrochloru tytanu sodem metalicznym. Prowadzi się ją w atmosferze gazu szlachetnego pod normalnym ciśnieniem w stopionej mieszaninie chlorku sodowego i chlorku potasowego. Metoda ta charakteryzuje się wyższą zdolnością produkcyjną reaktorów, wynikającą z większej aktywności chemicznej sodu oraz wyższym współczynnikiem wykorzystania reduktora (100% w porównaniu do 60-70% w przypadku magnezu).

Ze względu jednak na własności sodu wymaga zapewnienia niezawodnej hermeticznej aparatury i bardziej intensywnego odprowadzania ciepła, gdyż efekt cieplny reakcji redukcji tetrochloru tytanu sodem jest o 66% wyższy (w warunkach standardowych) w porównaniu z redukcją magnezem, a zakres temperatury w reaktorze, limitowany temperaturą topnienia chlorku sodowego (801°C) i temperaturą wrzenia sodu (883°C), jest dość wąski.

Z innych metod należy wymienić redukcję dwutlenku tytanu wapniem [2,6 22]. Przebieg egzotermicznej reakcji:



w pożądanym kierunku wymaga dużego nadmiaru wapnia oraz usuwania tworzącego się tlenku.

Redukcję prowadzi się dwustopniowo w temperaturze 1000-1100°C. Wadą metody jest wysoka twardość metalu, wywołana zanieczyszczeniami tlenu i azotu, zawartego zwykle w wapniu technicznym, niezależnie od sposobu jego produkcji oraz duże zużycie drogiego reduktora.

2.2. Rozwój badań nad termoelektrolitycznym wydzieleniem tytanu

Elektrojemny charakter pierwiastka powoduje, że wydzielenie go w postaci metalicznej wymaga stosowania elektrolitów stopionych [28, 29].

Najwięcej uwagi poświęcono termoelektroredukcji fluorotytanianu potasu [30-35] i tetrochloru tytanu [36-51].

Prowadzone również były badania nad redukcją dwutlenku [52-66], trójchlorku [46, 67], tlenku [68-70], a także węgliku tytanu [71, 72], stosowanego w charakterze rozpuszczalnej anody.

Lepsze wyniki otrzymuje się dla halogenków tytanu. Połączenia te jednak ze względu na ich własności oraz złożoną technologię i koszty wytwarzania nie są odpowiednim surowcem dla zastosowania przemysłowego. Redukcji fluorotytanianu towarzyszy wydzielenie agresywnego fluoru oraz występowanie efektu anodowego zakłócającego przebieg procesu, a prowadzenie termoelektrolitycznego rozkładu tetrochloru tytanu utrudnia jego niski

punkt topnienia (-30°C) i wrzenia ($136,4^{\circ}\text{C}$), silnie agresywny charakter, toksyczność oraz znikoma rozpuszczalność w stopionych chlorkach metali alkalicznych i ziem alkalicznych (0,02 - 1%) [8]. Z podanych względów, mimo istnienia obszernej literatury zawartej w patentach i czasopiśmie naukowo-technicznych, przemysłowe zastosowanie tych procesów w szerokiej skali nie zostało dotychczas zrealizowane.

Badania termoelektrolitycznej redukcji czterochlorku tytanu prowadzono w mieszaninach chlorków metali alkalicznych i ziem alkalicznych z zastosowaniem katod stałych - prostych [36-40], tzw. koszykowych [41 - 43] oraz stykowych [44] jak również katod w postaci stopionego metalu [45].

Stosowano elektrolizery pracujące na zasadzie naturalnego rozdzielania przestrzeni elektrodowych [36, 37] oraz wyposażone w diagramy alundowe lub korundowe [38-40].

Na katodach prostych i koszykowych otrzymywano na ogół drobnoziarniste osady, słabo przyrośnięte do katody, podatne na zanieczyszczenia (szczególnie tlenem) przy niecałkowitym wykorzystaniu czterochlorku. Maksymalna czystość metalu wynosiła 92-99%, a wydajność prądowa elektroredukcji 40-90%, przy wykorzystaniu czterochlorku tytanu w 18-55%.

Redukcja czterochlorku tytanu na katodzie stykowej prowadzona w atmosferze wodoru [44] przebiegała z pozorną wydajnością prądową 27% i jednostkowym zużyciem energii elektrycznej 77 kWh/kg; czystości produktu nie podano.

W doświadczeniach z zastosowaniem katody w postaci ciekłych metali (Zn Cd, Pb) i stopów (Zn-Mg, Pb-Mg) [45] wbrew oczekiwaniom nie otrzymano stopów z większą zawartością tytanu, przypuszczalnie wskutek małej szybkości dyfuzji oraz tworzenia pasywnej błonki na powierzchni katody. Metal wydzielał się w postaci proszku.

Najlepsze wyniki otrzymano dla stopu Zn-Mg w temperaturze 700°C przy katodowej gęstości prądu $0,2-3 \text{ A/cm}^2$ i odległości międzyelektrodowej 60-90 mm. Zawartość tytanu w osadzie katodowym wynosiła 94-97%.

Z przeprowadzonych badań nad redukcją tlenków na uwagę zasługuje elektroliza dwutlenku tytanu w stopionej mieszaninie chlorku wapniowego z chlorkiem sodowym [52-54] oraz opublikowane ostatnio badania Bajtienia, Miłowa i Ponomariewa nad redukcją TiO_2 w środowisku $\text{NaCl} - \text{K}_2\text{TiF}_6$ i $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{TiF}_6$ [55-59].

W pierwszym przypadku stwierdzono, że dla efektywnego przebiegu procesu konieczne jest zachowanie niskiego stężenia dwutlenku oraz wymiana elektrolitu w miarę nasycenia go powstającym tlenkiem wapnia. W zakresie katodowej gęstości prądu $3-20 \text{ A/cm}^2$ otrzymywane osady nie różniły się pod względem zawartości metalu i zawierały po obróbie rozcieńczonym kwasem około 5% zanieczyszczeń.

Prowadzenie procesu przy katodowej gęstości prądu poniżej 3 A/cm^2 powodowało powstawanie niższych tlenków.

Badania elektrolitycznej redukcji TiO_2 w środowisku $NaCl - K_2TiF_6$ dostarczyły następujących spostrzeżeń: w stopach o wysokim stężeniu dwutlenku (powyżej 2%) na katodzie tworzy się osad Ti_2O_3 nie ulegający dalszej redukcji; otrzymane osady katodowe przed usunięciem z nich elektrolitu zawierały 25-35% metalu, ok. 4% fluorotytanianu potasu i ok. 8% dwu- i trójwartościowych połączeń metalu [57]. Zawartości tytanu w osadzie po oddzieleniu elektrolitu nie podano.

W patencie angielskim [52] omówiono otrzymywanie tytanu z dwutlenku w stopionym chlorku wapniowym na ciekłej katodzie cynkowej, kadmowej i ołowianej. Po odparowaniu cynku ze stopu katodowego, zawierającego 2,5% Ti, otrzymywano metal zanieczyszczony cynkiem w ilości 0,01%.

Z innych doniesień należy wymienić badania opublikowane przez Hatscheka [63]. Składu kąpielii nie podano; ograniczono się jedynie do informacji że elektrolit w stanie stopionym posiadał dobre przewodnictwo elektryczne i był lotny.

Prowadząc redukcję TiO_2 o czystości 99,5-99,9% otrzymano metal zawierający 99,5% Ti.

2.3. Charakterystyka procesu katodowego w stopionych elektrolitach

W wyniku dotychczasowych badań stwierdzono, że w elektrolitach stopionych polaryzacja aktywna, wynikająca z zahamowania reakcji przejścia, określona równaniem:

$$\Delta\varphi = \text{const.} + \frac{RT}{\alpha nF} \ln i, \quad (4)$$

gdzie:

R - stała gazowa,

T - temperatura,

α - kinetyczny współczynnik przejścia,

n - ilość elektronów biorąca udział w reakcji elektrodowej,

F - stała Faradaya,

i - gęstość prądu,

nie odgrywa większej roli. Wysoka temperatura wywołuje prawie całkowite wyeliminowanie oporu polaryzacyjnego w samym akcie rozładowania jonu lub jonizacji atomu na elektrodzie. Reakcje elektrodowe przebiegają w warunkach zbliżonych do równowagowych z minimalną polaryzacją elektrochemiczną [73-78].

Eksperymentalnie zostało stwierdzone [79-83], że w procesach elektrolizy pojedynczych soli stopionych ciekłe metale wydzielają się bez dostrzegalnej polaryzacji.

Badania Delimarskiego [84, 85] wykazały, że wydzielanie metali w postaci stałej z pojedynczych soli stopionych zachodzi również ze znikomą polaryzacją.

W odróżnieniu od pojedynczych soli, w stopionych układach złożonych występuje nad napięcie polaryzacyjne spowodowane zmianami stężeń w warstwach dyfuzyjnych. O przebiegu reakcji elektrodowej decyduje wówczas szybkość przenoszenia jonów potencjałotwórczych, zależna od stężenia i współczynnika dyfuzji, określona równaniem kinetyki dyfuzyjnej:

$$i = \frac{nF}{1-N} \cdot \frac{D}{\delta} (C - C_0), \quad (5)$$

gdzie:

- n - ilość elektronów, biorąca udział w reakcji elektrodowej,
- F - stała Faradaya,
- N - liczba przenoszenia,
- D - współczynnik dyfuzji,
- δ - grubość warstwy dyfuzyjnej,
- C - stężenie w roztworze,
- C_0 - stężenie w warstwie przyelektrodowej.

W procesach elektrolizy stopionych układów złożonych z kilku połączeń z wydzieleniem metalu w postaci ciekłej obserwowano występowanie znacznej polaryzacji stężeniowej [85]. Na krzywych polaryzacji otrzymywano prądy graniczne; krzywe zależności nad napięcia od czasu, jaki upłynął po wyłączeniu zewnętrznego źródła prądu, wykazywały powolny spadek [75].

Elektrochemiczna redukcja związków tytanu stanowi przypadek termoelektrolizy układów złożonych z wydzieleniem metalu katodowego w postaci stałej, który pod względem mechanizmu i kinetyki procesów elektrodowych jest mało zbadany.

Wydzielenie metalu może zachodzić w wyniku bezpośredniego wyładowania jego jonów na katodzie lub wskutek redukcji wtórnej metalem alkalicznym.

Doświadczenia z zakresu termoelektrolizy fluorotytanianu, fluorocyrconianu i fluorotantalenu stały się podstawą hipotezy Drossbaaha [86, 87] o wtórnym charakterze procesu.

Inny mechanizm redukcji katodowej podaje Smirnow [88]. Wg niego wydzielenie tego rodzaju metalu zachodzi w wyniku pierwotnej redukcji elektrodowej, przy czym występujące nad napięcie jest wywołane wyłącznie polaryzacją stężeniową.

Badania termoelektrolizy $\text{CaCl}_2\text{-NaCl-TiO}_2$ przeprowadzone przez Iwanowa i Anufriewę [53] wskazują na wtórny charakter redukcji tytanu w tym elektrolicie powstającym na katodzie i rozpuszczającym się częściowo w stopie wapniem metalicznym.

Bardin i Kazain [89] dla układu $\text{K}_2\text{TiF}_6\text{-NaCl-TiO}_2$, w którym w przeciwieństwie do mieszaniny chlorków występuje wyższa rozpuszczalność dwutlenku (ok. 14%), podają mechanizm procesu z uwzględnieniem redukcji jonów TiF_6^{2-} do TiF_6^{3-} sodem metalicznym, lecz jedynie w pierwszej fazie termoelektrolizy.

elektrolizy, do momentu wytworzenia odpowiedniego początkowego stężenia jonów trójwartościowych na powierzchni katody. Na podstawie analizy przebiegu krzywych polaryzacyjnych autorzy dochodzą do wniosku, że tytan metaliczny może wydzielać się jedynie w zakresie niskich stężeń dwutlenku. Powyżej 0,25% wag. TiO_2 zachodzi redukcja Ti^{4+} do Ti^{3+} z wytworzeniem niższych tlenków tytanu.

Wg Antipina [90], który zajmował się również badaniem termoelektrolizy tego układu, dwutlenek tytanu rozpuszcza się w stopie tworząc aniony $TiOF_4^{2-}$; w wyniku dysocjacji termicznej tych anionów powstają kationy zawierające tlen TiO^{2+} lub $Ti_2O_3^{2+}$, będące przyczyną tworzenia, w wyniku redukcji katodowej, trudno rozpuszczalnych niższych tlenków tytanu. W ten sposób tłumaczy autor wpływ stężenia dwutlenku w stopie na jakość osadu katodowego.

Badania przeprowadzone przez Smirnowa i współpracowników [84] wykazały, że elektroda tytanowa w elektrolitach chlorkowo-fluorkowych zachowuje się jak elektroda drugiego rodzaju, której potencjał nie zależy od stężenia jonów tytanu, lecz jedynie od stężenia fluorku i temperatury, zgodnie z ustalonym (względem elektrody chlorowej) równaniem:

$$E = -2,66 - 4,0 \cdot 10^{-4}T - 3,97 \cdot 10^{-4}T \log[F^-]. \quad (6)$$

Autorzy przypuszczają, że zależność ta jest związana z tworzeniem trudno rozpuszczalnych połączeń tytanu na niższym stopniu utlenienia, typu Me_2TiF_4 .

W wyniku badań przeprowadzonych przez Smirnowa [73] nad równowagą międzyjonową w mieszaninie NaCl-KCl zawierającej jony tytanu, wyznaczone zostały zależności standardowych potencjałów redukcji jonów tytanu do metalu oraz redukcji pośredniej od temperatury:

$$E^{\circ}_{Ti/Ti^{2+}} = -2,382 + 4,83 \cdot 10^{-4} T \text{ (V)}$$

$$E^{\circ}_{Ti/Ti^{3+}} = -2,158 + 3,16 \cdot 10^{-4} T \text{ (V)}$$

$$E^{\circ}_{Ti/Ti^{4+}} = -1,987 + 3,84 \cdot 10^{-4} T \text{ (V)}$$

$$E^{\circ}_{Ti^{2+}/Ti^{3+}} = -1,740 + 0,17 \cdot 10^{-4} T \text{ (V)}$$

$$E^{\circ}_{Ti^{2+}/Ti^{4+}} = -1,592 + 2,85 \cdot 10^{-4} T \text{ (V)}$$

$$E^{\circ}_{Ti^{3+}/Ti^{4+}} = -1,473 + 5,86 \cdot 10^{-4} T \text{ (V)}.$$

Z przedstawionych równań wynika, że najbardziej elektroujemny potencjał odpowiada redukcji jonów dwuwartościowych do metalu. Zgodnie ze stałymi równowagi, obliczonymi na podstawie danych doświadczalnych, w stopie NaCl-KCl zawierającym np. 6,7% wag. tytanu pozostającym w równowadze z metalem udział poszczególnych jonów powinien być następujący: 95,9% Ti^{2+} , 4,1% Ti^{3+} , $1,1 \cdot 10^{-50}\%$ Ti^{4+} .

Należy więc sądzić, że redukcja związków tytanu do metalu w tym elektrolicie jest uwarunkowana wysokim stężeniem Ti^{2+} w warstwie przykatodowej.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

3. WYBÓR ELEKTROLITU PODSTAWOWEGO

Termoelektrolityczna redukcja dwutlenku tytanu wymaga elektrolitu podstawowego o odpowiednich własnościach fizykochemicznych warunkujących właściwy przebieg procesu. Przede wszystkim elektrolit nie powinien zawierać połączeń metali o potencjalnie wyższym ładunku zbliżonym do tytanu (metali czwartej i następujących grup układu okresowego). Poza tym powinien charakteryzować się zdolnością rozpuszczania dwutlenku tytanu, niezbyt wysoką temperaturą topnienia, dobrym przewodnictwem elektrycznym, odpowiednią lepkością i trwałością termiczną.

3.1. Badanie rozpuszczalności dwutlenku tytanu w stopionych mieszaninach soli

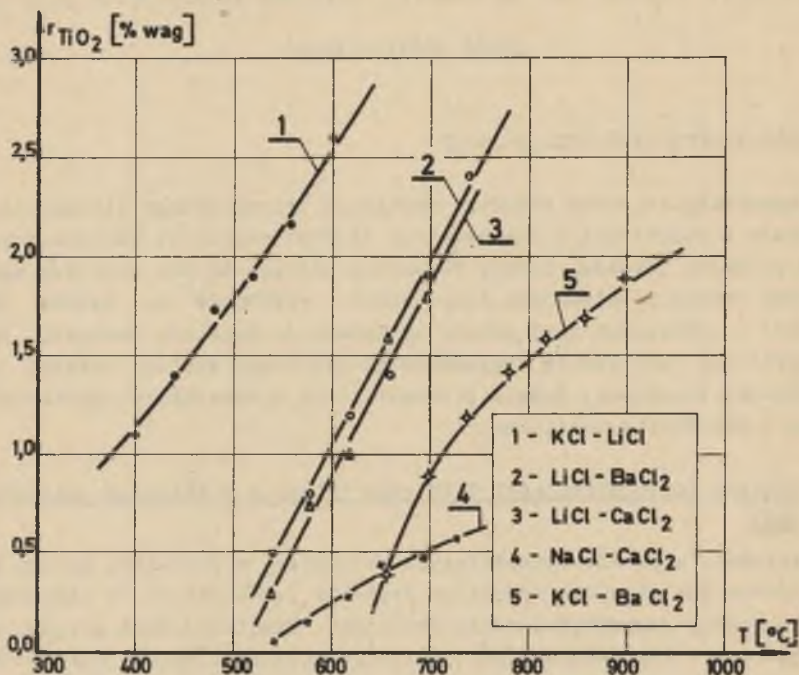
Stworzenie warunków sprzyjających katodowemu wydzieleniu tytanu wymaga zapewnienia dostatecznie wysokiego stężenia jonów metalu w elektrolicie, uwarunkowanego rozpuszczalnością dwutlenku. Nieliczne dane z tego zakresu napotkane w literaturze [36] dotyczące rozpuszczalności TiO_2 w niektórych stopionych chlorkach i fluorkach oraz kriolicie i fluorotytanie sodowym, wyznaczone dla jednej wartości temperatury, nie wyczerpują zagadnienia.

Mając na uwadze wysoką reaktywność tytanu, jak też podyktowane względami technologicznymi ogólne dążenie do obniżenia temperatury procesów termoelektrolizy, zbadano rozpuszczalność dwutlenku tytanu w niektórych pojedynczych połączeniach oraz w mieszaninach eutektycznych soli o względnie niskim punkcie topnienia (tabl. 1), w zakresie temperatury - od temperatury topnienia stopu do ok. $900^{\circ}C$.

Badania prowadzono w tyglu grafitowym, ze stalową osłoną, umieszczonym w piecu elektrycznym, wyposażonym w układ termoregulacji. Stopioną sól zawierającą nadmiar dwutlenku tytanu utrzymywano w danej temperaturze w ciągu 0,5 godz. pobierając następnie z powierzchniowej warstwy próbkę klarownego stopu, w której po stopieniu z kwaśnym siarozanem potasowym oznaczano zawartość TiO_2 metodą kompleksometryczną lub w niektórych przypadkach metodą z zastosowaniem reduktora Yonesa, omówionymi w punkcie 5.2.

Wyniki przedstawione na rysunku 1 wykazują, że w stopionych chlorkach metali alkalicznych i ziem alkalicznych rozpuszczalność dwutlenku tytanu

jest bardzo mała. Najwyższe wartości otrzymano dla mieszanin zawierających chlorek litu. W temperaturze przekraczającej o 200°C punkt topnienia stopu wynoszą one jednak zaledwie 2-3%.



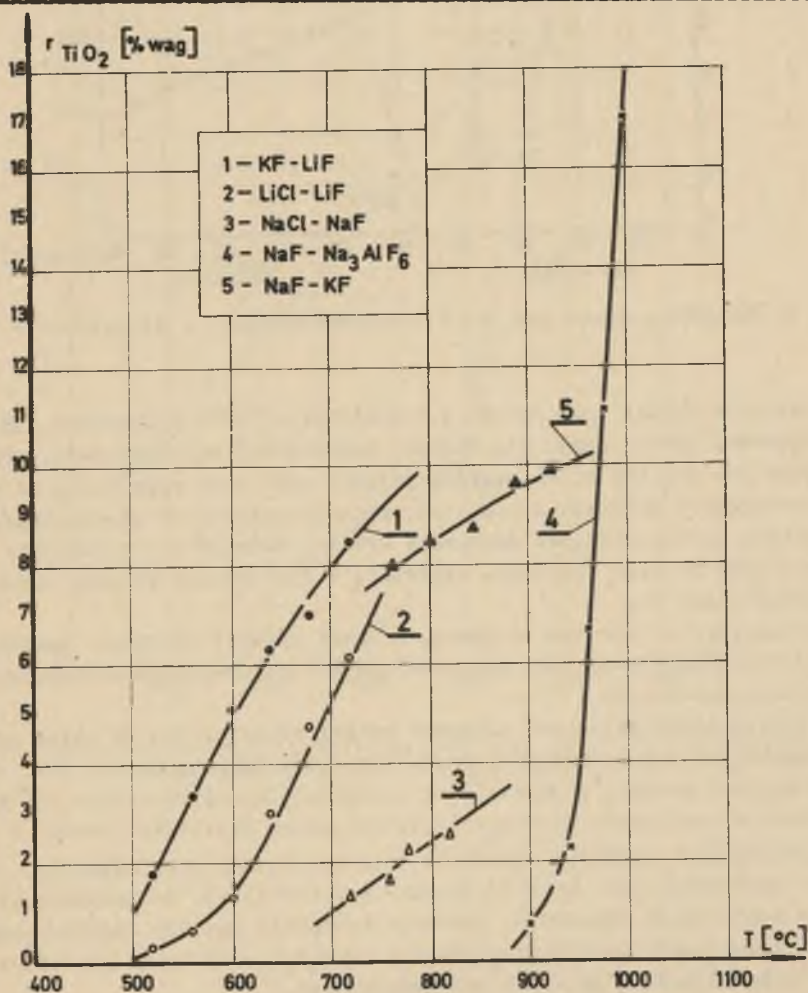
Rys. 1. Rozpuszczalność $TiO_2(r)$ w eutektycznych mieszaninach chlorków w zależności od temperatury (T)

Tablica 1

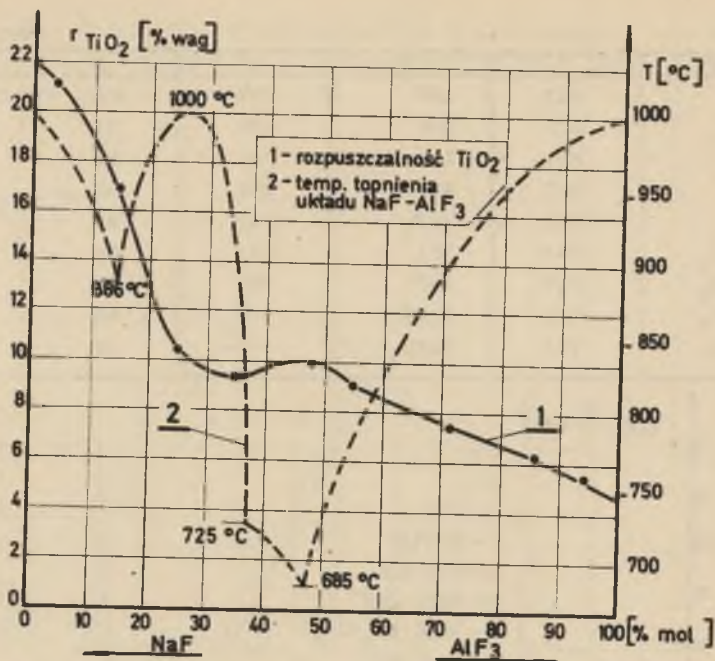
Skład mieszanin eutektycznych stosowanych
w badaniach rozpuszczalności dwutlenku tytanu [91]

Składnik I		Składnik II		Mieszanina eutektyczna	
Rodzaj związku	T_t (°C)	Rodzaj związku	T_t (°C)	Zawartość składnika II (% mol.)	T_t (°C)
1	2	3	4	5	6
KCl	775	LiCl	605	58	358
LiCl	605	BaCl ₂	646	30	511
LiCl	605	CaCl ₂	772	40	492
NaCl	805	CaCl ₂	772	53	500
KCl	775	BaCl ₂	646	45	660

1	2	3	4	5	6
LiCl	605	LiF	847	28	489
NaCl	805	NaF	990	33	676
KF	856	LiF	844	50	492
NaF	997	KF	856	60	700
NaF	990	AlF ₃	1040	85	886
Na ₂ B ₄ O ₇	741	KCl	775	49	660
Na ₂ B ₄ O ₇	741	NaF	990	33	680
Na ₄ P ₂ O ₇	880	NaPO ₃	619	85	552
Na ₂ B ₄ O ₇	741	NaPO ₃	619	80	700



Rys. 2. Rozpuszczalność $TiO_2(r)$ w eutektycznych mieszaninach soli zawierających fluorki w zależności od temperatury (T)



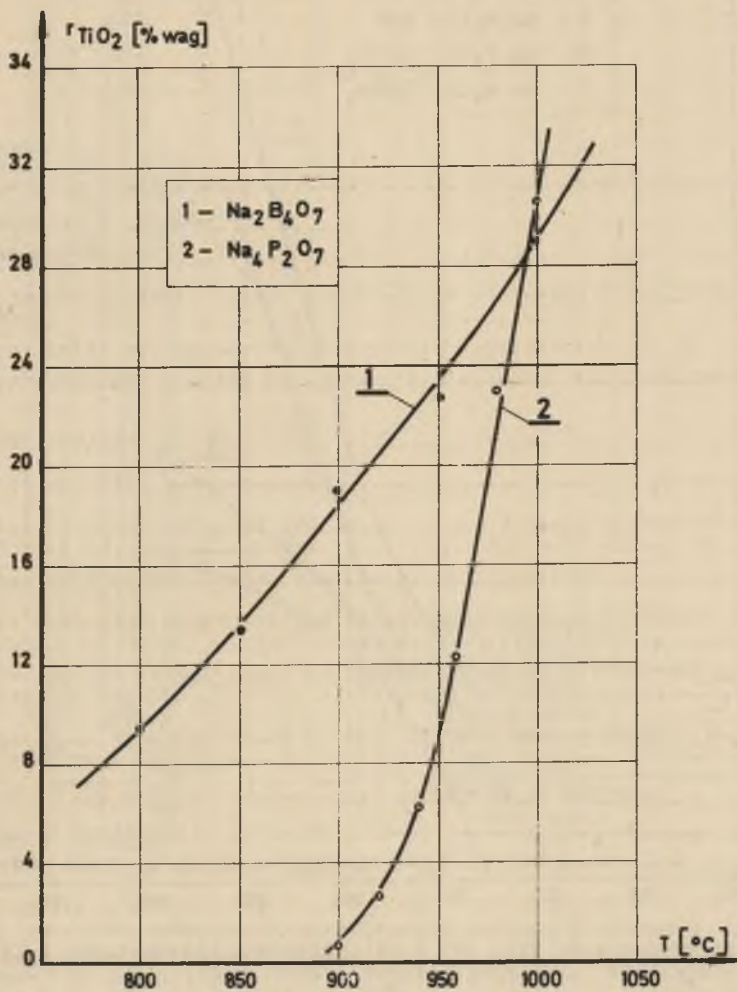
Rys. 3. Rozpuszczalność $\text{TiO}_2(r)$ w układzie $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ w temperaturze 1050°C

W stopach $\text{KF}-\text{LiF}$ oraz $\text{NaF}-\text{KF}$ w temperaturze 750°C rozpuszcza się ok. 8% dwutlenku tytanu (rys. 2). Podczas doświadczeń zaobserwowano, że duża prężność par jak też silna higroskopijność soli litu mogą stanowić poważną przeszkodę w stosowaniu ich w charakterze składników elektrolitu.

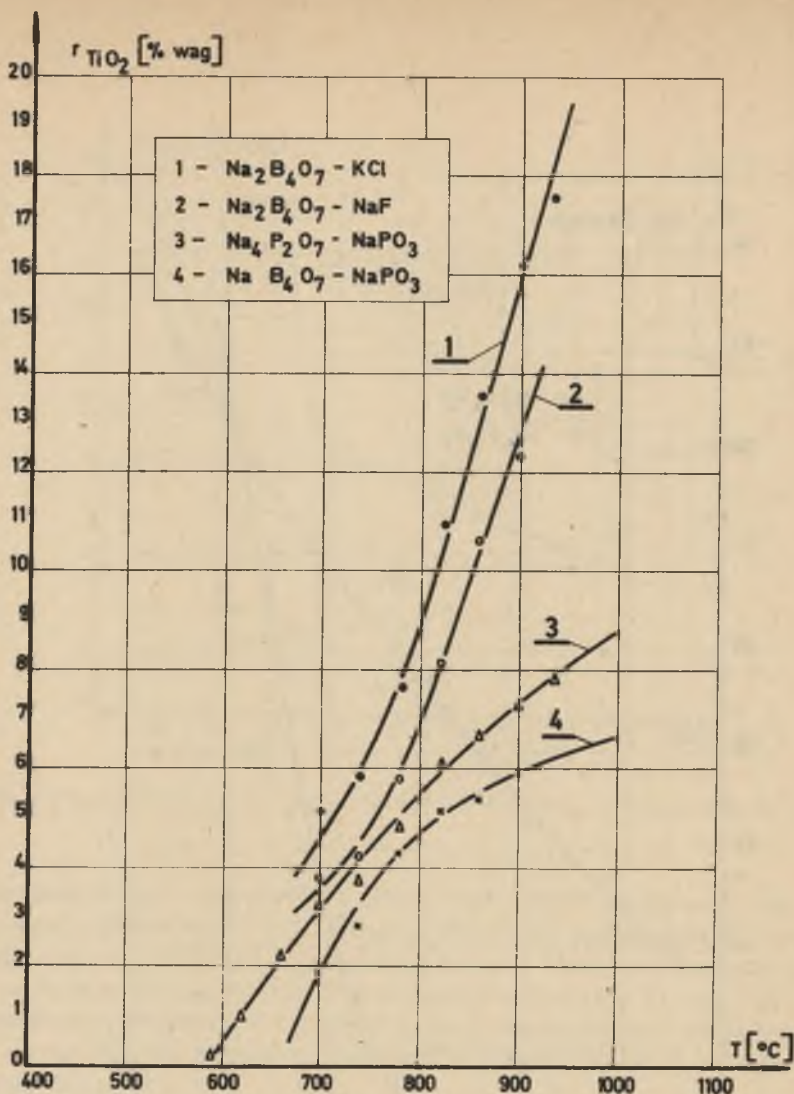
Znaczna rozpuszczalność dwutlenku tytanu, szczególnie w zakresie wyższych stężeń fluorku sodowego, występuje w mieszaninie fluorku sodowego i glinowego (rys. 3).

Najkorzystniej pod tym względem, z uwagi również na niską temperaturę topnienia, przedstawia się stop o składzie odpowiadającym mieszaninie eutektycznej $\text{NaF}-\text{Na}_3\text{AlF}_6$.

Z innych nieorganicznych połączeń metali alkalicznych na uwagę zasługują czteroboran i pyrofosforan sodowy (rys. 4). Wykorzystanie tych związków w czystej postaci w procesie termoelektrolizy uniemożliwia ich wysoka temperatura topnienia. Badania rozpuszczalności dwutlenku tytanu w układach tworzących eutektyk, złożonych z tych połączeń oraz chlorków, fluorków i metafosforanów metali alkalicznych (tabl. 4), przeprowadzone w zakresie temperatury $580-900^\circ\text{C}$, wykazały korzystne pod tym względem własności mieszanin eutektycznych $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7-\text{KCl}$ i $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7-\text{NaF}$ (rys. 5), które zostały uwzględnione w dalszych doświadczeniach.



Rys. 4. Rozpuszczalność TiO₂ (r) w osteroboranie oraz pyrofosforanie sodowym w zależności od temperatury (T)

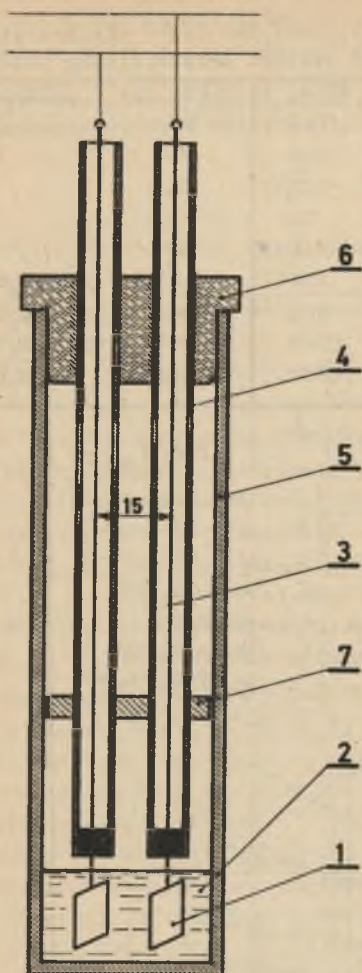


Rys. 5. Rozpuszczalność TiO_2 (r) w eutektycznych mieszaninach soli zawierających czteroboran oraz pyrofosforan sodowy w zależności od temperatury (T)

3.2. Wyznaczenie przewodnictwa właściwego elektrolitów

Pomiary przeprowadzono dla elektrolitów wykazujących zdolność rozpuszczenia dwutlenku tytanu.

Naczyńko pomiarowe składało się z alundowego cylindrycznego tygla, termopary PtRh-Pt w osłonie alundowej i dwóch płaskich molibdenowych elek-



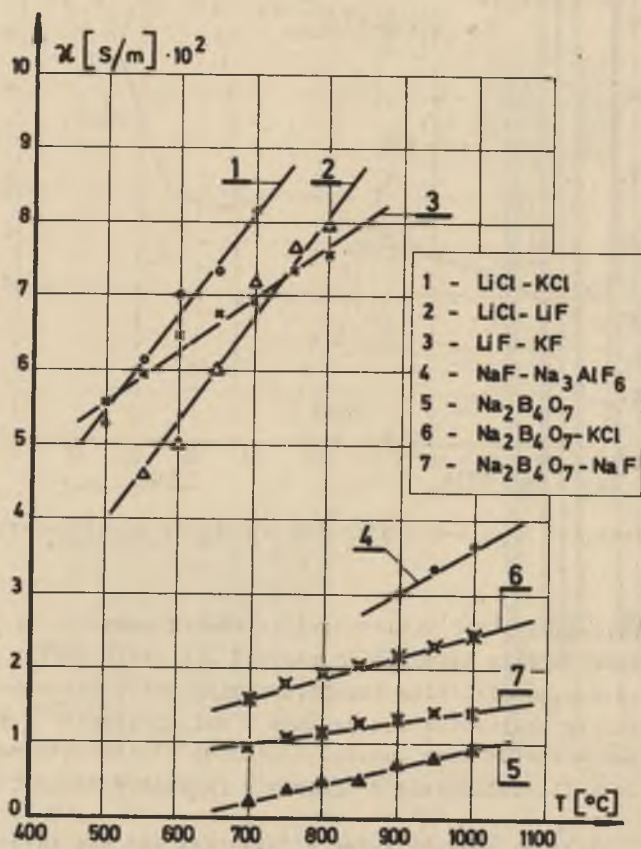
7	Płytki usztywniająca
6	Pokrywa ceramiczna
5	Tygiel alundowy
4	Ostona alundowa
3	Przewód chromoniklowy
2	Stopiony elektrolit
1	Elektroda molibdenowa
Lp	Nazwa elementu

Rys. 6. Naozyńko do pomiaru przewodności elektrycznej soli stopionych

trod, o wymiarach $1 \times 10 \times 10$ mm, zamocowanych sztywno w osłonach ceramicznych w pokrywie, dla zachowania pomiędzy nimi stałej odległości (rys. 6). Do wytworzenia żądanej temperatury służył tyglowy piec elektryczny, połączony z układem termoregulacji. Opór elektrolitu odczytywano na skali mostka uniwersalnego RLC, firmy Elpo, wyposażonego w generator prądu zmiennego. Pomiaru prowadzono przy częstotliwości 8000 Hz. Stałą naozyńka wyznaczono na podstawie pomiarów wykonanych dla chlorku potasowego i sodowego.

Wyniki przedstawione w postaci zależności przewodności właściwego od temperatury (rys. 7-8), jak należało przewidywać, wykazują wyższe wartości przewodności dla mieszanin zawierające związki litu.

Czteroboran sodowy zarówno w postaci czystej jak też w mieszaninie z fluorkiem sodowym lub chlorkiem potasowym posiada przewodność 2-3-krotnie niższe od układów zawierających sole litu, jednakże nie odbiegające od przewodnictwa właściwego elektrolitów stosowanych w przemysłowych procesach termoelektrolizy.

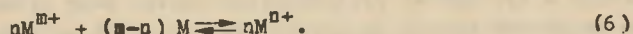


Rys. 7-8. Politermy przewodności właściwej stopionych mieszanin eutektycznych

4. BADANIE SZYBKOŚCI ROZPUSZCZANIA TYTANU METALICZNEGO W SOLACH STOPIONYCH

Źródłem strat produktu katodowego w procesach termoelektrolitycznych uniemożliwiającym niekiedy całkowicie otrzymanie metalu jest jego rozpuszczalność w stopionym elektrolicie. W przypadku, gdy metal tworzy w stopie

jony na różnym stopniu utlenienia, oprócz równowagowej wymiany jonów, uwarunkowanej różnicą potencjałów, w warstwie przyelektrodowej zostaje również zachowana równowaga termodynamiczna, wynikająca z redukcji metalem kationów wyższej wartościowości do niższej, zgodnie z równaniem:



W wyniku tego następuje przechodzenie do stopu metalu utlenionego do niższej wartościowości, co stanowi główną przyczynę rozpuszczalności produktu katodowego w stopie. Ponadto możliwe jest również tworzenie roztworu atomowego lub układów typu roztworów stałych.

Niezależnie więc od oddziaływania korozyjnego charakter elektrolitu podstawowego, warunkujący rozpuszczalność połączeń metalu na niższym stopniu utlenienia i wzajemną równowagę w stopie, może mieć decydujący wpływ na przebieg termoelektroredukcji.

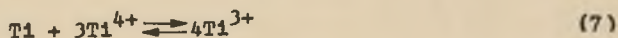
Szybkość samorzutnego rozpuszczania tytanu w elektrolitach stosowanych w dalszych badaniach wyznaczono na podstawie ubytku masy próbek z blachy tytanowej, o jednakowej powierzchni, pozostających w stopie w ciągu 0,5 godzin.

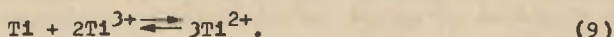
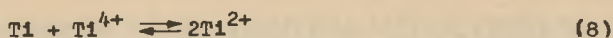
Doświadczenia prowadzone w temperaturze 850°C (tabl. 5) pozwoliły na dokonanie następujących spostrzeżeń:

- w osteroboranie sodowym tytan nie ulega rozpuszczeniu; powierzchnia metalu zmienia barwę, ciemnieje;
- mała szybkość rozpuszczania w stopionych chlorkach oraz w mieszaninie osteroboranu sodowego z chlorkiem potasowym wzrasta ze zwiększeniem stężenia dwutlenku tytanu;
- fluorki są bardziej agresywnym środowiskiem w stosunku do tytanu w porównaniu z chlorkami (szybkość rozpuszczania próbki tytanu w stopionej mieszaninie eutektycznej NaF-KF jest 5-10-krotnie wyższa niż w NaCl-KCl) przy czym tworzy się osad ciemnej barwy, luźno przylegający do katody;
- tytan metaliczny rozpuszcza się ze szczególnie dużą szybkością w stopach fluorkowo-boranowych nie zawierających jego jonów, około 100-krotnie wyższą w porównaniu z NaCl-KCl i 10-krotnie wyższą w porównaniu z NaF-KF; wprowadzenie dwutlenku tytanu hamuje w pewnym stopniu proces przechodzenia metalu do stopu.

Rozpuszczalność tytanu w elektrolitach nie zawierających jego jonów jest związana z korozyjnym oddziaływaniem danego elektrolitu, a wyznaczona szybkość rozpuszczania charakteryzuje proces korozji metalu w danym środowisku.

W elektrolitach zawierających Ti^{4+} rozpuszczenie metalu może zachodzić również w wyniku reakcji:





Świadczy o tym wzrost jednostkowego ubytku masy próbki wywołany wprowadzeniem dwutlenku tytanu do stopów zawierających chlorki (tabl. 2).

W mieszaninie czteroboranu i fluorku sodowego rozpuszczalność metalu jest spowodowana głównie korozyjnym oddziaływaniem elektrolitu podstawowego. Całkowitą odporność tytanu w środowisku czystego czteroboranu sodowego należy tłumaczyć pasywnym oddziaływaniem tego związku.

Tablica 2

Szybkość rozpuszczania tytanu metalicznego
w stopionych elektrolitach zawierających TiO_2
w temperaturze 850°C

Czas trwania próby - 0,5 godziny

Stężenie tytanu (% wag. Ti)	Szybkość rozpuszczania (mg/cm^2 godz.)					
	NaCl-KCl	NaCl-CaCl ₂	NaF-KF	Na ₂ B ₄ O ₇	Na ₂ B ₄ O ₇ -KCl	Na ₂ B ₄ O ₇ -NaF
0	3	15	49	0	6	450
0,3	4	17	70	0	5	445
1,2	6	20	78	0	7	76
3,6	-	-	-	0	8	-
6,0	-	-	40	0	10	32

Stwierdzone fakty pozwalają sądzić, że w procesie katodowego wydzielenia tytanu w stopach zawierających chlorki metal katodowy będzie narażony zarówno na oddziaływanie elektrolitu podstawowego jak też pochodzących z dysocjacji dwutlenku czterowartościowych jonów tytanu, zgodnie z równowagą reakcji (7) (8) (9).

5. BADANIE PROCESU KATODOWEGO W WARUNKACH TERMOELEKTROLITYCZNEJ REDUKCJI ZWIĄZKÓW TYTANU

5.1. Wyznaczenie współczynników dyfuzji jonów tytanu w stopionych elektrolitach

Wskutek niskiego stężenia jonów tytanu, wynikającego z ograniczonej rozpuszczalności jego połączeń w elektrolitach stopionych warunki przeniesienia przez warstwę dyfuzyjną mogą odgrywać decydującą rolę w kinetyce procesu katodowego.

Jak wynika z doświadczeń omówionych w punkcie 4, należy liczyć się z obecnością w badanych elektrolitach jonów tytanu na niższym stopniu utlenienia. Potencjał katody będzie się wówczas zmieniał w zależności od stosunku stężeń tych jonów w warstwie przykatodowej, uwarunkowanego gęstością prądu i stosunkiem szybkości dyfuzji jonów w stopie.

W celu uzyskania danych dla obliczenia granicznych gęstości prądu redukcji cząsteczkowej i całkowitej, wyznaczono wartości współczynników dyfuzji trój- i czterowartościowych jonów tytanu w eutektycznych mieszaninach LiCl-KCl, NaCl-KCl, NaF-KF oraz $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ w zakresie temperatury od punktu topienia stopu do 900°C . Badania te prowadzono metodą ochronopotencjometrią.

Pierwsze prace nad wyznaczeniem współczynnika dyfuzji w solach stopionych zostały przeprowadzone dopiero w ostatnich latach [92-98]. Dotyczyły one w większości przypadków elektrolitów o niskiej temperaturze topnienia takich jak: KCl-LiCl lub NaNO_3 . Wartości współczynników dyfuzji dla jonów tytanu w literaturze nie napotkano.

5.1.1. Zasada ochronopotencjometrycznej metody badań

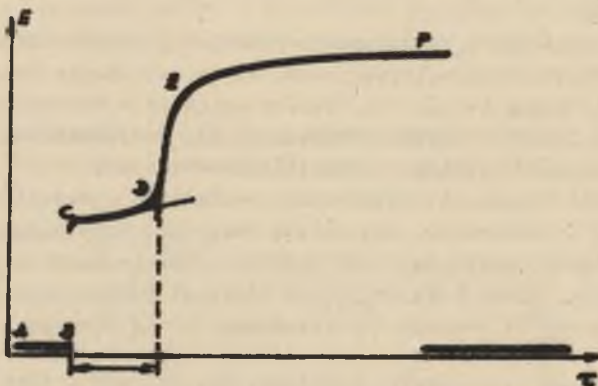
Zasada metody polega na wyznaczeniu krzywych potencjał-czas podczas polaryzacji elektrody prądem o stałej gęstości, wyższej od wartości granicznej. Ponieważ w tych warunkach dyfuzja jonów jest wolniejszym stadium niż szybkość ich wyładowania, po upływie pewnego czasu od chwili włączenia prądu polaryzującego, określanego jako tzw. czas przejścia, stężenie dyfundującego jonu na powierzchni elektrody maleje do zera, co wywołuje gwałtowny wzrost potencjału. Z otrzymanego na oscyloskopie ochronopotencjogramu (rys. 9), można odczytać na osi odciętych czas przejścia τ , który pozwala obliczyć wartość współczynnika dyfuzji.

Podstawę metody ochronopotencjometrycznej opracowanej przez Sanda i Delahayę stanowi równanie wyprowadzone z II prawa Ficka [93, 94]:

$$\frac{i \tau^{1/2}}{C} = \frac{1}{2} nF \pi^{1/2} D^{1/2}, \quad (10)$$

gdzie:

- I - gęstość prądu (A/cm^2),
- τ - czas przejścia (s),
- C - stężenie wyjściowe jonu (mol/cm^3),
- n - ilość elektronów biorących udział w redukcji,
- F - stała Faradaya,
- D - współczynnik dyfuzji (cm^2/s).



Rys. 9. Przebieg krzywej chronopotenjojemetrycznej

A-B - Potencjał elektrody niespolaryzowanej, B - Włączenie prądu, B-C - Wzrost potencjału wywołany włączeniem prądu, C-D - Elektroliza, D - Spadek stężenia jonów na powierzchni elektrody do wartości zerowej, D-E - Wzrost potencjału do wartości odpowiadającej rozładowaniu jonów bardziej elektroujemnych, E-F - Elektroliza

W obliczeniach posługiwano się postacią równania, w której stężenie zostało wyrażone w procentach wagowych:

$$D = 1,37 \cdot 10^{-6} \left(\frac{M}{n \cdot 0,8 \cdot d} \right)^2 \cdot \tau, \quad (11)$$

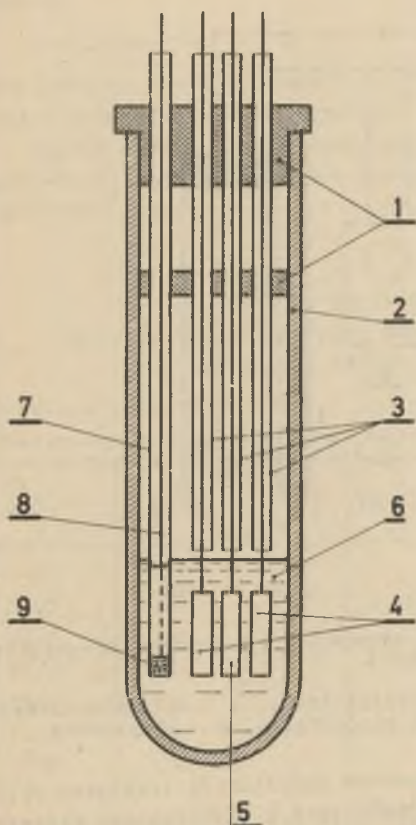
gdzie:

- M - masa atomowa jonu,
- o - stężenie jonu (% wag.),
- s - powierzchnia elektrody (cm^2),
- d - ciężar właściwy elektrolitu (g/cm^3).

5.1.2. Sposób prowadzenia pomiaru

Przy ustalaniu metodyki badań wykorzystano doświadczenia autorów amerykańskich [93-94] i radzieckich [95-97]. Stosowano cylindryczne naczynko pomiarowe (rys. 10), w którym znajdowały się 2-3 katody platynowe lub nioblibdenowe, o powierzchni ok. $1 cm^2$ każda, zawieszono na drucie z tego sa-

me go metalu, platynowa lub grafitowa anoda oraz chlorosrebrna elektroda porównawcza.



Rys. 10. Naczynko elektrolityczne do badań chronopotencjometrycznych w solach stopionych

1 - izolacja termiczna, 2 - Rurki kwarcowe, 3 - rurki kwarcowe, 4 - katody, 5 - anoda, 6 - stopiony elektrolit, 7 - elektroda chlorosrebrna, 8 - drut srebrny, 9 - spiek kwarcowy

Naczynko pomiarowe umieszczone w oporowym piecu elektrycznym z regulowaną temperaturą zasilano ze źródła prądu stałego o napięciu ok. 200 V, zbudowanego z baterii anodowych. Schemat połączeń elektrycznych układu przedstawia rysunek 11.

Do zapisu krzywych potencjał-czas służył oscyloskop katodowy typu OK-15 połączony rurką osłoną z aparatem fotograficznym, co umożliwiało fotografowanie przebiegów w oświetlonym pomieszczeniu. Pracowano przy czułości 0,5 V/cm.

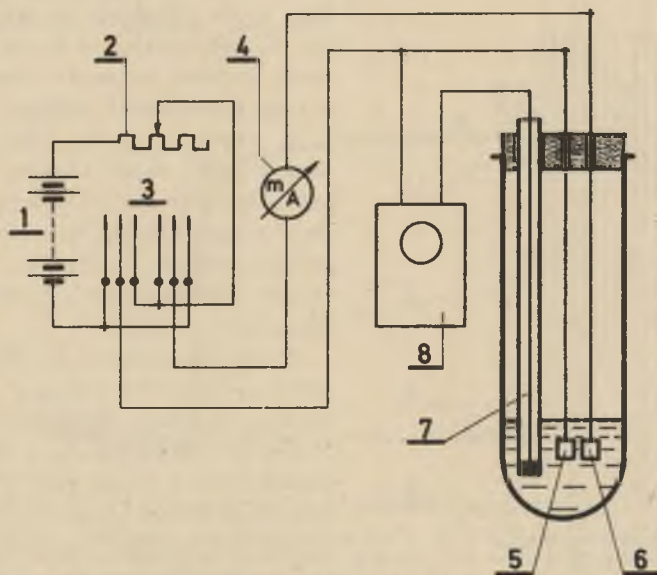
Tytan wprowadzano do stopu w postaci trójchlorku tytanu, fluorotytanianu petasowego lub dwutlenku tytanu.

Naważki soli (cz.d.a. lub ch.cz.) wchodzących w skład elektrolitu podstawowego przed wprowadzeniem do naczynka pomiarowego suszono w temperaturze 200°C w ciągu 2 godz. Dla $TiCl_3$ stosowano atmosferę ochronną argonu. Zakres stężenia badanych jonów wynosił 0,15-0,35% wag. Zbyt wysokie stężenie stwarza niebezpieczeństwo zmiany powierzchni, wskutek wydzielania się w czasie przepływu prądu większych ilości metalu na elektrodzie.

Wykonywanie pomiaru rozpoczynało, gdy potencjał katody osiągał stałą wartość. Obserwując plamkę na ekranie oscyloskopu przez wizernek tubusa, otwieraną migawkę aparatu fotograficznego w chwili, gdy dobiegała ona do końca ekranu. Po ponownym uk-

zaniu się plamki włączano prąd polaryzujący katodę o odpowiednim, ustalonym poprzednio natężeniu, otrzymując na ekranie badaną krzywą; następnie zamykano migawkę aparatu, odczytywano dokładnie natężenie prądu na miliamperomierzu i zmieniano bieguny, w celu rozpuszczenia osadzonego na katodzie metalu. Następował szybko wzrost potencjału do wartości początko-

wej, po której ustaleniu się rozpoczynano następny pomiar. Na jednej katodzie wykonywano 3-5 pomiarów, uzyskując dość dobrą powtarzalność wyników (stała wartość τT^2). Dla gęstości prądu polaryzującego 0,1-0,7 A/cm² mierzony czas przejścia wynosił 0,2-2 s.



Rys. 11. Schemat połączeń elektrycznych stosowany w badaniach chronopotencjometrycznych

1 - bateria anodowa, 2 - opornica, 3 - przełącznik, 4 - miliamperomierz, 5 - katoda, 6 - anoda, 7 - elektroda porównawcza, 8 - oscyloskop

Masa tytanu wydzielona na katodzie podczas polaryzacji trwającej ok. 2s nie przekraczała 0,05 mg, co przy jego zawartości w elektrolicie wynoszącej ok. 100 mg pozwalało założyć niezmiennosc stężenia.

Zarejestrowane na taśmie filmowej chronopotencjogramy odczytywano, mierząc na projekcji odcinek l leżący na osi odciętych pomiędzy końcowym punktem linii zerowej B i punktem przecięcia dwóch stycznych D (rys. 9). Mnożąc tę wartość przez podstawę czasu wyrażoną w s/cm oraz uwzględniając powiększenie projekcji obliczono czas przejścia τ .

Ciężar właściwy stopu przyjmowano równy ciężarowi właściwemu elektrolitu podstawowego, który obliczano z następujących zależności:

$$\text{LiCl} - \text{KCl} \quad d_T = 1,879 - 0,512 T \cdot 10^{-3} \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

$$\text{NaCl} - \text{KCl} \quad d_T = 1,976 - 0,568 T \cdot 10^{-3} \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

$$\text{NaF} - \text{KF} \quad d_T = 2,52 - 0,64 T \cdot 10^{-3} \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

$$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \quad d_T = 2,04 - 0,61 (T - 1000) \cdot 10^{-3} \text{ (g/cm}^3\text{)},$$

gdzie:

T - temperatura ($^{\circ}\text{C}$),

korzystając z danych zawartych w tablicach [29] oraz literaturze związanej z omawianym zagadnieniem [73, 75, 99, 100].

Wygląd niektórych chronopotencjogramów otrzymanych dla układu NaCl-KCl-TiCl₃ przedstawiono na rysunku 12. Wartości współczynnika dyfuzji obliczono jako średnie z 3-5 równorzędnych pomiarów (tabl. 3).

Tablica 3

Wyniki pomiarów czasu przejścia (τ) oraz obliczone wartości współczynnika dyfuzji (D) jonów Ti³⁺ w elektrolicie NaCl-KCl w temperaturze 850 i 900 $^{\circ}\text{C}$

Stężenie jonów Ti³⁺ (TiCl₃) - 0,28% wag.

Powierzchnia katody molibdenowej - 1,14 cm²

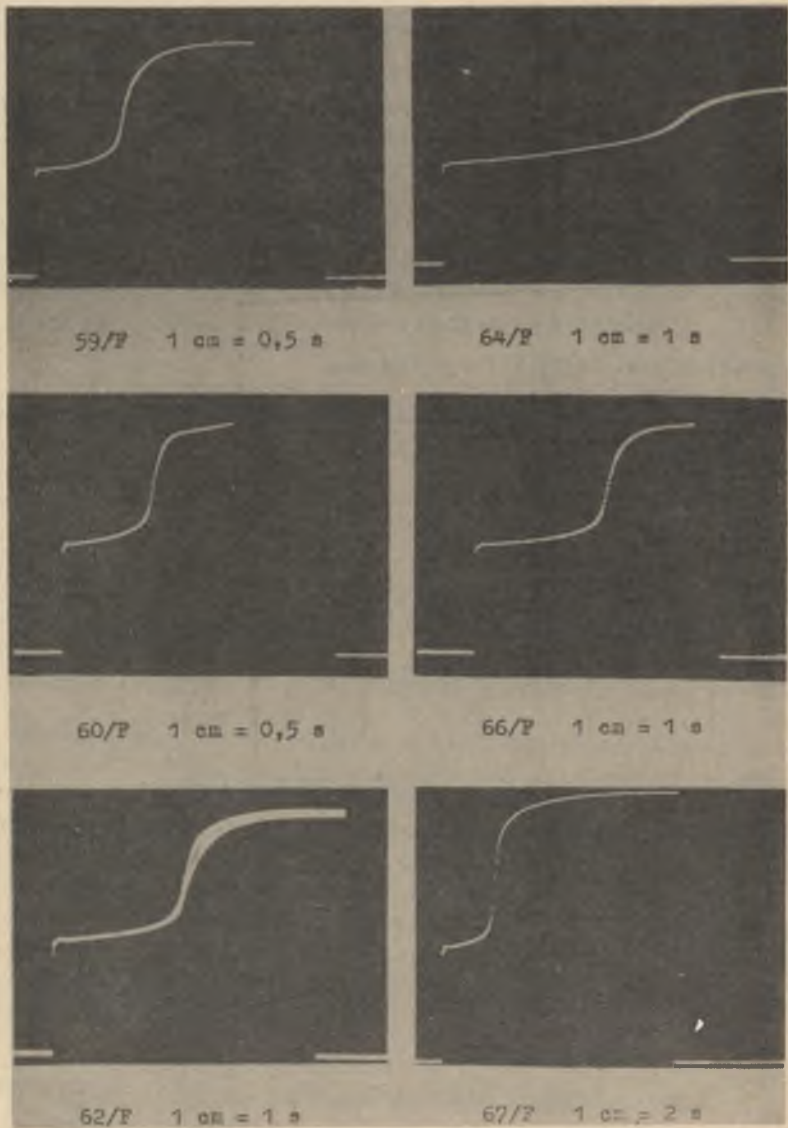
Nr pomiaru	I (mA)	T ($^{\circ}\text{C}$)	d (g/cm ³)	τ (s)	D · 10 ⁵ (cm ² /s)	D _{śr} · 10 ⁵ (cm ² /s)	-lgD _{śr}
68/F	157	850	1,50	1,65	1,81	7,09	4,149
69/F	112			3,70	7,10		
73/F	228			0,90	7,18		
74/F	178			1,55	7,26		
75/F	143	900	1,47	2,40	7,76	7,83	4,106
76/F	194			1,30	7,88		
77/F	110			4,15	7,85		

5.1.3. Omówienie wyników badań dyfuzji jonów tytanu

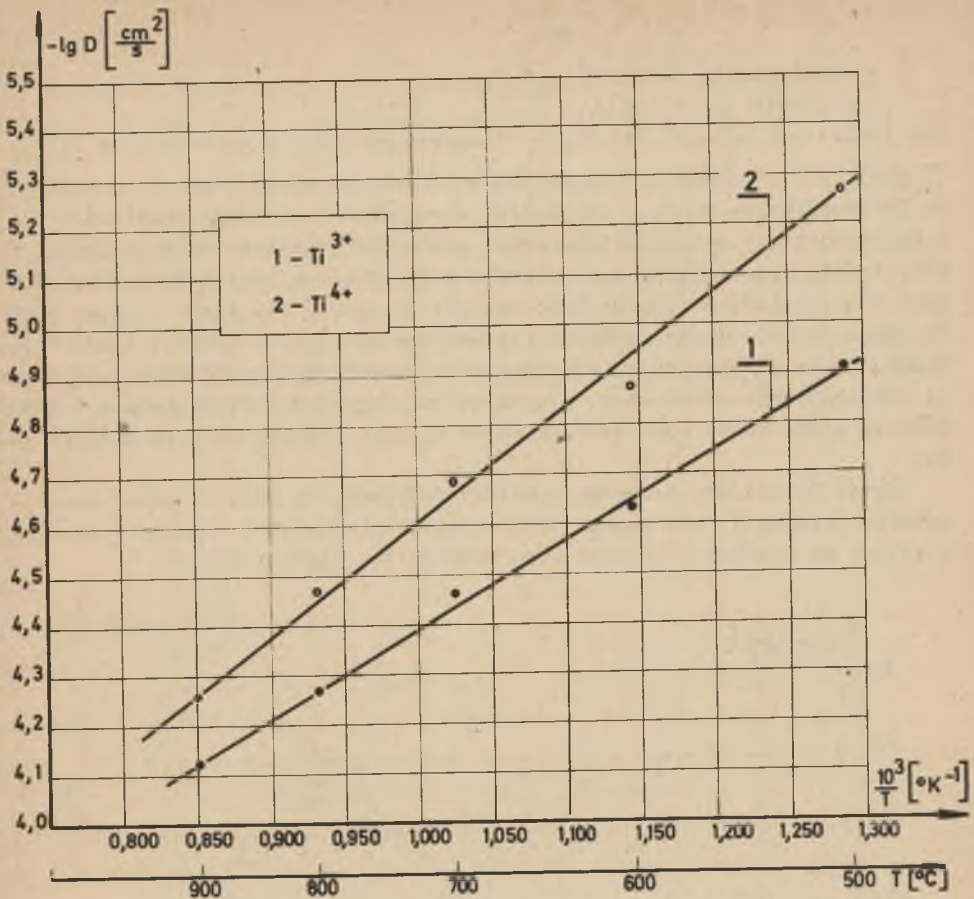
Standardowe odchylenie pojedynczego wyniku od wartości średniej otrzymanej z pięciu pomiarów wynosiło 0,56 · 10⁻⁵; kwadratowy błąd średniej równy 0,26 · 10⁻⁵ stanowił ok. 5% mierzonej wartości.

Otrzymane wartości współczynników dyfuzji przedstawione w układzie współrzędnych - lgD = f($\frac{1}{T}$) (rys. 13-16) pozwoliły również wyznaczyć energię aktywacji dyfuzji E (tabl. 4) zgodnie z równaniem:

$$\lg D = \lg D_0 - \frac{E}{2,3 R} \cdot \frac{1}{T} \quad (12)$$



Rys. 12. Chronopotencjogramy otrzymane dla elektrolitu NaCl-KCl-TiCl₃



Rys. 13. Logarytmiczna zależność współczynnika dyfuzji jonów tytanu w elektrolicie LiCl-KCl od temperatury

We wszystkich badanych elektrolitach wyższy współczynnik dyfuzji wykazują jony tytanu na niższym stopniu utlenienia (Ti^{3+}), tzn. jony o większym promieniu jonowym, podczas gdy biorąc pod uwagę podane niżej teoretyczne równanie Stokesa-Einsteina, wiążące współczynnik dyfuzji jedynie z promieniem jonu i lepkością środowiska [94]:

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r}, \quad (13)$$

gdzie:

$N = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ (mol}^{-1}\text{)},$
 T - temperatura (K),

$$R = 8,315 \cdot 10^7 \left(\frac{\text{gom}^2}{\text{s}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}} \right),$$

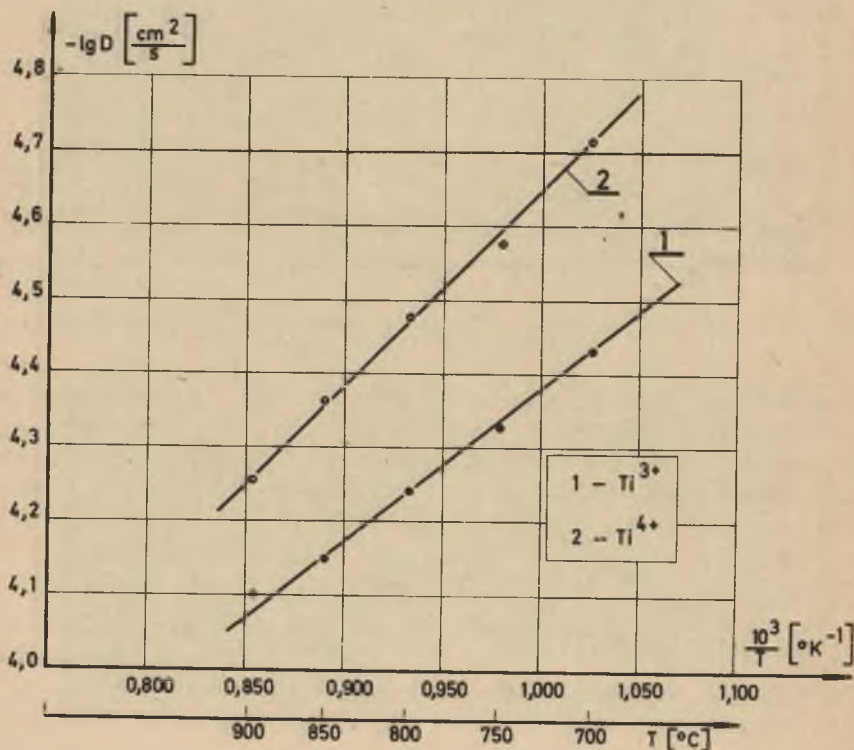
η - współczynnik lepkości $\left(\frac{\text{om} \cdot \text{s}}{\text{cm}} \right)$,

- r promień jonu (om),

dla jonów tych należało oczekiwać niższych wartości w porównaniu z Ti^{4+} .

Obliczone na podstawie tego równania wartości współczynników dyfuzji trójwartościowych jonów w stopionych mieszaninach chlorków (tabl. 5) są 1,5-2-krotnie, a czterwartościowych 3-5-krotnie wyższe w porównaniu z wartościami wyznaczonymi doświadczalnie. Podobnie wyższe wartości obliczonych w ten sposób współczynników dyfuzji otrzymano dla jonów cyrkonu [96]. Stwierdzone tak znaczne różnice tym większe im większy ładunek jonu, wykazują, że w elektrolitach stopionych, w których występuje elektrostatyczne oddziaływanie cząsteczek, wynikające z jonowej struktury tych układów, znaczny wpływ na wartość współczynnika dyfuzji wywiera również ładunek jonu.

Wzrost potencjału jonowego wywołany zwiększeniem ładunku oraz zmniejszeniem promienia jonu wzmacnia oddziaływanie otaczającej atmosfery jonowej i wpływa na obniżenie zdolności poruszania się jonów w stopie.



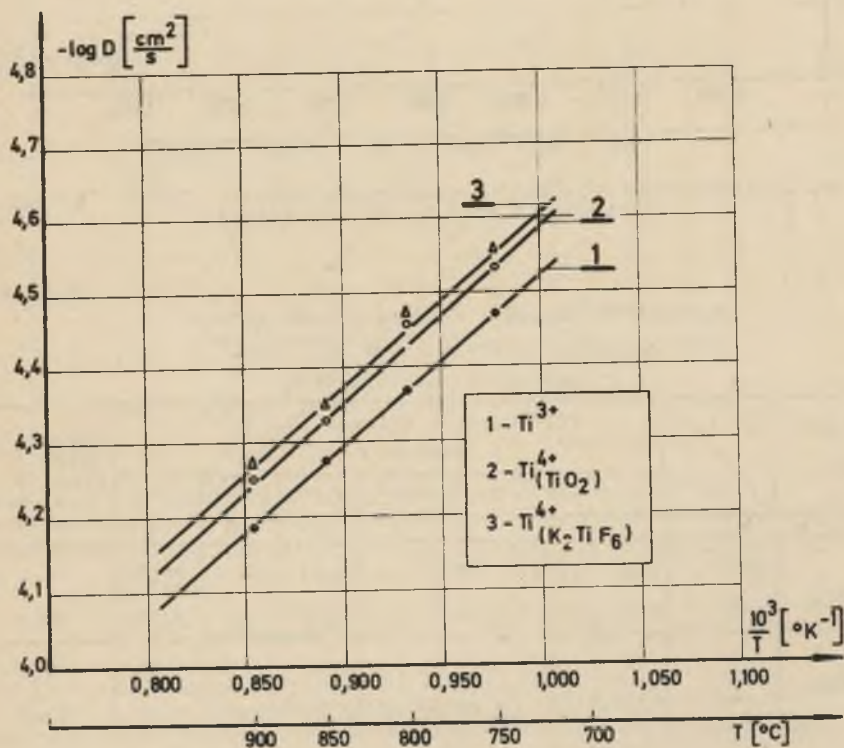
Rys. 14. Logarytmiczna zależność współczynnika dyfuzji jonów tytanu w elektrolicie NaCl-KCl od temperatury

Z porównania wpływu rodzaju środowiska na współczynnik dyfuzji (tabl. 4, rys. 17) wynika, że najwyższą "ruchliwość" wykazują jony tytanu w elektrolitach chlorkowych, mniejszą we fluorkowych i najmniejszą w boranowych, przy czym w tych ostatnich występuje najwyższa energia aktywacji dyfuzji.

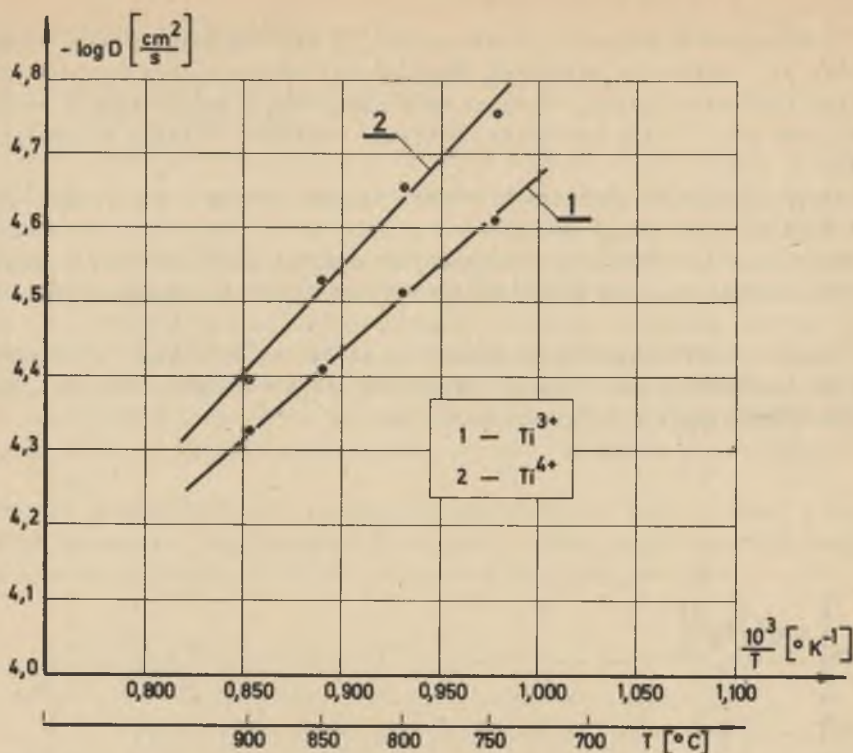
Następuje więc zwiększenie trwałości wiązań tytanu z anionami przy przejściu od chlorków do fluorków.

Znacznie niższe wartości współczynnika dyfuzji jonów tytanu w czterowartościowym są spowodowane również wysoką gęstością i lepkością stopu.

Wyznaczone wartości energii aktywacji (tabl. 4) świadczą o większym wpływie temperatury na szybkość poruszania się czterowartościowych jonów tytanu w porównaniu z trójwartościowymi.



Rys. 15. Logarytmiczna zależność współczynnika dyfuzji jonów tytanu w elektrolicie KF-NaF od temperatury



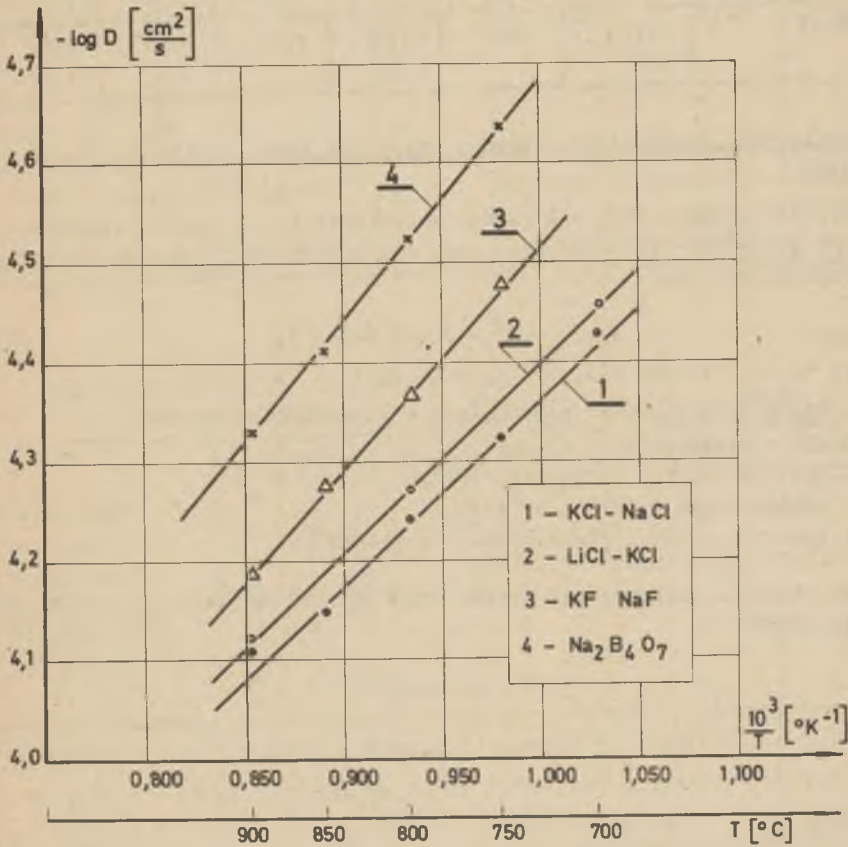
Rys. 16. Logarytmiczna zależność współczynnika dyfuzji jonów tytanu w elektrolicie $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ od temperatury

Tablica 4

Wyznaczone wartości współczynników dyfuzji oraz energii aktywacji jonów Ti^{3+} i Ti^{4+} w stopionych elektrolitach

Elektrolit podstawowy	Ti ³⁺ / Ti ⁴⁺	Współczynnik dyfuzji $D \cdot 10^5$ (cm ² /s)							Energia aktywacji E (kcal/mol)
		500°C	600°C	700°C	750°C	800°C	850°C	900°C	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
LiCl-KCl	Ti ³⁺	1,20	2,24	3,55	-	5,31	-	7,25	8,1
	Ti ⁴⁺	0,53	1,17	2,14	-	3,55	-	5,31	10,4
NaCl-KCl	Ti ³⁺	-	-	3,72	4,72	5,86	7,09	7,83	8,3
	Ti ⁴⁺	-	-	1,94	2,68	3,19	4,40	5,59	12,0

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
NaF-KF	Tl ³⁺	-	-	-	3,43	4,20	5,31	6,47	11,1
	Tl ⁴⁺	-	-	-	2,91	3,47	4,56	5,64	11,9
Na ₂ B ₄ O ₇	Tl ³⁺	-	-	-	2,43	2,97	3,89	4,66	11,4
	Tl ⁴⁺	-	-	-	1,80	2,14	2,84	4,05	13,1



Rys. 17. Logarytmiczna zależność współczynnika dyfuzji jonów Tl^{3+} w stopionych elektrolitach od temperatury

Porównanie wartości współczynników dyfuzji jonów tytanu (D) w stopionych elektrolitach, wyznaczonych doświadczalnie oraz obliczonych z równania Stokesa-Einsteina

Elektrolit podstawowy	Jon dyfundujący	Temperatura (°C)	Promień jonu (Å) (29)	Lepkość środowiska (cP) (31)	Współczynnik dyfuzji $D \cdot 10^5 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}\right)$	
					obliczone z równania Stokesa	wyznaczone doświadczalnie
LiCl-KCl	Ti ³⁺	500	0,76	3,08	2,15	1,20
		600		1,72	4,27	2,24
	Ti ⁴⁺	500	0,68	3,08	2,43	0,53
		600		1,72	5,82	1,17
KCl-NaCl	Ti ³⁺	800	0,76	1,2	8,71	5,86
	Ti ⁴⁺		0,68		9,65	3,19

5.2. Obliczenie granicznych gęstości prądu dla reakcji redukcji jonów tytanu

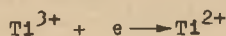
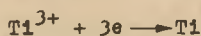
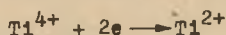
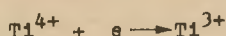
Założenia Nernsta [76] o liniowej zmianie stężenia jonów w warstwie dyfuzyjnej pozwalają wyznaczyć graniczną gęstość prądu i_{gr} posługując się następującym równaniem:

$$i_{gr} = - \frac{nF}{\delta} \cdot D \cdot C \quad (\text{A/cm}^2), \quad (14)$$

gdzie:

- n - ilość elektronów biorąca udział w reakcji elektrodowej,
- F - stała Faradaya (A · s),
- δ - grubość warstwy dyfuzyjnej (cm),
- D - współczynnik dyfuzji (cm²/s),
- C - stężenie jonów w elektrolicie (g jon/cm³).

Podczas redukcji czterowartościowych jonów tytanu możliwe są następujące reakcje katodowe:



Tablica 6

Graniczna gęstość prądu redukcji jonów Ti^{3+} w elektrolicie $NaCl-KCl$ oraz obliczona grubość warstwy dyfuzyjnej

temperatura - $850^{\circ}C$; gęstość stopu - $1,49 \text{ g/cm}^3$,
współczynnik dyfuzji jonów Ti^{3+} - $7,06 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$

Stężenie tytanu		Graniczna gęstość prądu i_{gr} (A/cm^2)		Grubość warstwy dyfuzyjnej $\delta(\text{cm})$		
(% wag. $TiCl_3$)	(gjon Ti^{3+}/cm^3)	$Ti^{3+} \rightarrow Ti^{2+}$	$Ti^{3+} \rightarrow Ti$	δ_1	δ_2	wartość średnia
7,73	$7,50 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-1}$	1,2	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$
11,59	$1,13 \cdot 10^{-3}$	$5,4 \cdot 10^{-1}$	1,7	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	

Tablica 7

Graniczna gęstość prądu obliczona dla reakcji redukcji jonów Ti^{4+} w elektrolitach $NaF-KF$ i $Na_2B_4O_7$, w temperaturze $850^{\circ}C$

Elektrolit gęstość $d(\text{g}/\text{cm}^3)$ współczynnik dyfuzji $D(\text{cm}^2/\text{s})$	Stężenie tytanu		Graniczna gęstość prądu (A/cm^2)		
	(% wag. TiO_2)	(gjon Ti^{4+}/cm^3)	$Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$	$Ti^{4+} \rightarrow Ti^{2+}$	$Ti^{4+} \rightarrow Ti$
$NaF-KF$ $d = 1,98$ $D = 4,56 \cdot 10^{-5}$	0,5	$1,25 \cdot 10^{-4}$	$4,23 \cdot 10^{-2}$	$0,84 \cdot 10^{-1}$	$1,69 \cdot 10^{-1}$
	2	$4,95 \cdot 10^{-4}$	$1,69 \cdot 10^{-1}$	$3,38 \cdot 10^{-1}$	$6,77 \cdot 10^{-1}$
	6	$1,47 \cdot 10^{-3}$	$5,07 \cdot 10^{-1}$	1,01	2,03
$Na_2B_4O_7$ $d = 2,13$ $D = 2,84 \cdot 10^{-5}$	0,5	$1,34 \cdot 10^{-4}$	$2,82 \cdot 10^{-2}$	$5,64 \cdot 10^{-2}$	$1,13 \cdot 10^{-1}$
	2	$5,36 \cdot 10^{-4}$	$1,13 \cdot 10^{-1}$	$2,26 \cdot 10^{-1}$	$4,52 \cdot 10^{-1}$
	6	$1,61 \cdot 10^{-3}$	$3,38 \cdot 10^{-1}$	$6,77 \cdot 10^{-1}$	1,35

W oparciu o wyznaczone doświadczalnie wartości współczynników dyfuzji jonów Ti^{3+} i Ti^{4+} obliczono graniczne gęstości prądu dla pierwszych pięciu reakcji w elektrolitach NaF-KF i $Na_2B_4O_7$, wykazujących zdolność rozpuszczenia dwutlenku tytanu.

Grubość warstwy dyfuzyjnej w warunkach prowadzonych doświadczeń (tabl. 6), obliczono na podstawie granicznych gęstości prądu, odczytanych z wyznaczonych w tym celu krzywych polaryzacji katody molibdenowej w elektrolicie NaCl-KCl- $TiCl_3$ (p. 5.3.2, rys. 22), dla którego znane są zależności standardowych potencjałów redukcji jonów tytanu od temperatury (p. 1.4). Wyznaczona grubość warstwy dyfuzyjnej nie odbiega od podawanej w literaturze [73].

Wartości i_{gr} obliczone dla redukcji jonów Ti^{4+} w elektrolitach NaF-KF oraz $Na_2B_4O_7$ (tabl. 7) zostały wykorzystane przy interpretacji krzywych polaryzacyjnych, przedstawionych w punkcie 5.3.2.

5.3. Badania polaryzacji katodowej

5.3.1. Aparatura i metodyka doświadczeń

Doświadczenia prowadzono metodą galwanostatyczną. Różnicę potencjałów między katodą i elektrodą porównawczą rejestrowano w chwili włączenia prądu polaryzującego na lampowym kompensatorze rejestrującym typu EZ-2, f-my "KOVO", wyposażonym w przystawkę umożliwiającą rozszerzenie zakresu pomiarowego.

W próbach z chlorkami używano kwarcowe naczynka pomiarowe; w próbach z fluorkami i boranem - naczynka alundowe (rys. 18). Stosowano katody molibdenowe, o powierzchni 0,4-0,5 cm^2 . Doprowadzenia prądu osłanianio rurkami kwarcowymi, które przechodząc przez pokrywą i usztywniający krążek cylindryczny umieszczony wewnątrz naczynka, zapewniały stałe położenie elektrod w stopie.

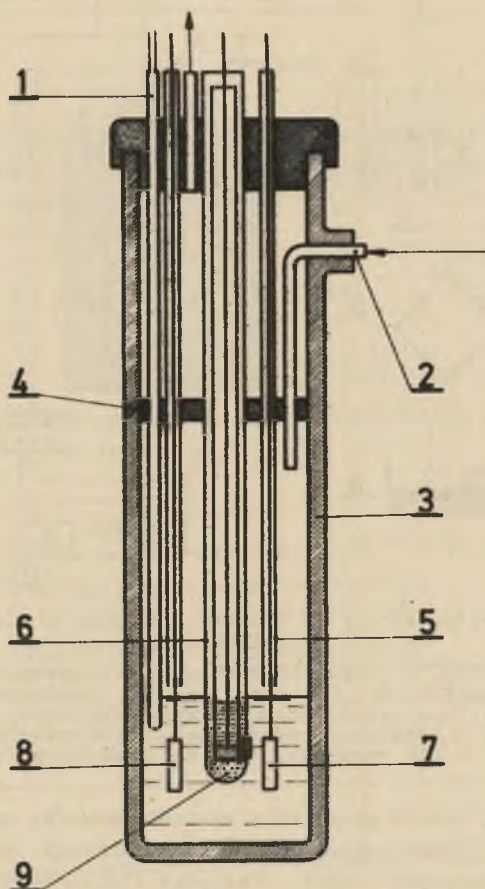
Diafragmę w próbówce elektrody porównawczej wykonywano ze spieku kwarcowego lub korundowego.

Elektrodę porównawczą wstawiano w drugą próbówkę alundową zawierającą stopiony elektrolit podstawowy, spełniającej rolę środowiska pośredniego. Używano bezwodne sole oz.d.a. lub oh.oz., które po wysuszeniu i stopieniu pozostawiano w naczynku umieszczonym w piecu elektrycznym na okres pół godziny dla całkowitego usunięcia wilgoci. Wypełniano je argonem i polaryzowano prądem w układzie przedstawionym na rysunku 19, przy włączonym kompensatorze rejestrującym, z pręszewem taśmy 50 mm/min, do osiągnięcia stałej wartości potencjału katody. Czas polaryzacji w zależności od gęstości prądu i rodzaju elektrolitu wynosił 5-20 sek.

Na taśmie rejestratora, wyskalowanego za pomocą ogniwa Westone'a, otrzymywano przebieg zmian potencjału katody w czasie polaryzacji.

Wartość potencjału elektrody niespolaryzowanej względem elektrody porównawczej odczytywano na miliwoltomierzu lampowym. Dla wyznaczenia każdej krzywej polaryzacyjnej wykonywano pomiary dla ok. 30 wartości gęstości prądu.

Uwzględniając potencjał elektrody niespolaryzowanej oraz zmierzone wartości polaryzacji sporządzono krzywe w układzie współrzędnych $\varphi_k = f(\lg i_k)$.

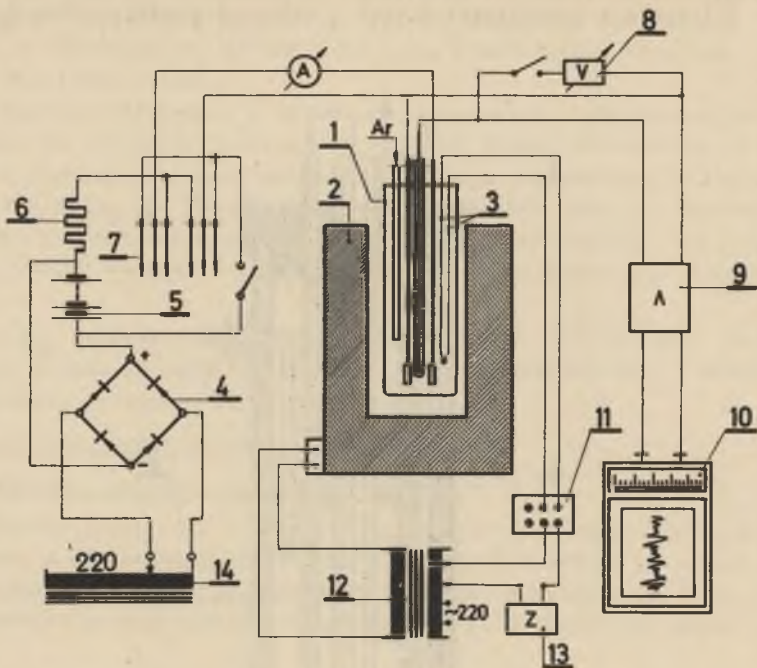


Rys. 18. Naczynko pomiarowe do badania polaryzacji w elektrolitach stopionych

1 - termopara, 2 - doprowadzenie argonu, 3 - tygiel alundowy, 4 - płytka izolacyjna usztywniająca, 5 - rurka kwarcowa, 6 - elektroda chlorosrebrna, 7 - katoda molibdenowa, 8 - anoda grafitowa, 9 - elektrolit podstawowy

5.3.2. Opis wyników badań polaryzacji katodowej

Pomiary polaryzacji przeprowadzono dla elektrolitów: NaCl-KCl-TiCl_3 , $\text{CaCl}_2\text{-NaCl-TiO}_2$, NaF-KF-TiO_2 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-TiO}_2$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaF-TiO}_2$ w temperaturze 850°C , w zakresie gęstości prądu 10^{-3} - 10^1 A/cm^2 .



Rys. 19. Schemat aparatury do badania polaryzacji elektrodowej w solach stopionych

1 - cela pomiarowa, 2 - piec elektryczny, 3 - termopara, 4 - prostownik, 5 - bateria akumulatorów, 6 - opornica, 7 - przełącznik biegunów, 8 - woltmierz lampowy, 9 - przystawka redukująca napięcie, 10 - kompensator rejestrujący, 11 - regulator temperatury, 12 - transformator, 13 - wyłącznik zegarowy, 14 - autotransformator

NaCl-KCl-TiCl₃. W celu określenia grubości warstwy dyfuzyjnej, występującej w warunkach prowadzonych doświadczeń, badania rozpoczęto od układu, dla którego wyznaczone zostały (względem elektrody chlorowej) zależności standardowych potencjałów elektrodowych od temperatury (p. 1.4) [73]. Obliczone z tych zależności potencjały standardowe dla temperatury 850°C względem elektrody ochlorosrebrnej (potencjał elektrody ochlorosrebrnej względem chlorowej wynosi -0,853) przyjmują następujące wartości:

$$E_{\text{Ti}/\text{Ti}^{2+}}^{\circ} = -0,987 \text{ V}$$

$$E_{\text{Ti}/\text{Ti}^{3+}}^{\circ} = -0,950 \text{ V}$$

$$E_{\text{Ti}/\text{Ti}^{4+}}^{\circ} = -0,703 \text{ V}$$

$$E_{\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}^{3+}}^0 = -0,876 \text{ V}$$

$$E_{\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}^{4+}}^0 = -0,419 \text{ V}$$

$$E_{\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}}^0 = -0,038 \text{ V.}$$

Najbardziej elektroujemny potencjał odpowiada redukcji jonów dwuwartościowych do metalu. Różnica pomiędzy tym potencjałem i potencjałami redukcji częściowej $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{2+}$ oraz $\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{2+}$ wynosi 0,57 i 0,11 V. Korzystając z równania Nernsta

$$\varphi = E_0 + \frac{2,3 RT}{nF} \lg (\text{Ti}^{n+}), \quad (15)$$

gdzie: $R = 8,31 \text{ J/K}$, $T = 1123 \text{ K}$, $F = 96500 \text{ A.s}$,

obliczono potencjały równowagowe redukcji poszczególnych jonów tytanu do metalu dla badanych stężeń (tabl. 8).

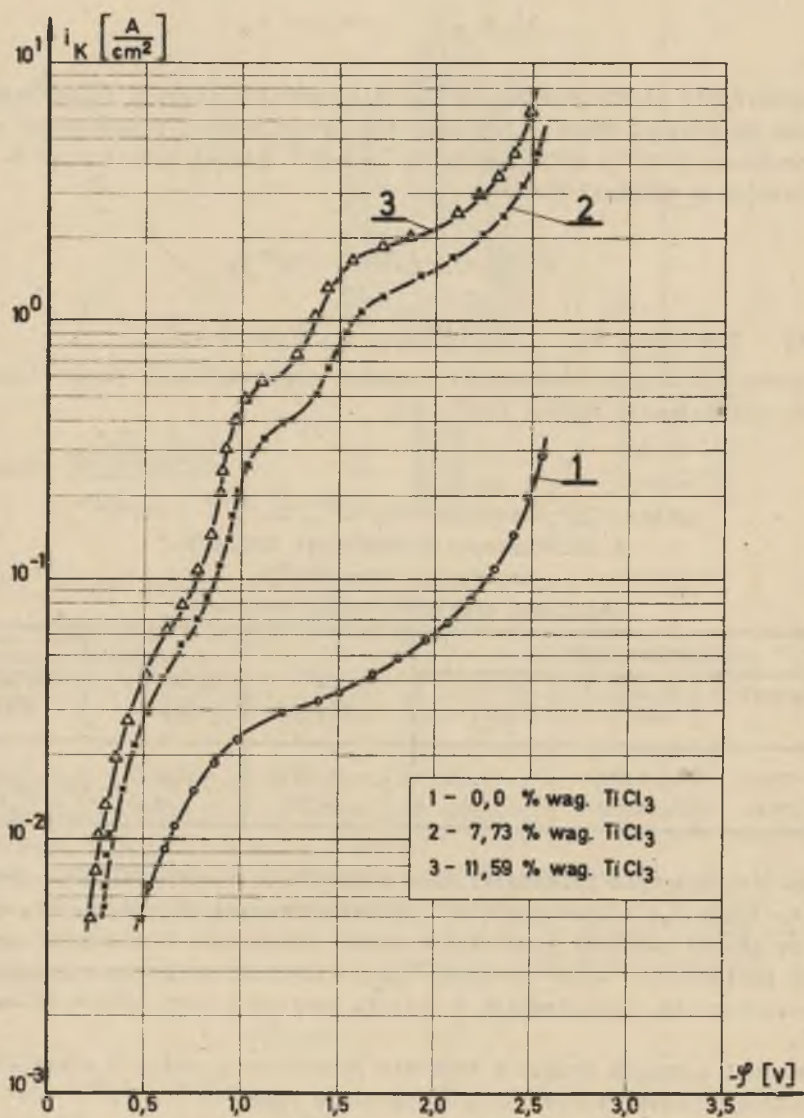
Tablica 8

Potencjały równowagowe Ti/Ti^{4+} , Ti/Ti^{3+} i Ti/Ti^{2+}
w eutektycznej mieszaninie NaCl-KCl ,
w temperaturze 850°C
(względem elektrody chlorosrebrnej)

Stężenie tytanu			Ti/Ti^{4+} (V)	Ti/Ti^{3+} (V)	Ti/Ti^{2+} (V)
% wag. Ti	% wag. TiCl_3	% wag. TiO_2			
2,4	7,73	3,36	- 0,783	- 1,059	- 1,151
3,6	11,59	5,04	- 0,775	- 1,046	- 1,131

Analiza krzywych polaryzacyjnych otrzymanych w elektrolicie NaCl-KCl zawierającym 2,4 i 3,6% wag. Ti^{3+} , przedstawionych na rysunku 20, wykazuje, że proces katodowy przebiega w dwóch stadiach. W zakresie gęstości prądu poniżej 10^{-1} A/cm^2 występuje prąd resztkowy związany z redukcją zanieczyszczeń np. pochodzących z korozji aparatury oraz tytanu utlenionego Ti^{4+} .

Odcinki krzywych leżące w zakresie potencjału 0,8-1,3 V odpowiadają elektrochemicznemu tworzeniu Ti^{2+} . Redukcja jonów Ti^{2+} i Ti^{3+} do metalu rozpoczyna się przy potencjale katody niewiele wyższym od równowagowego (dla 2,4% wag. Ti^{3+} -1,22 V, dla 3,6% wag. -1,15 V). Z dalszym podwyższeniem natężenia prądu elektrolizy potencjał katody zmienia się nieznacznie.



Rys. 20. Polaryzacja katody molibdenowej w elektrolicie NaCl-KCl- $TiCl_3$

W zakresie gęstości prądu 0,4–1,5 A/cm² dla stężenia 2,4% wag. i 0,6–2,0 A/cm² dla stężenia 3,6% (rys. 20) tytan wydziela się na katodzie wyłącznie w wyniku reakcji pierwotnej. Po osiągnięciu granicznej gęstości prądu redukcji całkowitej, następuje szybko wzrost potencjału do wartości odpowiadającej redukcji jonów metali alkalicznych.

Metale alkaliczne wykazują znaczną rozpuszczalność w solach stopionych. Sód w temperaturze 800°C rozpuszcza się w chlorku sodowym w ilości 2,8% mol [101]. Obliczony dla tych warunków z danych termodynamicznych potencjał równowagowy sodu względem elektrody chlorowej wynosi - 3,20 V [96], co w odniesieniu do elektrody ochrosrebrnej daje wartość - 2,35 V.

Uwzględniając rozpuszczalność można obliczyć potencjał standardowy redukcji jonów sodu do metalu w postaci odrębnej fazy:

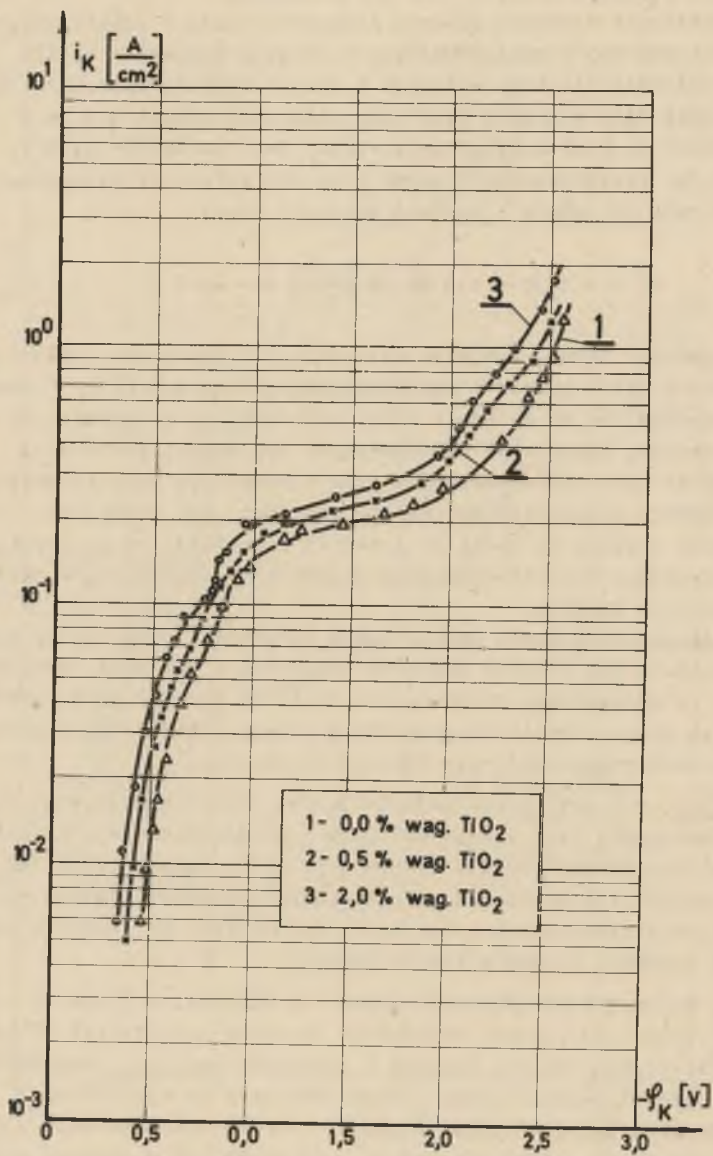
$$E^{\circ} = - 2,35 - 2,3 \frac{RT}{F} \lg \frac{0,972}{C,028} = - 2,67 \text{ V.}$$

W obszarze gęstości prądu, pomiędzy wartością graniczną dla elektrochemicznej redukcji jonów tytanu i odpowiadającą obliczonej wyżej wartości potencjału, wydzielone na katodzie atomy sodu ulegają rozpuszczeniu w stopie, z utworzeniem, zgodnie ze współczesnymi poglądami, jonów Na⁺. Jony te dyfundując od powierzchni katody w głąb elektrolitu mogą redukować napotkane w warstwie dyfuzyjnej kationy tytanu (mały kąt nachylenia krzywych). Ponieważ reakcja ta zachodzi w pewnej odległości od powierzchni elektrody, wytworzony produkt częściowo pozostaje na katodzie, a częściowo ulega rozpyleniu w stopie.

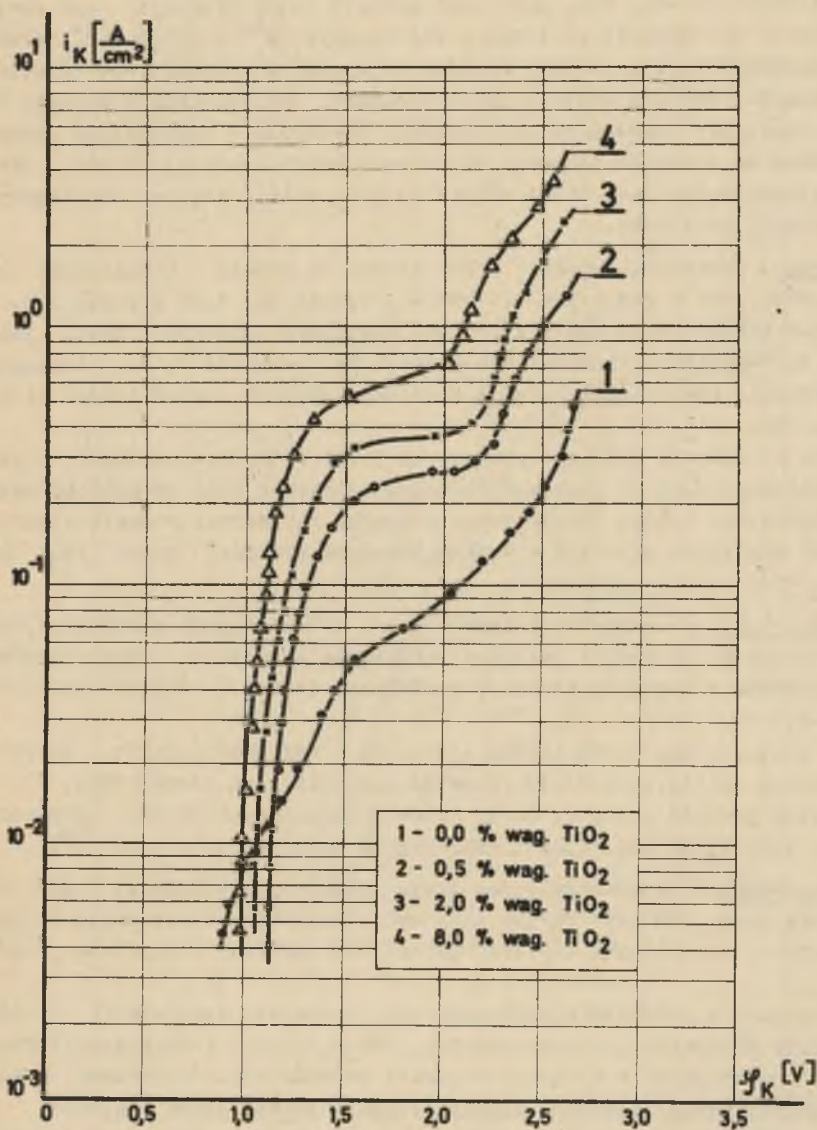
Ze wzrostem gęstości prądu udział osadu katodowego ulegającego rozpyleniu w elektrolicie jak również stężenie jonów Na⁺ w warstwie przykatodowej wzrasta. Po osiągnięciu stanu nasycenia metal alkaliczny zaczyna wydzielać się ze stopu tworząc odrębną fazę; zmiana potencjału elektrody ze wzrostem gęstości prądu staje się wówczas nieznacząca.

NaCl-CaCl₂-TiO₂. W elektrolicie NaCl-CaCl₂-TiO₂ charakterystyczną cechą polaryzacji katodowej jest bardzo zbliżony przebieg krzywych, niezależnie od zawartości dwutlenku tytanu w stopie (rys. 21). Wprowadzenie TiO₂ do układu nie zmienia ich zasadniczego charakteru; powoduje jedynie nieznaczne przesunięcie w kierunku wartości elektroododatnich, co wskazuje na wtórny charakter redukcji tytanu w tym środowisku.

NaF-KF-TiO₂. Wprowadzenie dwutlenku tytanu do stopionych fluorków metali alkalicznych (rys. 22) zmienia zasadniczo przebieg polaryzacji katodowej. Na krzywych występują odcinki pionowe w obszarze 1–1,5 V, odpowiadające redukcji częściowej jonów tytanu, przypuszczalnie z wydzieleniem niżej wartościowych jego połączeń typu (Na,K)₂TiF₄ w postaci odrębnej fazy, o czym świadczy znikoma zmiana potencjału elektrody ze wzrostem gęstości prądu.



Rys. 21. Polaryzacja katody molibdenowej w elektrolicie $\text{NaCl-CaCl}_2\text{-TiO}_2$



Rys. 22. Polaryzacja katody molibdenowej w elektrolicie $NaF-KF-TiO_2$

Na krzywej występuje szczególnie wyraźnie zaznaczony prąd graniczny redukcji częściowej, po którego osiągnięciu potencjał elektrody wzrasta do wartości 2,2–2,4 V. Drugie załamanie krzywej może więc być wywołane redukcją całkowitą tytanu, zachodzącą z wysoką polaryzacją, wskutek niskiego stężenia jonów Ti^{2+} tworzących trudnorozpuszczalne związki, jak też wydzieleniem metali alkalicznych.

Dla stężenia 2% wag. TiO_2 graniczna gęstość prądu redukcji częściowej jest zbliżona do wartości obliczonej dla reakcji $Ti^{4+} + 2e \rightarrow Ti^{2+}$ (tabl. 7). Dla stężenia 0,5% wag. TiO_2 wartość odczytana z krzywej jest wyższa, przypuszczalnie wskutek udziału zanieczyszczeń, pochodzących z korozji elementów aparatury narażonych na działanie szczególnie agresywnego środowiska, jakim są stopione fluorki. Na krzywej odpowiadającej 6% TiO_2 graniczna gęstość prądu jest nieco niższa od obliczonej, wskutek niecałkowitej dysocjacji dwutlenku.

$Na_2B_4O_7-TiO_2$. Potencjał redukcji jonów tytanu do metalu niezależnie od stężenia dwutlenku w granicach 0,5–6% TiO_2 wynosi ok. 1,95 V (rys. 23).

W stopie zawierającym 0,5 i 2,0% TiO_2 graniczna gęstość prądu jest zbliżona do wartości obliczonej dla reakcji $Ti^{4+} + e \rightarrow Ti^{3+}$, co wskazuje na przesunięcie równowagi jonowej w kierunku wyższych stężeń jonów trójwartościowych.

Zarówno w obszarze redukcji częściowej jak i całkowitej gęstość prądu wywiera wyraźny wpływ na potencjał katody; występuje duże nachylenie krzywych. Wydzielenie tytanu metalicznego w wyniku pierwotnej reakcji elektrodowej może zachodzić zaledwie w wąskim obszarze gęstości prądu (dla 6% wag. TiO_2 - od 0,2 do 0,7 A/cm²).

$Na_2B_4O_7-KCl-TiO_2$. W obecności chlorków (rys. 24) występuje mniejszy wpływ gęstości prądu na potencjał katody w porównaniu z czystym czteroboranem sodowym zarówno w obszarze redukcji częściowej (1,1–1,2 V) jak i całkowitej (1,8–2,3 V).

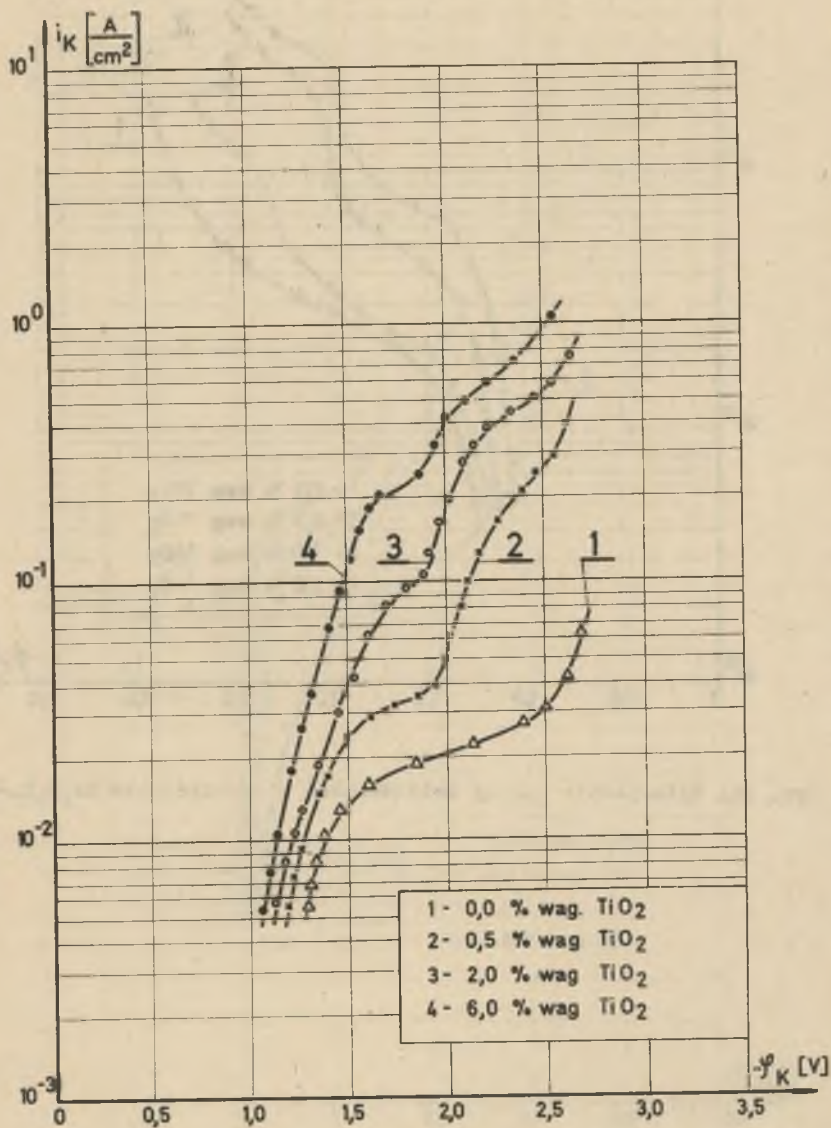
Wpływ stężenia dwutlenku tytanu występuje w zakresie 0,5–2%; powyżej tych wartości zmiany potencjału redukcji całkowitej są nieznaczne.

Graniczna gęstość prądu redukcji jonów tytanu do metalu dla stężenia dwutlenku 0,5; 2; 8% wag. wynosi odpowiednio - 0,11; 0,23; 0,29 A/cm².

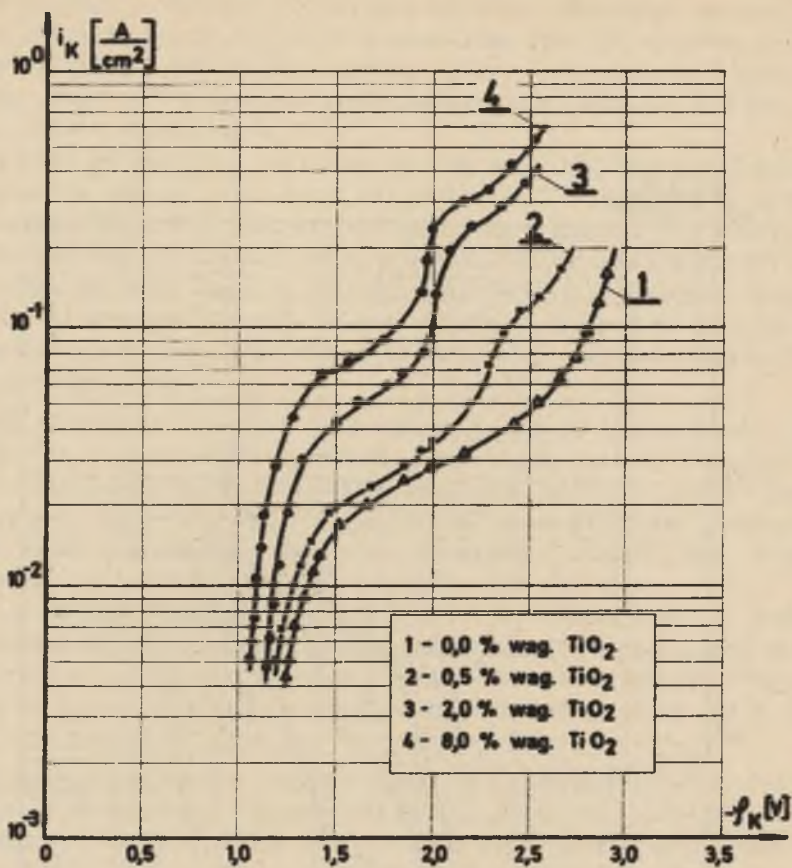
$Na_2B_4O_7-NaF-TiO_2$. Charakterystyczną cechą polaryzacji katodowej w tym elektrolicie (rys. 25) jest bardzo mały wpływ stężenia na potencjał redukcji częściowej oraz niższe wartości potencjału redukcji całkowitej 1,48–1,65 V.

Przesunięcie w kierunku elektrododatnim potencjału wydzielenia metalu w porównaniu z elektrolitami $NaF-KF-TiO_2$, $Na_2B_4O_7-TiO_2$ i $Na_2B_4O_7-KCl-TiO_2$ wskazuje na występowanie wyższego stężenia zredukowanych częściowo jonów tytanu, uwarunkowane większą rozpuszczalnością powstających związków.

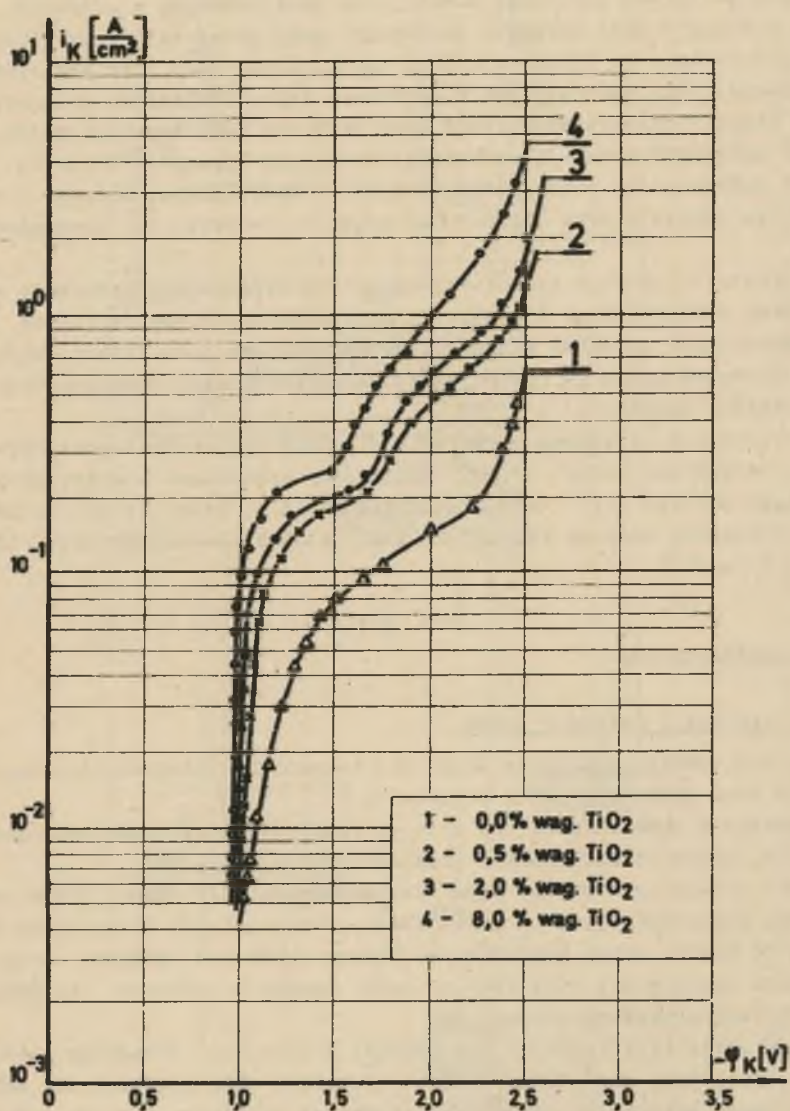
Różnica pomiędzy potencjałem redukcji częściowej i potencjałem wydzielenia tytanu metalicznego wynosi zaledwie ok. 0,5 V. Ta ostatnia reakcja



Rys. 23. Polaryzacja katody molibdenowej w elektrolicie $Na_2B_4O_7-TiO_2$



Rys. 24. Polarysacja katody molibdenowej w elektrolizie $Na_2B_4O_7-KCl-TiO_2$



Rys. 25. Polaryzacja katody molibdenowej w elektrolicie $Na_2B_4O_7-NaF-TiO_2$

elektrodowa zachodzi po przekroczeniu gęstości prądu $0,19-0,25 \text{ A/cm}^2$ i nie osiąga dyfuzyjnego prądu granicznego (rys. 27), gdyż rozpoczyna się równoczesne wydzielanie metali alkalicznych.

Przeprowadzone badania wykazują, że termoelektrolityczna redukcja trójt- i czterowartościowych jonów tytanu przebiega przez stadia pośrednie. Świadczą o tym pionowe odcinki krzywych polaryzacyjnych, leżące w zależności od stężenia tytanu i rodzaju elektrolitu podstawowego, w obszarze potencjału $0,9-1,2 \text{ V}$ oraz wyraźnie zaznaczony prąd graniczny redukcji ozęściowej. Wydzielenie na katodzie tytanu metalicznego jest więc uzależnione od rozpuszczalności powstających w warunkach termoelektrolizy połączeń metalu na niższym stopniu utlenienia oraz stężenia równowagowego jonów. Najniższy potencjał redukcji oąłkowitz dwutlenku tytanu ($1,5-1,6 \text{ V}$) występuje w eutektycznej mieszaninie fluorku z czteroboranem sodowym. W środowisku tym istnieją więc najbardziej korzystne warunki dla wydzielenia metalu.

W procesie redukcji ozęściowej najniższa polaryzacja występuje w elektrolitach zawierających fluorki, co potwierdza hipotezę tworzenia trudno rozpuszczalnych połączeń wiążących dwuwartościowe jony tytanu. Największy wpływ gęstości prądu na potencjał redukcji ozęściowej wykazują krzywe dla czteroboranu sodowego.

W stopionych fluorkach w zakresie niższych stężeń dwutlenku tytanu (2%) krytyczna gęstość prądu redukcji ozęściowej wyznaczona z krzywych polaryzacyjnych pokrywa się z wartością obliczoną dla reakcji: $\text{Ti}^{4+} + 2e \rightarrow \text{Ti}^{2+}$. W czteroboranie sodowym wartość ta jest niższa odpowiadająca redukcji: $\text{Ti}^{4+} + e \rightarrow \text{Ti}^{3+}$.

6. TERMOELEKTROLIZA

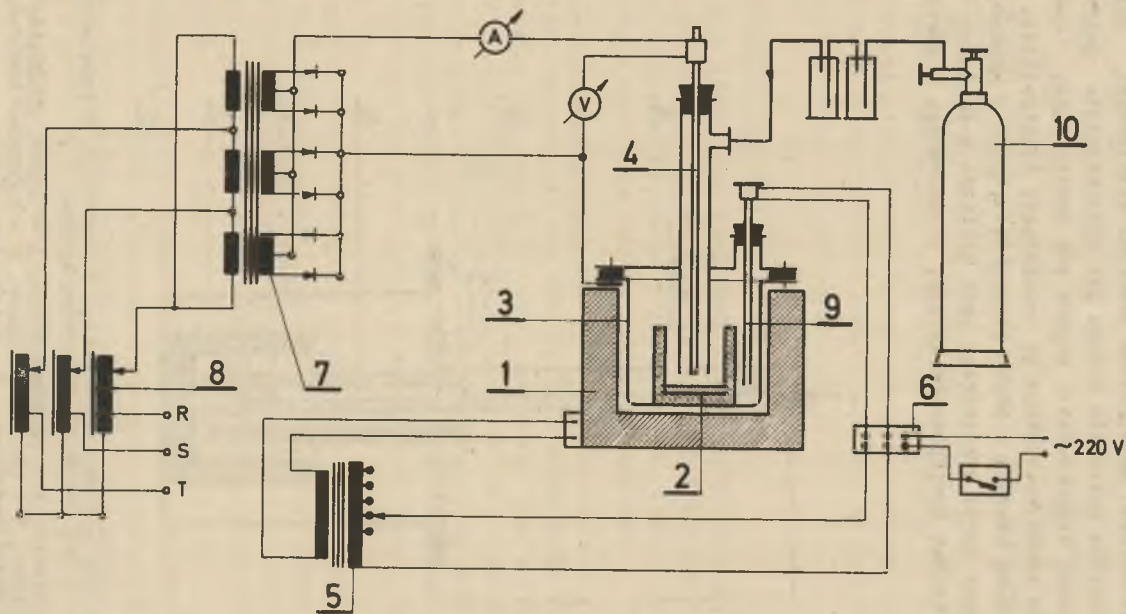
6.1. Aparatura i metodyka badań

W skład zestawu aparatury (rys. 26) wchodziły: układ elektrolizy, układ grzejny oraz układ atmosfery ochronnej.

Pierwszy z nich składał się z: elektrolizera, przyrządów pomiarowo-kontrolnych, autotransformatora i prostownika (60 A, 24 V).

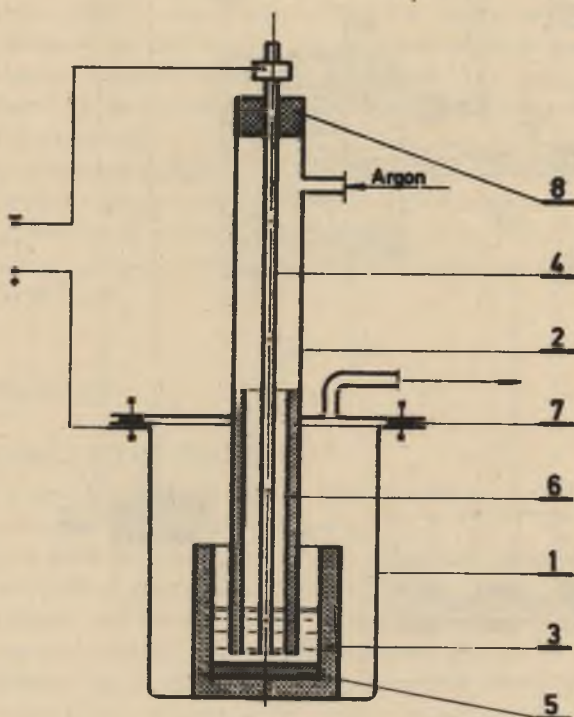
Układ grzejny stanowiły: piec silitowy tyglowy (6 kW), transformator piecowy, zegar sterujący ze stycznikiem oraz regulator temperatury z termoparą Pt/Rh-Pt. Butla argonu z reduktorem ciśnienia, płuczki wypełnione chlorkiem wapniowym i silikażelem oraz manometr cieczowy wchodziły w skład układu atmosfery ochronnej.

Konstrukcja elektrolizera umożliwiała stosowanie atmosfery ochronnej gazu szlachetnego oraz oddzielenie przestrzeni elektrodowych dla zabezpieczenia osadu katodowego przed oddziaływaniem powietrza i produktów anodowych. Elementy narażone na bezpośrednie oddziaływanie elektrolitu z wyjątkiem spolaryzowanej katodowo elektrody wykonano z grafitu lub spiekanego



Rys. 26. Schemat aparatury stosowanej w badaniach termoelektrolizy dwutlenku tytanu
 1 - piec silitowy, 2 - anoda, 3 - elektrolizer, 4 - katoda, 5 - transformator piecowy, 6 - regulator temperatury z zegarem sterujacym, 7 - prbstownik, 8 - auto-transformator, 9 - termopara, 10 - butla z argonem

tlenku glinu (alund, korund). Obudowa zewnętrzna elektrolizera (rys. 27) wykonana ze stali chromoniklowej składała się z dwóch części: osłony dolnej z umieszczoną w niej wykładziną grafitową w postaci tygla, spełniającego równocześnie rolę anody oraz górnej pokrywy z wysokim tubusem, zakończonym uszczelką gumową, przez który wprowadzano katodę i rurkę ceramiczną doprowadzającą argona. Szczelność pomiędzy dolną osłoną i pokrywą zapewniała uszczelka azbestowa, umieszczona pomiędzy kołnierzami połączonymi za pomocą śrub. Pokrywa posiadała króćce dla odprowadzania gazów anodowych oraz dodatkowego doprowadzenia argonu nad powierzchnię elektrolitu podczas chłodzenia osadu katodowego po zakończonej elektrolizie. Stosowano diafragmę alundową złożoną z dwóch elementów: płytki o grubości 5 mm, umieszczonej na dnie tygla grafitowego oraz cylindra o średnicy wewn. 35 mm, otaczającego boczną powierzchnię katody, zamocowanego w górnej części elektrolizera.



Rys. 27. Schemat elektrolizera stosowanego w badaniach termoelektrolitycznej redukcji dwutlenku tytanu

1 - korpus elektrolizera, 2 - obudowa górna, 3 - tygiel grafitowy - anoda, 4 - katoda wolframowa, 5 - płytka alundowa, 6 - cylinder alundowy, 7 - uszczelka azbestowa, 8 - uszczelka gumowa

Dwutlenek tytanu wprowadzano do tygla grafitowego na początku doświadczenia razem z pozostałymi składnikami stopu. Tygiel oraz naważki soli wchodzące w skład elektrolitu poddawano suszeniu w temperaturze 150°C , w ciągu 8 godzin. Używano argonu produkcji krajowej o czystości 99,99%. Elektrolizę właściwą poprzedzała elektroliza wstępna prowadzona w ciągu 20 minut dla usunięcia ewentualnych zanieczyszczeń. Następnie zmieniano katodę i ustalano warunki prądowe przewidziane we właściwej próbie.

Przed wyjęciem z elektrolizera katodę z osadem chłodzono w atmosferze argonu w górnej części tubusa. Rozpuszczano skrzepnięty elektrolit w gorącej wodzie, a następnie w 1% HCl, a pozostały osad przemywano, suszono, ważono i poddawano analizie chemicznej.

Próby wstępne prowadzono z katodą stalową (1H18N9T), molibdenową i wolframową. Nie stwierdzono wpływu materiału elektrodowego na przebieg elektroredukcji. Ponieważ katoda molibdenowa wykazywała wyższą odporność na korozję, w dalszych doświadczeniach ograniczono się do stosowania wyłącznie tego rodzaju tworzywa elektrodowego.

6.2. Stosowane metody analizy chemicznej

Próbkę osadu w ilości 0,2 g stapiano w tyglu kwarcowym z 25 g kwaśnego siarczanu potasowego i 5 kroplami stężonego kwasu siarkowego do otrzymania klarownego roztworu. Po schłodzeniu zawartość tygla rozpuszczano w 100 cm^3 1n H_2SO_4 i otrzymany roztwór poddawano analizie.

Oznaczenie oalkowitej zawartości tytanu. Całkowitą zawartość tytanu w produkcji katodowym oznaczano metodą kompleksometryczną [102, 103] oraz zmodyfikowaną metodą z zastosowaniem reduktora Yonesa [104]. Pierwsza polega na wytworzeniu kompleksu tytan-EDTA-nadtlenek i odmiareczkowaniu nadmiaru EDTA roztworem azotanu bizmutu w obecności oranżu ksylenowego. Ponieważ przeprowadza się ją przy pH 1-2, większość pierwiastków nie wpływa na dokładność oznaczenia. Niepożądana jest obecność żelaza oraz większych ilości glinu.

Analiza z zastosowaniem reduktora Yonesa pozwala oznaczać tytan w obecności żelaza i polega na redukcji czterowartościowego tytanu amalgamowanym cynkiem do trójwartościowego, który w atmosferze obojętnej miareczkuje się następnie 0,1 n roztworem azynu żelazowo-amonowego w obecności rodniku potasowego.

Oznaczenie zawartości azotu. Próbkę osadu stapiano z mieszaniną stężonego kwasu siarkowego, siarczanu potasowego i siarczanu miedziowego. Stop rozoleńozano wodą, alkalizowano nadmiarem wodorotlenku sodowego i oddestylowywano. Ilość amoniaku w destylacie oznaczano metodą fotometryczną miareczkującą odczynnikiem Nesslera do żółtego zabarwienia.

6.3. Wyznaczenie średniego błędu oznaczeń analitycznych tytanu

Statystyczną ocenę dokładności stosowanych oznaczeń analitycznych przeprowadzono na podstawie siedmiu równorzędnych oznaczeń zawartości metalu w gąbce tytanowej (tabl. 9).

Tablica 9

Statystyczne wyniki równorzędnych oznaczeń analitycznych zawartości tytanu w gąbce tytanowej

Metoda wersenianowa			Metoda z zastosowaniem reduktora Yonesa		
x_1 (%)	$x_1 - \bar{x}$ (%)	$(x_1 - \bar{x})^2$ (%)	x_1 (%)	$x_1 - \bar{x}$ (%)	$(x_1 - \bar{x})^2$ (%)
98,5	0,3	0,90	99,8	1,7	2,89
98,4	0,6	0,36	99,4	1,3	1,69
97,9	0,9	0,81	97,4	0,7	0,49
99,5	0,7	0,49	97,5	0,6	0,36
99,2	0,4	0,16	98,1	0,0	0,00
98,9	0,1	0,01	98,6	0,5	0,25
99,1	0,3	0,09	99,5	1,4	1,96
$\bar{x} = 98,8$ $\Sigma = 2,01$ $s = 0,58;$ $S_{\bar{x}} = 0,23;$ $l_{d,g} = 98,8 \pm 0,5$			$\bar{x} = 98,6$ $\Sigma = 7,64$ $s = 1,13;$ $S_{\bar{x}} = 0,43;$ $l_{d,g} = 98,6 \pm 0,9$		

Granice przedziału dla rzeczywistej oznaczanej wartości obliczono w sposób następujący [105]:

standardowe odchylenie

$$s = \sqrt{\frac{\sum(x_1 - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

standardowy błąd średniej

$$S_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}}$$

granice przedziału dla rzeczywistej oznaczanej wartości

$$l_{d,g} = \bar{x} \pm 2S_{\bar{x}},$$

gdzie:

x_1 - wartość pojedynczego oznaczenia,

\bar{x} - wartość średnia,

n - ilość równorzędnych oznaczeń.

Standardowe odchylenie pojedynowego oznaczenia s w metodzie kompleksometrycznej wynosiło 0,58%, w metodzie z reduktorem Yonesa - 1,13%. Odpowiadają im następujące granice przedziału dla rzeczywistej oznaczanej zawartości tytanu $I_{d,g}$: 98,3-99,3% i 97,7-99,5%.

6.4. Omówienie wyników badań osadów katodowych

6.4.1. Chemiczna analiza osadów katodowych

6.4.1.1. Wpływ elektrolitu podstawowego

Wyniki przeprowadzonych doświadczeń, zamieszczono w tablicy 10. Redukcja TiO_2 w chlorkach metali alkalicznych, charakteryzujących się małą rozpuszczalnością tego związku, nie prowadzi do wydzielenia metalu.

Elektroliza stopu zawierającego chlerek wapniowy ($NaCl-CaCl_2-TiO_2$) daje nieznaną ilość produktu katodowego, zawierającego zaledwie 41-73% tytanu. Niska wydajność prądowa oraz drobnoziarnista struktura osadu, niezależnie od gęstości prądu, potwierdzają hipotezę o wtórnym charakterze redukcji dwutlenku tytanu w tym elektrolicie.

Tablica 10

Całkowita zawartość tytanu w osadach katodowych

Skład elektrolitu podstawowego	Zawartość TiO_2 (% wag.)	Temperatura ($^{\circ}C$)	Gęstość prądu (A/cm^2)	Całkowita zawartość tytanu w osadzie katodowym (% wag.)	Pozorna wydajność prądowa (%)
$LiCl-KCl$	2	400	0,1-5	0	0
$CaCl_2-NaCl$	2	850	0,5-10	41-73	3-6
$NaF-Na_3AlF_6$	2-10	900	0,5-5	44-46	11-15
$NaF-KF$	2-5	850	0,1-8	47-74	4-25
$Na_4P_2O_7$	2-10	950	0,1-5	52-54	2-32
$Na_2B_4O_7$	2-15	850-900	0,1-8	60-84	10-34
$Na_2B_4O_7-KCl$	2-5	850	0,1-8	72-83	5-16
$Na_2B_4O_7-NaF$	2-8	800-850	0,1-8	78-94	24-45

W środowisku fluorków metali alkalicznych nie uzyskano również dobrych wyników, wskutek tworzenia szczególnie trudno rozpuszczalnych połączeń tytanu na niższym stopniu utlenienia (wysoka polaryzacja redukcji całkowitej p. 5.3.2). Podobnie niską zawartość tytanu wykazała analiza osadów otrzymanych w mieszaninie fluorku sodowego i kriolitu oraz w pyrofosforanie sodowym.

Śród badanych elektrolitów najlepsze wyniki, zarówno pod względem jakości produktu jak i pozornej wydajności prądowej, otrzymano w stopach

zawierających ortoborany sodowy, a przede wszystkim w mieszaninie ortoboranu z fluorkiem (tabl. 10 rys. 28), dla której w badaniach omówionych w punkcie 5.3.2 stwierdzono najniższą wartość potencjału redukcji jonów tytanu do metalu (ok. 1,5 V).



Rys. 28. Katoda z osadem otrzymanym w stopie $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaF-TiO}_2$

Zanieczyszczenia występujące obok tytanu w osadzie katodowym mogą pochodzić z następujących źródeł:

- redukcji częściowej z wytworzeniem trudno- rozpuszczalnych dwu- lub trójwartościowych połączeń tytanu;
- równoczesnej redukcji obecnych w stopie kationów metali o potencjale wyładowania wyższym lub równym potencjale wydzielenia tytanu metalicznego;
- reakcji wtórnych metalu, głównie z tlenem i azotem;
- adsorpcji zanieczyszczeń rozpuszczonych w stopie oraz równoczesnego osadzania się cząstek stałych, pochodzących z korozji metalowych, ceramicznych i węglowych elementów aparatury;
- niecałkowitego oddzielenia stopu.

Ponieważ obecność zanieczyszczeń może być związana zarówno z obiektywnymi warunkami procesu jak i niedostatecznym zabezpieczeniem osadu przed oddziaływaniem powietrza w czasie trwania elektrolizy lub ochłodzenia katody, wykonano oznaczenie zawartości azotu w produkcie katodowym, która jest pewnego rodzaju wskaźnikiem prawidłowości prowadzenia doświadczeń. Zawartość azotu w osadach wynosiła 0,007-0,033%.

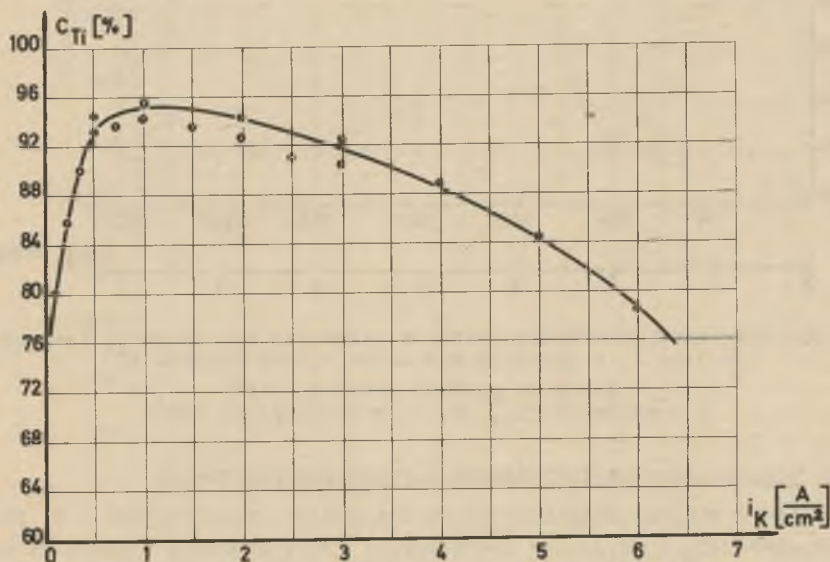
6.4.1.2. Wpływ parametrów elektrolizy na zawartość tytanu w osadzie katodowym, wydzielonym z elektrolitu $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaF-TiO}_2$

Przeprowadzono badania wpływu katodowej gęstości prądu, temperatury i stężenia dwutlenku na wyniki termoelektroredukcji, w celu określenia zakresu parametrów elektrolizy, umożliwiających uzyskanie maksymalnej zawartości tytanu w produkcie katodowym. Odległość międzyelektrodowa ograniczona konstrukcją elektrolizera i wymiarami komory pieca, które z kolei były uzależnione od mocy grzewczej i temperatury procesu, pozostawała stała i wynosiła 50 mm.

Zakres katodowej gęstości prądu odpowiadający, zgodnie z przebiegiem krzywych polaryzacyjnych, bezpośredniej redukcji dwutlenku do metalu dla

2% wag. TiO_2 wynosi 0,22–1,5 A/cm² (rys. 25). Powyżej 1,5 A/cm² w procesie katodowym będą więc brały udział również jony sodu lub boru, przy czym wg danych zawartych w literaturze [100] nawet w czystym czteroboranie sodowym jako pierwszy wydziela się sód. Ze względu na warunki elektrokryształizacji metalu niższe gęstości prądu są korzystniejsze, gdyż sprzyjają tworzeniu osadów grubokryształowych adsorbujących mniej zanieczyszczeń.

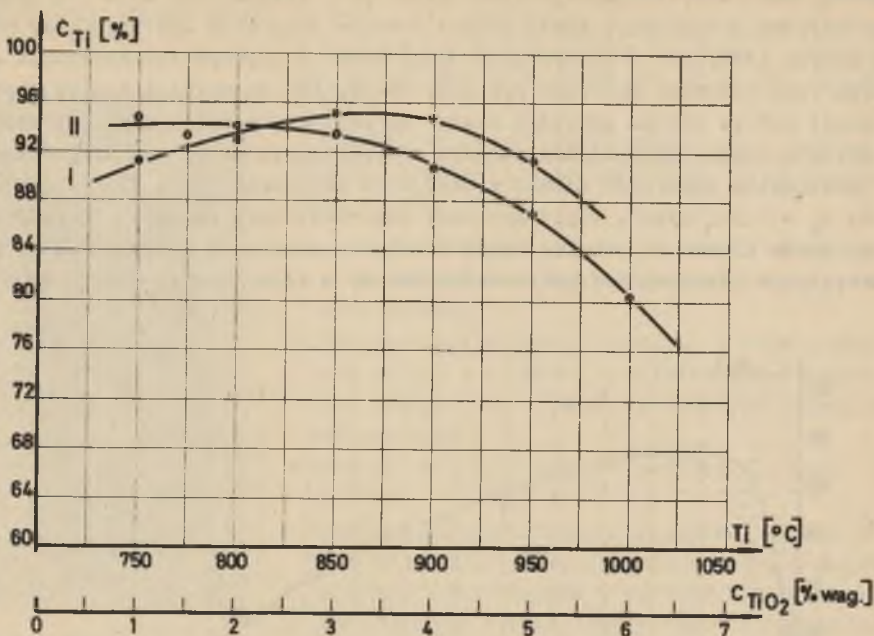
Maksymalną zawartość tytanu w produkcie katodowym (rys. 29) otrzymano przy $i_K = 0,5\text{--}2$ A/cm², czyli gęstości odpowiadającej redukcji bezpośredniej jonów tytanu do metalu. Pewne różnice w granicach zakresu wynikają z rozwinięcia rzeczywistej powierzchni katody w warunkach osadzania metalu.



Rys. 29. Zależność zawartości tytanu w produkcie katodowym (C_{Ti}) od gęstości prądu (i_K)
Stężenie TiO_2 2% wag; temperatura 850°C

Wpływ temperatury i stężenia dwutlenku tytanu przedstawia rysunek 30. Jakkolwiek względy ekonomiczne przemawiają za prowadzeniem termoelektrolizy w temperaturze jak najniższej, to jednak w przypadku wydzielania metalu w fazie stałej celowe jest stosowanie temperatury wyższej sprzyjającej powstawaniu gruboziarnistych osadów. Jako optymalny zakres temperatury można przyjąć 850–900°C.

Wyraźny wpływ na jakość produktu wykazuje stężenie dwutlenku. Wysokoprocentowe osady otrzymano w stopach zawierających 1–4% wag. TiO_2 z pozorną wydajnością prądową 24–45%.



Rys. 30. Zależność zawartości tytanu w produkcie katodowym od temperatury (krzywa I) i stężenia dwutlenku tytanu (krzywa II)

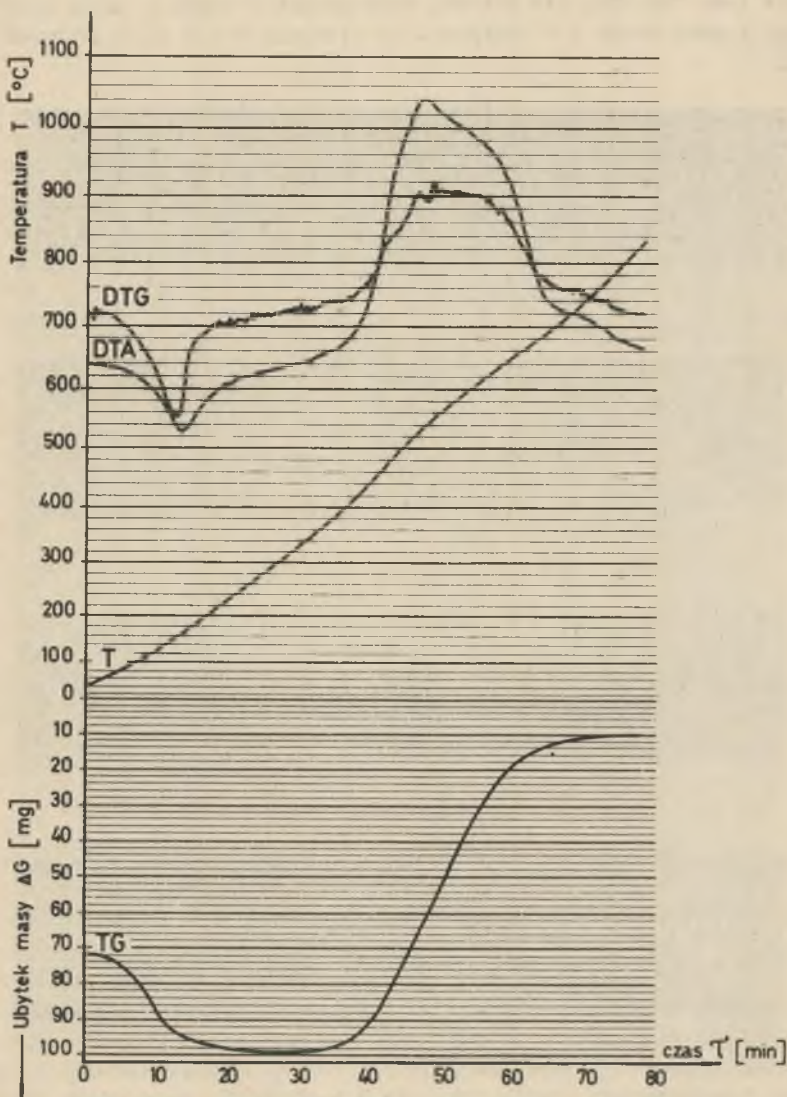
Katodowa gęstość prądu 2 A/cm²
 I - stężenie TiO₂ 2%; II - temperatura 850°C

6.4.2. Analiza termogravimetryczna i rentgenostrukturalna

Termiczna analiza różnicowa osadu katodowego, wytworzonego w stopie Na₂B₄O₇-NaF-TiO₂ w warunkach optymalnych, przeprowadzona w atmosferze powietrza na derywatografie produkcji węgierskiej, f-my MOM, typ G-426, wykazuje jeden wyraźnie zaznaczony efekt egzotermiczny w zakresie temperatury 350-520°C, charakterystyczny dla utlenienia tytanu metalicznego oraz efekt endotermiczny, w zakresie temperatury 40-140°C, odpowiadający odparowaniu wody (krzywa DTA, rys. 31).

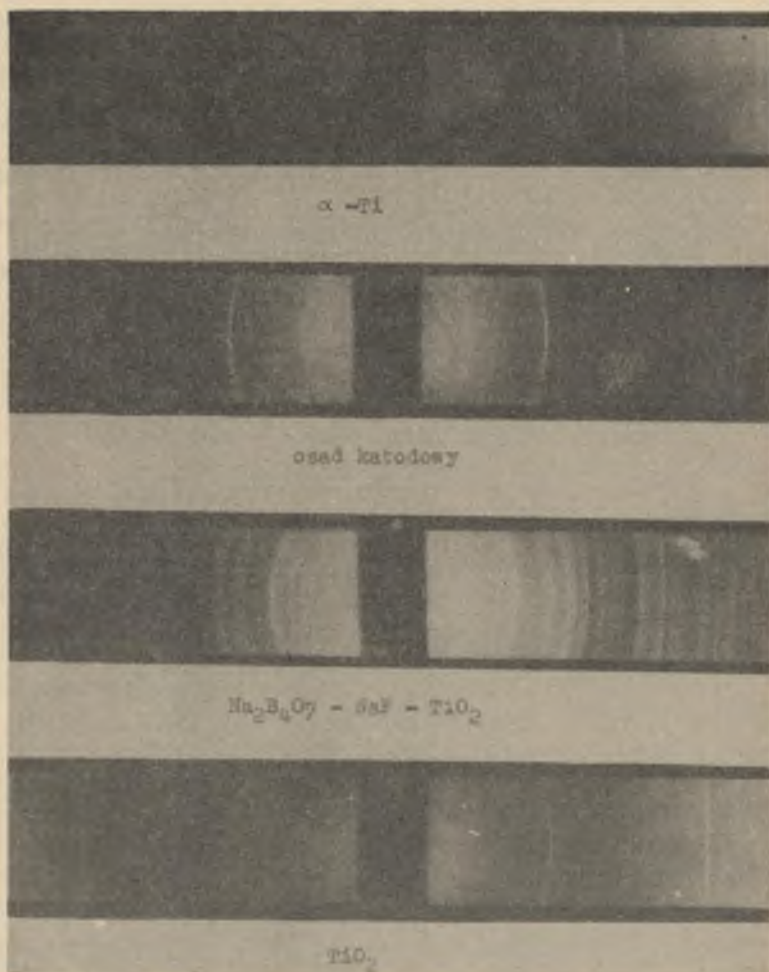
Towarzyszący efektowi egzotermicznemu przyrost masy próbki wynosi 37.5% wag. w stosunku do masy końcowej (krzywa TG), co odpowiadałoby zawartości dwutlenku tytanu równej 86%. Analiza termogravimetryczna potwierdza więc w pewnym stopniu wyniki analizy chemicznej (94,2% Ti) świadczące o wysokiej zawartości tytanu metalicznego w badanym osadzie. Różnica kilku procent może być spowodowana niecałkowitym utlenieniem głębszych warstw ziaren metalu do TiO₂ lub występowaniem pewnej ilości tytanu w postaci związanej.

W celu skontrolowania charakteru zanieczyszczeń obecnych w osadzie katodowym, próbki o niższej zawartości tytanu otrzymane w stopie $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaF-TiO}_2$ poddano fazowej analizie rentgenostrukturalnej metodą proszkową Debye'a - Scherrerera [106].



Rys. 31. Derivatogramy osadu otrzymanego w stopie $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaF-TiO}_2$. Masa początkowa próbki 200 g

Tytan występuje w dwóch odmianach krystalograficznych α i β , przy czym temperatura przemiany postaci α (układ heksagonalny) w postać β (układ regularny) wynosi 885°C . Tablica 11 podaje odległości międzypłaszczyznowe d dla α -Ti oraz osadu katodowego, otrzymanego w stopie $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - NaF , których rentgenogramy zamieszczono na rysunku 32. Sporządzono je na aparacie f-my VEM NRD, typ TUR-60, wyposażonym w lampę z anodą kobaltową, używając kamery Debye a - Scherrerera, o średnicy 114,6 mm, z filtrem żelaznym.



Rys. 32. Rentgenogramy α -Ti, TiO_2 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - NaF - TiO_2 oraz osadu katodowego otrzymanego w stopie $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - NaF - TiO_2

Mają na uwadze duże powinowactwo tytanu do tlenu, w tablicy 12 zestawiono literaturowe wartości odległości międzypłaszczyznowych d dla tlenków [107-110]. Porównanie tych wartości z obliczonymi dla badanej próbki (tabl. 11) nie wykazuje obecności w osadzie katodowym żadnego ze znanych tlenków tytanu.

Tablica 11

Odległości międzypłaszczyznowe d dla α -Ti
oraz osadu katodowego otrzymanego
w stopie $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaF-TiO}_2$

α -Ti układ heksagonalny		Osad katodowy	
d (Å)	intensywność (I/I') (%)	d (Å)	intensywność
		5,93	silna
		4,54	słaba
		3,68	sł. średnia
		3,50	słaba
		3,16	b. silna
		2,92	sł. średnia
		2,84	b. słaba rozm.
		2,61	średnia
2,54	0,27	2,56	słaba
		2,49	b. słaba
		2,40	b. słaba
2,34	0,20	2,34	słaba
2,23	1,00	2,23	silna
		2,16	b. słaba
		2,03	śr. silna
		1,83	dublet b. słaby
1,72	0,13	1,72	b. słaba

Układ prążków na rentgenogramach sporządzonych dla badanego osadu oraz stopu $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaF-TiO}_2$ (rys. 32) pozwala również stwierdzić nieobecność skrzepniętego elektrolitu w wyodrębnionym produkcie.

Występowanie w osadzie katodowym obok tytanu metalicznego drugiej fazy jest więc prawdopodobnie wynikiem samego procesu termoelektrolizy i równowagi układu utworzonego przez elektrolit i produkty termoelektroredukcji.

Zestawienie odległości międzypłaszczyznowych d dla tlenków tytanu [107-110]

TiO ₂ (rutyl)		Ti ₂ O ₃ -3-4 TiO ₂		Ti ₂ O ₃ -TiO ₂		Ti ₂ O ₃		Ti ₃ O ₅ (anosowit)		TiO _{0,4}		
d (Å)		I I'	d (Å)	I/I' (%)	d (Å)	I/I' (%)	d (Å)	I/I' (%)	d (Å)	I/I' (%)	d (Å)	I/I' (%)
[107]	wyzna- ozona											
3,24	3,229	średnia	3,452	średnia	3,404	silna	2,68	50	3,48	silna	2,445	10
2,49	2,476	sł.średnia	3,265	średnia	3,215	słaba	2,52	50	2,15	średnia	2,117	100
2,29	2,282	b. słaba	3,057	średnia	3,036	silna	2,21	20	2,10	średnia	1,497	80
2,19	2,176	słaba	2,986	średnia	2,603	słaba	1,86	70	1,91	słaba	1,276	5
2,05	2,043	b, słaba	2,466	średnia	2,543	słaba	1,69	50	1,88	średnia	1,222	30
1,69	1,682	silna	2,161	średnia	2,294	średnia	1,86	100	1,61	słaba	1,059	15
1,62	1,620	sł.średnia	2,062	średnia	2,136	silna	1,62	20			0,971	5
1,485	1,476	słaba	1,881	średnia	2,053	silna	1,49	50			0,947	30
1,449	1,448	słaba	1,677	silna	1,859	silna	1,47	70			0,864	20
1,355	1,358	średnia	1,657	silna	1,679	średnia	1,37	50			0,815	1
	1,345	sł.średnia	1,622	silna	1,659	silna	1,23	20				
			1,488	silna	1,609	silna	1,16	70				
			1,420	silna	1,484	silna	1,12	70				
			1,396	śr.rozm.	1,454	średnia	1,06	70				
			1,378	sł.rozm.	1,414	silna	0,98	50				
			1,347	słaba	1,388	silna	0,96	20				

7. WNIOSKI OGÓLNE

1. Badania rozpuszczalności dwutlenku tytanu w stopionych solach i ich mieszaninach eutektycznych, przeprowadzone w szerokim zakresie temperatury, pozwoliły wytypować elektrolity podstawowe dla termoelektrolitycznego rozkładu dwutlenku.

2. Na podstawie analizy krzywych polaryzacji katody molibdenowej w tych elektrolitach, zawierających 0-8% TiO_2 , ustalono, że najlepsze warunki termoelektroredukcji dwutlenku tytanu do metalu występują w eutektycznej mieszaninie fluorku sodowego z czteroboranem sodowym (najmniejsza polaryzacja, najniższy potencjał wydzielenia metalu).

Stwierdzono również, że termoelektrolityczna redukcja zarówno trój- jak i czterowartościowych jonów tytanu przebiega przez stadia pośrednie redukcji cząsteczkowej. Wydzielenie tytanu metalicznego na katodzie jest więc uzależnione od rozpuszczalności powstających w środowisku reakcji połączeń tytanu na niższym stopniu utlenienia i stężenia równowagowego jonów.

3. Chemiczna, termogravimetryczna i rentgenostrukturalna analiza osadów katodowych, otrzymanych w skali laboratoryjnej na katodzie molibdenowej, potwierdziły słuszność przewidywań odnośnie optymalnego środowiska termoelektroredukcji. Całkowita zawartość tytanu w produkcie katodowym, otrzymanym w stopie zawierającym 1-4% TiO_2 przy gęstości prądu 1-2 A/cm^2 i temperaturze 850-900°C, wynosiła 92-95%.

4. Znikoma zawartość azotu (poniżej 0,1%) w osadzie katodowym otrzymanym w elektrolicie $Na_2B_4O_7-NaF-TiO_2$ oraz stwierdzona metodą fazowej analizy rentgenostrukturalnej nieobecność tlenków tytanu pozwalają sądzić, że występująca obok $\alpha-Ti$ niezidentyfikowaną fazę krystalograficzną tworzy przypuszczalnie połączenie tytanu powstające w wyniku procesu elektroredukcji.

5. Badania dyfuzji jonów tytanu w eutektycznych mieszaninach chlorków, fluorków oraz czteroboranie sodowym, przeprowadzone metodą chronopotencjometryczną wykazały, że niezależnie od rodzaju stopu, jony na niższym stopniu utlenienia, tzn. o większym promieniu jonowym, posiadają wyższy współczynnik dyfuzji.

Stwierdzony wpływ potencjału jonowego na zdolność poruszania się jonu w stopie wynika z elektrostatycznego oddziaływania międzycząsteczkowego, uwarunkowanego jonową strukturą soli stopionych. Wykazano rozbieżność pomiędzy wartościami współczynnika dyfuzji wyznaczonymi eksperymentalnie i obliczonymi z teoretycznego równania Stokesa-Einsteina wiążącego badaną wielkość jedynie z promieniem jonu i lepkością środowiska, co wskazuje na konieczność uwzględnienia w przypadku cieczy jonowych ładunku jonu.

6. Z badań rozpuszczalności tytanu metalicznego w stopionych elektrolitach wynika, że wprowadzenie dwutlenku tytanu do stopów zawierających chlorki zwiększa szybkość rozpuszczenia metalu, wskutek uwarunkowanego termodynamiczną równowagą jonową oddziaływania na metal jonów Ti^{4+} . Oddziaływanie to może być źródłem zwiększonych strat produktu katodowego w procesie termoelektrolizy, szczególnie w przypadku niedostatecznej przyczepności wydzielanego metalu do powierzchni katody.

LITERATURA

- [1] Chimiozeskaja tiechnologia i mietalżurgia titana, sbornik pieriewodow, część II, Izd. Innostr. Literatury, Moskwa, 1954.
- [2] Chimiozeskaja tiechnologia i mietalżurgia titana, sbornik pieriewodow, część I, Izd. Innostr. Litieratury, Moskwa, 1954.
- [3] Mathewson C.H.: Min. a. Met., 25, 5 (1944).
- [4] Kaczyński J.: Tytan. WNT, Warszawa, 1961, s. 22.
- [5] Orman Z., Kozielska Z., Miklaszewska S.: Rudy i metale nieżelazne, 6, 32 i 73 (1961).
- [6] Spence N.S.: Canad. Min. Met. Bulletin, 44, 21 (1951).
- [7] Kroll W.: Métaux Corrosion Industries, 26, 329 (1951).
- [8] Mietalżurgia tinana, wyd. zbior. Izdat. Mietalżurgia, Moskwa, 1968.
- [9] Uhlig H.H., Cobb J.R.: Metal Progress, 59, 816 (1951).
- [10] Nilson L.F., Petterson O.: Z. Phys. Chem., 1, 27 (1887).
- [11] Hunter M.A.: J. Amer. Chem. Soc., 32, 330 (1910).
- [12] Weiss L.: pat. niem., 1919, nr 314791.
- [13] Van Arkel A.E., De Boer J.H.: Z. anorg. Chem., 148, 345 (1925).
- [14] Kroll W.J.: Trans. Electrochem. Soc., 76, 35 (1940).
- [15] Pat. am., 1940, nr 2205854.
- [16] Dean R.S., Long J.R., Wartman F.S., Anderson E.L.: Trans, AIME, 1966 369 (1946).
- [17] Kroll W.J., Schlechten W.J., Yerkes L.A.: Trans. Electrochem, Soc., 89, 263 (1946).
- [18] Kroll W.J., Schlechten W.J., Yerkes L.A. i inni: Trans. Electrochem. Soc., 92, 99 (1947).
- [19] Kroll W.J., Anderson C.T., Holmes H.P. i inni: Trans. Electrochem. Soc. 94, 1 (1948).
- [20] Miller G.L.: Ind. Chem., 28, 483 (1951).
- [21] Kroll W.J.: Metal Ind., 84, 325 i 401 (1954).
- [22] Kroll W.J.: Metaux Corrosion Industr., 26, 329 (1951).
- [23] Parker J., Ham J.L.: Trans. AIME, Inst. Metals Divis., 171, 416 (1947).
- [24] Kroll W.: Z. Metallkunde, 42, nr 2, 67 (1954).
- [25] Brown D.J.: Iron Age, 170, nr 15, 262 (1952).
- [26] Maddex P.J., Eastwood L.W.: Journ. of Metals, 188, 4, 634 (1950).
- [27] Runnalls O.J.C., Pidgeon L.M.: Journ. of Metals, 4, nr 8, 843 (1952).
- [28] Hampel C.A.: The enoyolopedia of electrochemistry. New York, 1964, s. 1130.
- [29] Parsons R.: Handbook of electrochemical constants. London Butterworths, Seient. Publ., 1959, s. 69.

- [30] Graojsanskij N.N., Wowkogon A.P.: Zapiski Inst. Chimii AN USSR, 7, 173, (1940).
- [31] Pawlikowski S.: Zarys elektrochemii technicznej. WNT, Warszawa, 1969 s. 357.
- [32] Brenner A., Senderoff S.: J. Electrochem. Soc., 99, 8 (1952).
- [33] Steiberg M.A., Carlton S.S., Sibert M.E., Wainer E.: J. Electrochem. Soc., 102, 332 (1955).
- [34] Wurm J.G., Gravel L., Potwin R.J.A.: J. Electrochem. Soc., 104, 301 (1957).
- [35] Kubaszewski O.: Angewandte Chemie, 72, nr 7/8, 355 (1960).
- [36] Iwanow A.J., Gopienko W.G.: Tr WAMI, nr 40, 388 (1957).
- [37] Gopienko W.G.; Iwanow A.I.: Izw. A.N. SSSR, OTN Metallurgia i Toplivo, nr 4, 15 (1960).
- [38] Alpert M.B., Schultz F.J., Sullivan W.F.: J. Electrochem. Soc. 104. 9, 555 (1957).
- [39] Alpert M.B., Hamilton J.A., Schultz F.J., Sullivan W.F.: J. Electrochem. Soc. 108. 2, 142 (1959).
- [40] Rand M.J., Reimert L.J.: J. Electrochem. Soc. 111. nr 4, 429 i 434 (1964).
- [41] Pat. USA, 1963, nr 3114685.
- [42] Pat. USA, 1963, nr 3082159.
- [43] Pat. USA, 1966, nr 3282822.
- [44] Head R.B.: J. Electrochem. Soc., 108. 8, 806 (1961).
- [45] Iwanow A.J., Maurits I.I., Gopienko W.G.: Tr. WAMI, nr 40, 380 (1957).
- [46] Pat. ang., 1953, nr 698151,
- [47] Pat. ang., 1953, nr 682919.
- [48] Kroll W.J.: Chem. and Ind., nr 10, 1314 (1960).
- [49] Opie W.R., Moles O.W.: Trans of Metallurg. Soc. of AIME 218. 646 (1960).
- [50] Pat. USA, 1966, nr 3274083.
- [51] Chem. Eng. News, nr 7, 50 (1966).
- [52] Pat. ang., 1955, nr 724198.
- [53] Anufriewa N.I., Iwanow A.I.: Izw. AN SSSR, OTN, Metallurgia i Toplivo, nr 4, 9 (1960).
- [54] Pat. USA, nr 3003934, 1961.
- [55] Bajtlieniew N.A., Miłow A.I., Ponomariew W.D.: Izw. AN Kazaoskoj SSR, 1, 63 (1963).
- [56] Bajtlieniew N.A., Miłow A.I.: Tr. Inst. Miet. i Obogaszoz. AN Kazaoskoj SSR, 12, 58 (1965).
- [57] Bajtlieniew N.A., Miłow A.I., Korotkowa P.I.: ibid. 12, 65 (1965).
- [58] Bajtlieniew N.A., Miłow A.I., Ponomariew W.D.: ibid. 22, 75 (1967).
- [59] Miłow A.I., Kuczanskaja O.F., Bajtlieniew N.A., Ponomariew W.D.: Trudy Inst. Miet. i Obogaszoz. A.N. Kazaoskoj SSR 18, 14 (1966).
- [60] Ponomariew W.D.: Wiestn. A.N. Kaz. SSR, 4, 46 (1963).
- [61] Iwanow A.I., Anufriewa N.I.: Titan i jego splawy, Izd. AN SSSR, 1961 s. 131.
- [62] Warm I.G. i inni: J. Electrochem. Soc., 104, 5 (1957).
- [63] Hatschek R.L.: Iron Age, 172. nr 2, 73 (1953).

- [64] Sklarenko S.I., Lipkes Ja. M.: Żurn. prikl. chim. 13, nr 1,51 (1940).
- [65] Whitehurst B.W.: Steel, 136, nr 16, 107 (1955).
- [66] Pat. ang., 1954, nr 713446.
- [67] Cordner G.D.P., Werner H.W.: Australian Journ. Appl. Sci., 2, nr 3, 358 (1951).
- [68] Pat. USA, 1955, nr 2707169.
- [69] Sibert M.E., Mc Kenna Q.H., Steinberg M.A., Wainer E.J.: J. Electrochem. Soc., 102, nr 5, 252 (1955).
- [70] Pat. USA, 1955, nr 2707170.
- [71] Erwin G., Ueltz G.F.H., Washburn M.E., Electrochem. Soc., 106, 144, (1959).
- [72] Suozkow A.B., Borok A.B., Rodnyj M.N., Jermakowa T.N.: Cwient. Mietałły nr 8, 50 (1959).
- [73] Elektrochimija Rasplawlennyoh Solewych i Twiordych Elektrolitow, Trudy Inst. Elektrochimii UF AN SSSR. 3, 17, 21, 25, 41, 59 (1962).
- [74] Drossbach P.: Z. Electrochem. 56, 686 (1954); 62, 512 (1955).
- [75] Antipin L.N., Ważenin S.F.: Elektrochimija Rasplawlennyoh Solej, Mietałłurgizdat, Moskwa, 1964.
- [76] Kortüm G.: Elektrochemia. PWN, Warszawa, 1966, s. 602.
- [77] Smirnow M.W., Iwanowskij L.E., Jusżina L.D.: Trudy Inst. Elektrochimii U.F. AN SSSR 2, 153 (1958).
- [78] Piontelli R.: Z. Elektrochem. 59, 512, 778 (1955).
- [79] Karpaczew S., Rempel S.: Żurn. Fiz. Chim. 11, 144 (1938).
- [80] Pletieniew S. Rozow. W.: Żurn. Fiz. Chim. 11, 641 (1938).
- [81] Markow B., Szozerbakow I., Kalitwa W.: Żurn. Fiz. Chim. 13, 1472 (1939).
- [82] Piontelli R., Sternheim Y.: J. Chem. Phys. 23, 1358 (1955).
- [83] Drossbach P., Petliok P.: Z. Elektrochem. 58, 95 (1954).
- [84] Smirnow M.W., Łoginow N.A., Cjowkina K.A.: Fiziczeskaja Chimia Rasplawlennyoh Solej i Szlakow, Trudy Wsiesojuzn. Sowieszcz. po Fiz. Chim. AN SSR UF Inst. Elektroch., Mietałłurgizdat, Moskwa, 1962, s. 337.
- [85] Delimarskij Ju. K., Markow B.F.: Elektrochimija Rasplawlennyoh Solej, Mietałłurgizdat, Moskwa, 1960.
- [86] Drossbach P.: Z. Elektrochem. 57, 548 (1953).
- [87] Drossbach P.: Z. Elektrochem. 60, 387 (1956).
- [88] Smirnow M.W., Iwanowskij L.: Żurn. Fiz. Chim. 32, 2174 (1958).
- [89] Bardin I.P., Kazain A.L.: Izw. AN SSSR OTN, Mietałłurgia i Topliwo, nr 4, 3 (1960).
- [90] Antipin L., Pogriebnoj P., Wołynskij W.: Ukr. Chim. Żurn., AN SSSR 34, nr 7, 744 (1968).
- [91] Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen, Springer-Verlag, Berlin, 1956, s. 137.
- [92] Chemia Fizyczna, praca zbiorowa, PWN, Warszawa, 1963.
- [93] Blander M.: Motlen Salt Chemistry, Interscience Publ. New York, 1964, s. 681.
- [94] Sundhein. B.R.: Fused Salts, Mc Graw - Hill Book Comp., New York, 1964, s. 260.
- [95] Smirnow M.W., Krasnow Ju. N., Komarow W.E., Aleksiejew W.N.: Trudy Inst. Elektrochimii UF AN SSSR, 2, 59 (1966).

- [96] Baraboszkin A.N., Smirnow M.W., Sałtykowa N.A.: *ibid.* 2, 53 (1961).
- [97] Smirnow M.W., Bajewa T.F., Komarow W.E.: *ibid.* 2, 59 (1962).
- [98] Laitinen H., Ferguson N.: *Analyt. Chem.* 29, 4 (1957).
- [99] Mellors G.W., Sendoroff S.: *Proceedings of the First Australian Conference of Electrochemistry*, Pergamon Press, Sydney, 1963, s. 583.
- [100] *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, 21, 657, 665 (1953); Andrieux: *C.r.* 182, 126 (1926).
- [101] Bredig M.A., Bronstein H.R., Smith W.T.: *J. Am. Chem. Soc.* 77, 1454 (1955).
- [102] Příbil R., Veselý V.: *Talanta*, 10, 383 (1963).
- [103] Bieber B., Večeřa Z.: *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 26, 2081 (1961).
- [104] Tomson J.M.: *Anal. Chem.* 24, nr 10, 1632 (1952).
- [105] Gore W.L.: *Statistical Methods for Chemical Experimentation*, London, 1952, s. 25.
- [106] Chojnaoki J.: *Rentgenografia metalli*. PWN, 1960, s. 210.
- [107] Trojer F.: *Die oxydischen Kristallphasen der anorganischen Industrieprodukte*, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 1963.
- [108] Narita K.: *Kristalliczeskaja struktura niemetalliczeskich wkluczenil w stali*. Izd. *Mietailurgia*, 1969, s. 156.
- [109] Filonienko N.B., Kudriawcew W.I.: *Dokł. Akad. Nauk SSSR*, 86, 561 (1952).
- [110] Kessler H.D.: *Trans. Amer. Soc. Met.*, 45, 1008 (1953).

S t r e s z c z e n i e

Szerokie możliwości zastosowania tytanu jako tworzywa konstrukcyjnego we współczesnej technice wywołały wzrost zainteresowania problematyką związaną z opracowaniem bardziej racjonalnej metody jego produkcji. Z tego względu wiele uwagi poświęca się ostatnio badaniom nad wydzieleniem metalu z jego związków w procesie bezpośredniej redukcji elektrochemicznej.

Przedstawiona praca dotyczy termoelektrolityznej redukcji dwutlenku tytanu w aspekcie ustalenia warunków jego rozkładu z wydzieleniem metalu.

W oparciu o wyniki badań rozpuszczalności TiO_2 dokonano oceny przydatności stopionych soli metali alkalicznych i ziem alkalicznych oraz mieszanin eutektycznych jako elektrolitów podstawowych w tym procesie.

Dla wytypowanych układów przeprowadzono badania mechanizmu procesu katodowego, które polegały na doświadczalnym wyznaczeniu współczynników dyfuzji jonów tytanu oraz krzywych polaryzacji katodowej. Wyznaczone współczynniki dyfuzji posłużyły do obliczenia granicznej gęstości prądu redukcji częściowej i całkowitej jonów tytanu, które wykorzystano przy interpretacji krzywych polaryzacyjnych. Wyznaczono również energię aktywacji dyfuzji.

Badania dyfuzji przeprowadzono dla elektrolitów chlorkowych, fluorkowych i boranowych w zakresie temperatury $500-900^{\circ}C$, stosując metodę chronopotencjometryczną. We wszystkich przypadkach wyższe wartości otrzymano dla jonów tytanu na niższym stopniu utlenienia. Porównanie wyznaczonych w ten sposób współczynników dyfuzji z obliczonymi za pomocą równania Stokesa-Einsteina wykazuje, że w stopionych elektrolitach oprócz wymiarów jonów i lepkości środowiska na szybkość dyfuzji znaczny wpływ wywiera również ładunek jonu.

Na podstawie przebiegu krzywych polaryzacyjnych stwierdzono, że termoelektrolityczna redukcja zarówno trój- jak i czterowartościowych jonów tytanu przebiega przez stadia pośrednie.

Najkorzystniejsze warunki dla wydzielenia metalu występują w eutektycznej mieszaninie $NaF-Na_2B_4O_7$ (najniższy potencjał redukcji całkowitej).

Chemiczna analiza wykazała, że w osadach katodowych wydzielonych w tym elektrolicie występuje najwyższa zawartość całkowita tytanu, która dla optymalnych warunków termoelektrolizy wynosi 92-95%.

Analiza termogravimetryczna i rentgenostrukturalna pozwoliły stwierdzić obecność w osadzie obok tytanu metalicznego drugiej niezidentyfikowanej fazy, która jest przypuszczalnie wynikiem równowagi układu utworzonego przez elektrolit i produkty niecałkowitej redukcji jonów tytanu.

Р е з ю м е

Большие перспективы применения титана в качестве конструкционного материала в современной технике вызвали возникновение большого интереса для вопросов связанных с разработкой более рационального метода его получения. Поэтому в последнее время большое внимание обращают к исследованиям над выделением металла из его соединений в процессе непосредственного электрохимического восстановления.

Настоящая работа относится к термоэлектролитическому восстановлению двуокиси титана с точки зрения определения условий разложения этого соединения с выделением металла.

Опираясь на результатах исследований растворимости TiO_2 совершенно оценку пригодности расплавленных соединений щелочных и щелочноземельных металлов как основных электролитов в этом процессе.

Для избранных систем проведены исследования механизма катодного процесса, которые осуществлялись путём экспериментального определения коэффициентов диффузии ионов титана а также кривых катодной поляризации. Эти коэффициенты диффузии применяли для вычисления предельной плотности тока частичного и полного восстановления ионов титана, которые использовались при интерпретации поляризационных кривых. Определена также энергия активации диффузии.

Исследования диффузии проводили для хлоридных, фторидных и боратных электролитов, в области температур $500-900^{\circ}C$, хронопотенциометрическим методом.

Во всех случаях большие значения получали для ионов титана низшей валентности. Сравнение определённых таким способом коэффициентов диффузии с вычисленными с уравнения Стокса-Эйнштейна показывает, что в расплавленных электролитах кроме размеров ионов и вязкости среды значительное влияние оказывает тоже заряд иона.

На основании хода поляризационных кривых обнаружено, что термоэлектролитическое восстановление так трёх- как и четырехвалентных ионов титана проходит через промежуточные стадии. Самые полезные условия для выделения металла появляются в эвтектической смеси $NaF-Na_2B_4O_7$ (самый низкий потенциал полного восстановления).

Химический анализ показал, что в катодных осадках полученных в этом электролите появляется наибольшее суммарное содержание титана, которое для оптимальных условий термоэлектролиза составляет 92-95%.

Анализ термогравиметрический и рентгеноструктуральный допустили показать присутствие в осадке, рядом с металлическим титаном, второй неидентифицированной фазы, которая предположительно является результатом равновесия системы созданной электролитом и продуктами неполного восстановления ионов титана.

S u m m a r y

Wide perspectives of the application of titanium as a constructional material in present day technique caused the great interest in problems related with elaborating more rational method of its production. Therefore, nowadays the studies on the deposition of the metal from its compounds by direct elektroohemioal reduction process are engaging a good deal of attention.

This work relates to thermoelektrolytic reduction of titanium dioxide. It aims, in particular, at the determination of the conditions of its decomposition with metal deposition.

Based on the testing of titanium dioxide solubility, the estimation of the suitability of fused salts of alkaline and alkaline earth metals as well as their eutectio mixtures as basis electrolytes in this process have been carried out.

The mechanism of cathodic process for chosen systems has been studied. The investigations consisted in the experimental determination of diffusion coefficients of titanium ions and of the cathodic polarisation curves. The determined values of diffusion coefficients served to the calculation of limiting current density for partial and complete titanium ions reduction, which was used at polarisation curves interpretation. The activation energy of diffusion has been determined too.

The diffusion studies have been carried out for chloride, fluoride and borate electrolytes in temperature range 500-900°C, by chronopotentiometric method. In all cases higher values were obtained for titanium ions on a lower stage of oxidation. The comparison of the diffusion coefficients so determined with those calculated by Stokes-Einstein equation shows that in fused electrolytes, besides ion dimensions and medium viscosity, the ion charge exerts on diffusion rate a considerable influence, too.

Basing on the polarisation curves course it has been found that thermoelektrolytic reduction of both tri- and tetravalent titanium ions takes places through intermediate stages.

The most advantageous conditions for metal deposition occur in eutectio mixture NaF-Na₂B₄O₇ (lowest value of complete reduction potential).

Chemical analysis shows the highest total titanium content in the deposits obtained in this electrolyte amounting to 92-95% for the most favorable thermoelectrolysis process conditions.

Thermogravimetric and X-ray structure analysis allowed to detect, beside the metallic titanium, another phase in deposit, this phase being probably the result of the equilibrium in a system formed by the electrolyte and the products of uncomplete titanium ions reduction.





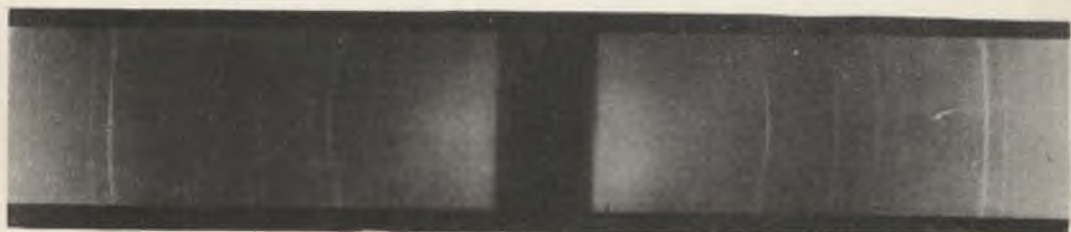
α -Ti



osad katodowy



$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - NaF - TiO_2



TiO_2

Dotyczy rentgenogramów zamieszczonych na rys. 32 (str.58)

ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

ukazują się w następujących seriach:

- A. AUTOMATYKA
- B. BUDOWNICTWO
- Ch. CHEMIA
- E. ELEKTRYKA
- En. ENERGETYKA
- G. GÓRNICTWO
- H. HUTNICTWO
- IS. INŻYNIERIA SANITARNA
- JO. JEZYKI OBCE
- MF. MATEMATYKA-FIZYKA
- M. MECHANIKA
- NS. NAUKI SPOŁECZNE
- O. ORGANIZACJA

Dotychczas ukazały się następujące zeszyty serii Ch:

Chemia z. 1, 1954 r., s. 87, zł 13,—	Chemia z. 35, 1967 r., s. 105, zł 8,—
Chemia z. 2, 1957 r., s. 140, zł 29,25	Chemia z. 36, 1967 r., s. 75, zł 5,—
Chemia z. 3, 1959 r., s. 110, zł 24,20	Chemia z. 37, 1967 r., s. 107, zł 7,—
Chemia z. 4, 1961 r., s. 30, zł 2,80	Chemia z. 38, 1967 r., s. 90, zł 6,—
Chemia z. 5, 1961 r., s. 165, zł 34,—	Chemia z. 39, 1967 r., s. 180, zł 10,—
Chemia z. 6, 1961 r., s. 33, zł 3,15	Chemia z. 40, 1967 r., s. 132, zł 8,—
Chemia z. 7, 1961 r., s. 62, zł 10,—	Chemia z. 41, 1968 r., s. 54, zł 4,—
Chemia z. 8, 1961 r., s. 58, zł 6,30	Chemia z. 42, 1968 r., s. 86, zł 6,—
Chemia z. 9, 1962 r., s. 119, zł 9,—	Chemia z. 43, 1968 r., s. 62, zł 4,—
Chemia z. 10, 1962 r., s. 58, zł 5,80	Chemia z. 44, 1968 r., s. 53, zł 4,—
Chemia z. 11, 1962 r., s. 110, zł 8,40	Chemia z. 45, 1968 r., s. 68, zł 4,—
Chemia z. 12, 1962 r., s. 148, zł 11,50	Chemia z. 46, 1968 r., s. 55, zł 4,—
Chemia z. 13, 1963 r., s. 82, zł 4,70	Chemia z. 47, 1969 r., s. 123, zł 8,—
Chemia z. 14, 1963 r., s. 73, zł 5,—	Chemia z. 48, 1969 r., s. 61, zł 4,—
Chemia z. 15, 1963 r., s. 81, zł 4,40	Chemia z. 49, 1969 r., s. 105, zł 6,—
Chemia z. 16, 1963 r., s. 92, zł 5,30	Chemia z. 50, 1970 r., s. 406, zł 17,—
Chemia z. 17, 1963 r., s. 119, zł 7,50	Chemia z. 51, 1970 r., s. 79, zł 4,50
Chemia z. 18, 1963 r., s. 118, zł 7,65	Chemia z. 52, 1970 r., s. 95, zł 5,50
Chemia z. 19, 1963 r., s. 96, zł 6,40	Chemia z. 53, 1970 r., s. 110, zł 6,50
Chemia z. 20, 1963 r., s. 148, zł 9,10	Chemia z. 54, 1970 r., s. 60, zł 3,—
Chemia z. 21, 1964 r., s. 72, zł 3,65	Chemia z. 55, 1970 r., s. 86, zł 5,—
Chemia z. 22, 1964 r., s. 75, zł 5,50	Chemia z. 56, 1970 r., s. 94, zł 5,50
Chemia z. 23, 1964 r., s. 116, zł 7,50	Chemia z. 57, 1970 r., s. 128, zł 10,—
Chemia z. 24, 1964 r., s. 302, zł 14,40	Chemia z. 58, 1971 r., s. 46, zł 5,—
Chemia z. 25, 1964 r., s. 113, zł 6,60	Chemia z. 59, 1972 r., s. 49, zł 4,—
Chemia z. 26, 1965 r., s. 95, zł 5,50	Chemia z. 60, 1972 r., s. 110, zł 7,—
Chemia z. 27, 1965 r., s. 137, zł 7,20	Chemia z. 61, 1973 r., s. 120, zł 9,—
Chemia z. 28, 1966 r., s. 90, zł 7,—	Chemia z. 62, 1973 r., s. 44, zł 4,—
Chemia z. 29, 1966 r., s. 100, zł 8,—	Chemia z. 63, 1973 r., s. 86, zł 6,—
Chemia z. 30, 1966 r., s. 144, zł 9,—	Chemia z. 64, 1973 r., s. 166, zł 8,—
Chemia z. 31, 1966 r., s. 69, zł 5,—	Chemia z. 64a, 1973 r., s. 78, zł 6,—
Chemia z. 32, 1966 r., s. 60, zł 5,—	Chemia z. 65, 1973 r., s. 254, zł 13,—
Chemia z. 33, 1967 r., s. 75, zł 6,—	Chemia z. 66, 1973 r., s. 48, zł 5,—
Chemia z. 34, 1967 r., s. 155, zł 10,—	

BIBLIOTEKA GŁÓWNA
Politechniki Śląskiej

P 3345 / 74 / 68