

NaCl 包覆/氢化脱氢联合法制备超细钛粉及其性能

何 薇, 江 焱, 杜 勇, 袁铁锤, 贺跃辉

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 以海绵钛为原料, 采用经过氢化破碎、阻止剂包覆、真空脱氢以及阻止剂脱除的方法制备超细钛粉。采用 TEM、SEM 以及激光粒度测试等手段研究制备过程中工艺参数对钛粉形貌、粒度及氧含量的影响, 探讨阻止剂的晶粒长大抑制机理。结果表明: 海绵钛在 700 °C、2 h 渗氢后经过球磨 5 h, 粉末中位径(D_{50})达到 2.61 μm , 以 NaCl 为阻止剂对氢化粉末进行包覆, 经 630 °C、2 h 脱氢并脱除阻止剂后, 制得的超细钛粉呈不规则形状, 中位径达 6.16 μm , 氧含量为 0.89%(质量分数); 阻止剂的引入造成钛粉氧含量的微量增加; 通过阻止剂包覆, 在粉末颗粒表面形成厚度为 5~10 nm 的隔离层, 阻碍了加热过程中 Ti 颗粒表面的原子扩散, 从而阻止加热脱氢过程中粉末颗粒的长大。

关键词: 超细钛粉; 氢化脱氢; 阻止剂; NaCl; 颗粒长大

中图分类号: TF123.7

文献标志码: A

Fabrication and properties of ultrafine Ti powder by NaCl coated/hydrogenation-dehydrogenation combined method

HE Wei, JIANG Yao, DU Yong, YUAN Tie-chui, HE Yue-hui

(State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Ultrafine Ti powder was prepared through the process of hydrogenation, mechanical pulverization, inhibitor coated, vacuum dehydrogenation and inhibitor removed with titanium sponge as its raw materials. The effects of technological parameters on the morphology, particle sizes and oxygen content of Ti powders were investigated by transmission electron microscopy, scanning electron microscopy and laser-diffraction diameter tester, etc. The mechanism of NaCl inhibitory action was explored. The results show that the titanium hydride powder with D_{50} of 2.61 μm is obtained after the hydrogenation at 700 °C for 2 h and then mechanical pulverization for 5 h. Using NaCl as inhibitor to coat the titanium hydride powder, dehydrogenizing at 630 °C for 2 h and removing NaCl, an irregular Ti powder with D_{50} of 6.16 μm and oxygen content of 0.89% (mass fraction) is prepared. There is not a noticeable increase of oxygen content in the Ti powder after the addition of NaCl. The growth of Ti particles during the dehydrogenation is effectively inhibited through the coating treatment of NaCl which forms isolation layer of 5–10 nm thickness on the surface of Ti particles to the block surface atomic diffusion.

Key words: ultrafine Ti powder; hydrogenation-dehydrogenation; inhibitor; NaCl; particle growth

钛及钛合金具有密度低, 比强度高, 抗氧化、抗疲劳, 耐腐蚀性优良和生物相容性好等优点^[1-4], 广泛应用于航空航天等高新技术领域。近年来向汽车、船舶、化工、医药和体育娱乐器材等应用领域快速拓展。为

了有效地解决钛及钛合金难加工问题, 具有近净成形优势的钛合金粉末冶金技术引起广大研究者的兴趣^[5-7]。粉末冶金钛材料制备主要采用元素混合粉烧结法, 它具有成分调控和显微组织设计简单、制备成本

基金项目: 国家杰出青年科学基金项目(50825102); 国家自然科学基金委创新团队资助项目(50721003); 国家重点基础研究计划资助项目(2011CB605505)

收稿日期: 2010-12-28; **修订日期:** 2011-05-19

通信作者: 江 焱, 博士; 电话: 0731-88836144; E-mail: jiangyao@mail.csu.edu.cn

低等优点^[8]。采用元素混合粉法制备致密材料件时，原料粉末粒度是影响材料组织和成分均匀性的一个关键因素。原料粉末粒度越小，扩散路径越短，反应后留下的空隙也越小，有助于烧结后期孔隙的闭合^[9]。采用元素混合粉法制备多孔功能材料时，原料粉末粒度是影响粉末冶金多孔材料孔径大小及分布的一个决定性因素^[10]。因此，开发超细、高纯钛粉的制备技术是发展粉末冶金钛合金亟需解决的关键问题。

制备钛粉的主要方法如下：熔盐电解还原法^[11-12]、氢化脱氢法(HDH)^[13]、机械合金化法(MA)^[14]、连续熔盐流法^[15]、气相还原法^[16]、气体雾化法^[17-18]、旋转电极法^[19]等。由于钛的强度高、韧性好，难以机械破碎；并且，钛还具有高熔点和高化学活性，粉末制备十分困难。目前，旋转电极法和氢化脱氢法是制备钛粉的两种主要方法。氢化脱氢法具有设备和工艺流程简单、生产成本低等优点，目前国内 37 μm 以上的钛粉主要采用该法制备。但是，氢化钛粉在高温脱氢过程中粉末容易长大和结块^[20]，所以，采用传统氢化脱氢方法难以制备出高品质、小尺寸的钛粉。目前未见采用该法制备微米级超细钛粉的报道。

本文作者提出一种以氢化脱氢为基础的制备超细钛粉的新方法——阻止剂包覆/氢化脱氢联合法，通过在 TiH₂ 粉末表面均匀包覆一层易于采用去离子水洗涤去除的颗粒长大抑制剂 NaCl，实现微米级超细钛粉的制备。

1 实验

在本研究中提出的阻止剂包覆/氢化脱氢联合法制备超细钛粉的技术流程如图 1 所示。

以块状海绵钛为原料(成分如表 1 所示)，采用传统渗氢方法制备出氢含量为(3.80±0.20)%的 TiH₂(质量分数)。采用高能球磨(球磨罐材质为 316L 不锈钢，磨球为 TG8 硬质合金球)对 TiH₂ 进行破碎。球磨工艺如下：球料质量比为 10:1，球磨转速 60~80 r/min，球磨时间分别取 1、3、5、7、9 和 11 h，研究球磨时间对 TiH₂ 粉末粒度的影响。将过饱和 NaCl 水溶液与 TiH₂ 粉均匀混合，过滤、干燥，实现 NaCl 对粉末的均匀包覆。将 NaCl 包覆的 TiH₂ 粉在真空炉中进行真空高

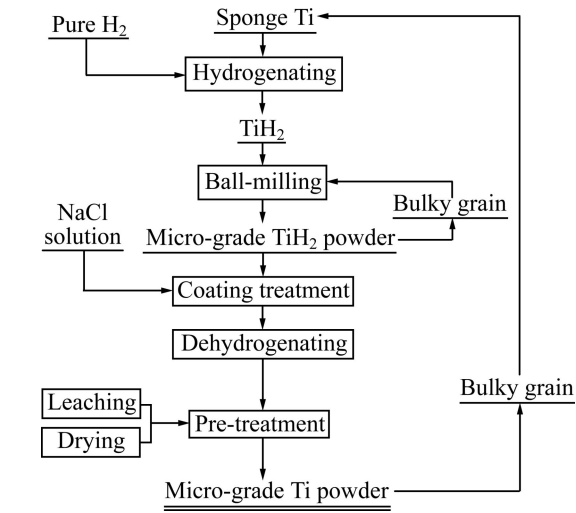


图 1 阻止剂包覆/氢化脱氢联合法制备超细钛粉流程图

Fig. 1 Experimental procedures of ultrafine Ti powder fabricated by inhibitor coated/HDH combined method

温脱氢处理，获得 NaCl 包覆的脱氢 Ti 粉，脱氢温度范围为 580~680 ℃。脱氢后，对 NaCl 包覆的 Ti 粉进行球磨分散，研究球磨时间分别为 1、3、5、7、9 和 11 h 时 Ti 粉末的破碎效果。用去离子水洗涤分散后的 Ti 粉，采用 0.1 mol/L AgNO₃ 溶液滴定洗涤水至无白色沉淀出现为止。所用氯化钠、硝酸银、无水乙醇均为分析纯。

采用 Malvern-microplus 激光粒度分析仪测定粉末粒度。采用 Leco-Tch600 型氮、氧、氢含量分析仪测定粉末相应元素的含量。采用 Monosorb Autosorb-1 比表面积分析仪测定粉末的比表面积。用 JSM-5600LV 型扫描电镜分析粉末的形貌及粒径。另外，为进一步探讨 NaCl 对粉末长大的抑制效果，利用 JEM-2100 (200 kV)透射电镜对脱氢中 NaCl 包覆粉的微观形貌结构进行分析。

2 结果与讨论

2.1 粉末粒度与形貌

在阻止剂包覆/氢化脱氢联合法制备超细 Ti 粉的过程中，TiH₂ 进行高能球磨破碎是重要步骤。TiH₂ 粉

表 1 原料海绵钛的化学成分

Table 1 Chemical constitutions of sponge Ti (mass fraction, %)

Ti	Fe	Si	C	N	O	Mn	Mg	H
99.8	0.03	0.01	0.01	0.01	0.04	0.01	0.01	0.003

末粒度直接影响着最终脱氢后的 Ti 粉末粒度。

图 2 所示为 TiH_2 粉末粒度随球磨时间的变化曲线。由图 2 可知, 海绵钛经渗氢后形成的 TiH_2 易于机械破碎, 球磨 1 h 后, 粉末的体积中位径 D_{50} 就降至 $6.47 \mu\text{m}$, 最大粒度降至 $48.27 \mu\text{m}$ 。在球磨前 5 h 内, TiH_2 粉末粒度随球磨时间的增加急剧下降, 粉末最大粒度下降尤为明显。继续增加球磨时间, 对粉末的破碎效果有所下降。粉末的 D_{50} 和最大粒度在球磨 5 h 时分别达到 $2.61 \mu\text{m}$ 和 $19.31 \mu\text{m}$ 。然而, 当球磨时间增加到 7、9 和 11 h 时, D_{50} 只分别降至 1.91 、 1.80 和 $1.42 \mu\text{m}$ 。球磨 7、9 和 11 h 后的 TiH_2 粉暴露于空气中极易自燃。出于对生产效益及安全性的考虑, TiH_2 的最佳球磨时间选为 5 h, 这时制备的 TiH_2 粉末 D_{50} 为 $2.61 \mu\text{m}$ 。

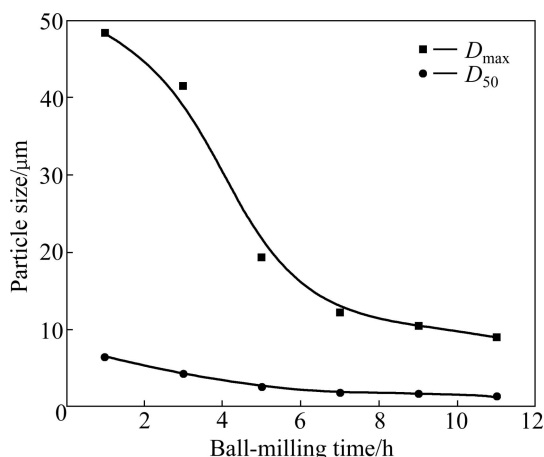


图 2 TiH_2 粉末粒度随球磨时间的变化

Fig. 2 Variations of TiH_2 particle size with ball-milling time

脱氢后阻止剂包覆的 Ti 粉需进行球磨破碎分散。图 3 所示为球磨 5 h 的 TiH_2 粉经 NaCl 包覆并脱氢后所制 Ti 粉末粒度随球磨时间的变化。由图 3 可见, 在球磨前 3 h 内, Ti 粉末粒度随球磨时间的增加小幅度下降。在球磨 3 h 时达最小值, 粉末 D_{50} 为 $6.16 \mu\text{m}$ 。随球磨时间的进一步增加, Ti 粉末粒度呈缓增(3~7 h)—剧增(7~11 h)趋势。Ti 粉末的 D_{50} 在 7 h 时为 $8.23 \mu\text{m}$, 在 11 h 时为 $16.79 \mu\text{m}$ 。表明过多延长球磨分散时间, 导致 Ti 粉末粒度增大。这种现象归因于 Ti 粉末属于塑性较好的粉体, 经长时间高能量球磨, Ti 粉末与包覆在其表面的 NaCl 被均匀分散, Ti 粉末颗粒发生大应变塑性变形、发热、冷焊, 形成大尺寸颗粒。

结合以上对机械破碎和球磨分散工艺的探究, 最佳工艺确定如下: 海绵钛在 700°C 、2 h 渗氢后经过球磨 5 h, 得到细小 TiH_2 粉末经 NaCl 包覆处理, 于 630°C

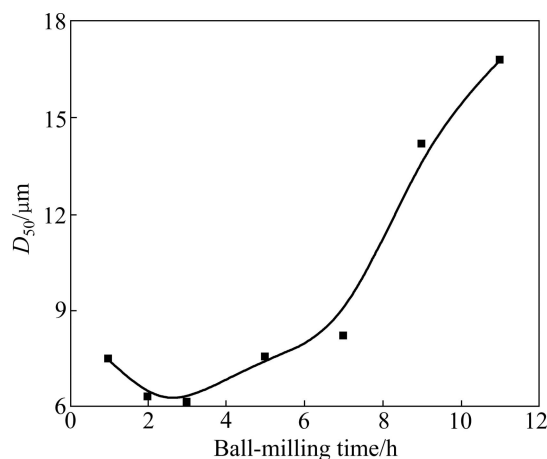


图 3 Ti 粉末粒度(D_{50})随球磨时间的变化

Fig. 3 Variations of Ti particle size (D_{50}) with ball-milling time

$^\circ\text{C}$ 下脱氢后球磨分散 3 h, 用去离子水淋洗去除 NaCl 后制得的 Ti 粉末粒度为 $6.16 \mu\text{m}$ 。表明经 NaCl 包覆处理, Ti 粉末粒度可有效控制在微米级。

图 4 所示为经 NaCl 包覆处理脱氢前后粉末的 SEM 像。其中, 图 4(a)~(c)所示分别为经 NaCl 包覆处理后的 TiH_2 粉及其经脱氢、洗涤后的 Ti 粉形貌。由图 4 可见, 球磨并经包覆处理后的 TiH_2 粉细小均匀(见图 4(a)); 脱氢后形成的包覆着 NaCl 的 Ti 粉粒度较脱氢前有所增加, 然而增加不大, 颗粒彼此分开且均匀分布(见图 4(b)); 洗去 NaCl 后, 所制 Ti 粉呈不规则的多角形状, 呈现机械破碎的特性(见图 4(c))。并且, 其粒度均在 $10 \mu\text{m}$ 以下, 与激光粒度分析仪测得的 Ti 粉粒度相一致, 其粒度分布如图 5 所示。由图 5 可知, 所制 Ti 粉粒度分布曲线接近正态分布, 粒度细小且均匀。而不加 NaCl 包覆时, TiH_2 脱氢后烧结成硬块, 如图 6 所示。表明 NaCl 的添加有效的阻止微米级 TiH_2 粉脱氢后烧结成块, 颗粒尺寸得到了有效控制。

2.2 增氧分析

氧对 Ti 及其合金的力学性能具有重要的影响, 氧含量增加一般会使 Ti 及其合金的性能下降。所以, 氧含量是评定最终 Ti 粉性能的一个重要指标。由于金属钛具有高活性的特点, 其制备过程极易增氧。为研究添加 NaCl 对所制微米级超细钛粉氧含量的影响, 对提出的阻止剂包覆/氢化脱氢联合法制备过程中的各个环节下粉体的氧含量进行了检测分析。本方法的主要步骤包括渗氢, 高能球磨, NaCl 包覆处理, 脱氢, 淋洗去除 NaCl, 真空干燥和包装, 结果如表 2 所示。

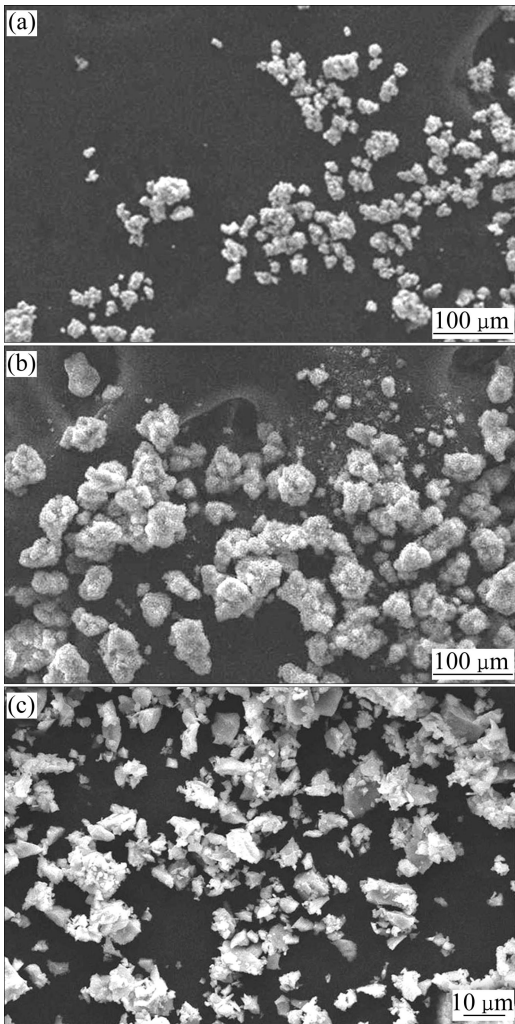


图 4 经 NaCl 包覆处理脱氢前后粉末的 SEM 像

Fig. 4 SEM images of TiH_2 powders: (a)NaCl-coated TiH_2 powder (ball-milling time: 5 h); (b) NaCl-coated Ti powder after dehydrogenation; (c) Leached Ti powder

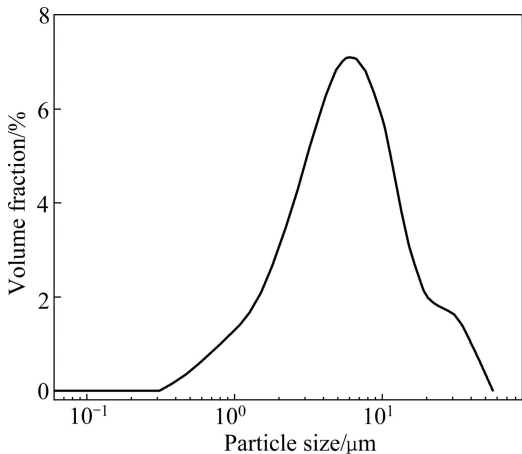


图 5 阻止剂包覆/氢化脱氢联合法所制 Ti 粉粒径分布

Fig. 5 Size distribution of Ti powder by inhibitor coated/HDH combined method

分析结果表明, 经过 NaCl 包覆环节, 粉体的氧含量增加 0.13%(质量分数); 而脱氢并淋洗、干燥后制得的 Ti 粉氧含量从 0.70%增至 0.89%。这两个环节增氧的原因是球磨后的 TiH_2 粉非常细小, 比表面积显著增大(见表 3), 使颗粒表面成为极活泼的表面, 呈现出不稳定的状态, 当将其暴露于空气中时易被氧化; 同时, 在用无机盐溶液包覆 TiH_2 粉过程中, 粉体置于水溶液体系下, 被氧化使其含氧量增加; 脱出氢后采用水洗涤时, 使钛粉氧含量进一步增加。然而, 由于 Ti 具有优异的抗腐蚀性, 采用阻止剂包覆/氢化脱氢联合法制备超细 Ti 粉过程中, 制备出的粉末增氧量低, 可以制备出较高纯度的超细 Ti 粉。

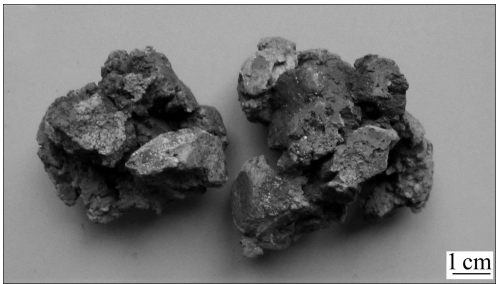


图 6 未经 NaCl 包覆处理脱氢后粉末的形貌照片

Fig. 6 Photo of powder dehydrogenated without NaCl coated

表 2 超细钛粉制备过程中各个环节的氧含量

Table 2 Oxygen content in different fabrication processes			
Experiment No.	Sample	w(O)/%	$\Delta w(\text{O})/\%$
1	Raw materials	0.04	—
2	Titanium hydride	0.39	0.35
3	Micro-grade TiH_2 powder after ball milling (5 h)	0.57	0.18
4	TiH_2 powder after coating with NaCl	0.70	0.13
5	Dehydrogenated and leached Ti powder	0.89	0.19

表 3 TiH_2 粉末比表面积随球磨时间的变化

Table 3 Variations of TiH_2 powder's specific surface area with ball-milling time			
Ball-milling time/h	Specific surface area/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Ball-milling time/h	Specific surface area/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
1	0.71	7	3.01
3	1.40	9	3.77
5	2.05	11	5.17

2.3 NaCl 阻止作用的探讨

为探讨添加 NaCl 对脱氢过程中颗粒长大的阻止

作用,本文首先对 TiH_2 直接脱氢的颗粒长大机理进行了分析。图 7 所示为未经 NaCl 包覆处理的 TiH_2 粉加热脱氢过程中不同温度下的 SEM 像。由图 7(a)可见,球磨后的 TiH_2 粉细小,粒度在 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ 范围内,形状为多棱角的不规则状,呈现机械破碎特性。随脱氢温度升高,粉末颗粒尺寸逐渐变大:在 $480\ ^\circ\text{C}$ 时,颗粒尺寸有所增加,增至 $4\sim 5\ \mu\text{m}$ (见图 7(b));在 $530\ ^\circ\text{C}$ 时,颗粒尺寸达 $7\sim 8\ \mu\text{m}$,颗粒表面仍可看到机械棱边(见图 7(c));随温度升至 $580\ ^\circ\text{C}$,颗粒表面机械棱边不明显,趋于平滑状,并且出现局部密集的紧密团状,颗粒尺寸达 $10\ \mu\text{m}$ 以上(见图 7(d));随温度的进一步升高,粉末最终烧结成如图 6 所示的块状。表明超细 TiH_2 粉直接脱氢将导致粉末颗粒长大,最终烧结成硬块状。原因是球磨后的 TiH_2 粉粒度已达到微米级,表面积很大,因而具有较高的表面能,使得脱氢时新生成的 Ti 粉具有非常大的长大驱动力。随脱氢温度的升高, Ti 颗粒主要以以下两种机制长大:1)外延生长。即通过颗粒之间表面原子的扩散使原有颗粒表面膨胀,从而使颗粒长大。温度越高,表面原子扩散加快,促进颗粒长大。2)凝并生长^[21-22]。这种生长机制几乎在所有超微颗粒制备中都普遍存在。超微颗粒在布朗运动作用下发生碰撞,多个颗粒聚集、合并,界面成为晶界,成为一个大尺寸颗粒,最终导致颗粒的粒度较生长前明显增大,并造成在颗粒成分、结构与形态方面的诸多差异。在这两种机制的作用下, Ti 颗粒逐

渐长大,通过表面原子的扩散,表面棱边逐渐被抹平,并且逐步聚集成团状。

本文作者提出的阻止剂包覆/氢化脱氢联合法实现了微米级超细 Ti 粉的制备,其关键步骤在于对微米级 TiH_2 粉进行 NaCl 包覆处理,隔离粉末颗粒之间的直接接触。制备过程中粉末处理形貌及结构透射电子显微镜分析结果如图 8 所示。图 8(a)所示为被 NaCl 包覆的 TiH_2 粉末的形貌相,可以看出,在 TiH_2 颗粒表面形成一层均匀的 NaCl 包覆层。图 8(b)所示为在 $530\ ^\circ\text{C}$ 脱氢后得到的被 NaCl 包覆的 Ti 粉,这表明在随后的加热脱氢过程中, NaCl 包覆层仍然保持良好的包覆效果,均匀分布在粉末颗粒的表面。图 8(c)所示为图 8(b)的高分辨透射电镜像(High-resolution TEM, HRTEM)及 Ti 粉边缘区域的快速傅里叶变换像,其斑点经过标定发现与 NaCl 结构吻合,从而证实了 Ti 粉表面被 NaCl 所包覆。均匀包覆在粉末颗粒表面的 NaCl 隔离了粉末颗粒之间的直接接触,阻碍了加热过程中 Ti 颗粒表面原子的扩散,从而抑制了外延生长;同时, NaCl 的均匀包覆使颗粒间产生隔离,抑制了颗粒的凝并生长。最终有效地抑制了 Ti 粉的长大。图 8(d)所示为经去离子水淋洗并干燥后的 Ti 粉形貌,可以看出,包覆在粉末颗粒外层的 NaCl 可以被完全洗涤干净。利用能量色散型 X 射线荧光光谱仪(EDX-720 型)对所制备得到的 Ti 粉产品进行成分分析,结果表明最终产品中不含 Na、Cl 成分。

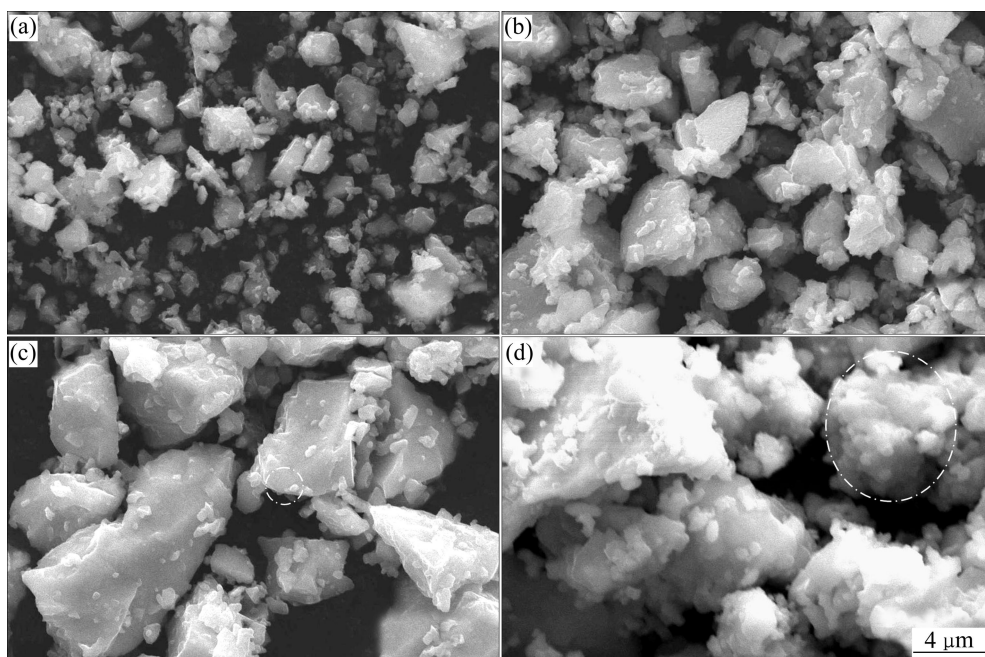


图 7 未经 NaCl 包覆处理的 TiH_2 粉加热脱氢过程中不同温度下的 SEM 像

Fig. 7 SEM images of TiH_2 powder without NaCl coated during dehydrogenation at different temperatures: (a) Room temperature; (b) $480\ ^\circ\text{C}$; (c) $530\ ^\circ\text{C}$; (d) $580\ ^\circ\text{C}$

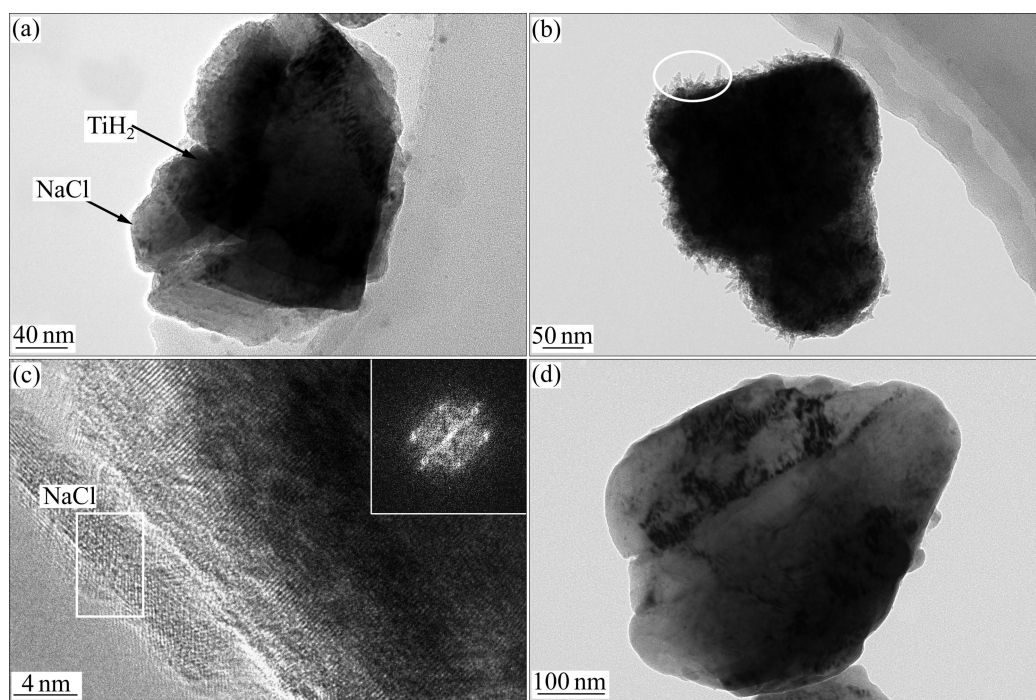


图 8 粉末形貌及结构的 TEM 像

Fig. 8 TEM images of powder: (a) NaCl-coated TiH_2 powder; (b) NaCl-coated Ti powder dehydrogenated at 530 °C; (c) High-resolution image and fast Fourier transform of (b); (d) Leached Ti powder

3 结论

1) 海绵钛经渗氢后形成的 TiH_2 易于机械破碎, 随球磨时间的增加其粒径急剧下降, 而后趋于平缓。通过实验以及对效益及安全性的综合考虑, TiH_2 的最佳球磨时间选为 5 h。粉末的 D_{50} 和最大粒度在球磨 5 h 时分别达到 2.61 μm 、19.31 μm 。经 NaCl 包覆, 630 °C 下脱氢, 球磨分散(3 h), NaCl 清洗后制得的 Ti 粉末 D_{50} 为 6.16 μm , 分布均匀, 呈不规则的多角形状, 呈现机械破碎的特性。

2) 在溶液状态下进行 NaCl 包覆 TiH_2 粉末时没有造成最终钛粉的氧含量明显增加。在控制 Ti 粉氧含量微量增加的前提下使 Ti 粉粒度大幅度下降, 制备出超细 Ti 粉, 体现了这个方法的实用性。

3) 微米级 TiH_2 粉发达的表面积使其具有高的表面能, 脱氢时新生成的 Ti 粉具有非常大的长大驱动力。随脱氢温度的升高, Ti 颗粒主要通过外延生长和凝并生长机制逐渐长大, 最终烧结成块。通过 NaCl 包覆处理, 阻碍了加热过程中 Ti 颗粒表面原子的扩散, 同时使颗粒间产生隔离, 最终有效地抑制了 Ti 粉的长大, 实现微米级超细 Ti 粉的制备。

REFERENCES

- [1] LUO Guo-zhen, LIU Run-ze. Non-aerospace application of Ti materials with a great many social and economic benefits in China[J]. Materials Science and Engineering, 2000, 280: 25–29.
- [2] 马廷灿, 姜 山, 万 勇, 黄 健. 钛金属市场前景及其新兴生产技术[J]. 新材料产业, 2009, 6: 49–54.
MA Yan-can, JIANG Shan, WAN Yong, HUANG Jian. Market prospects and emerging production technology of titanium[J]. Advanced Materials Industry, 2009, 6: 49–54.
- [3] VALIEV R Z, SEMENOVA I P, LATYSH V V, RACK H, LOWE T C, PETRUZELKA J. Nanostructured titanium for biomedical applications[J]. Advanced Engineering Material, 2008, 10(8): 1–4.
- [4] BHOWMIK S, BENEDICTUS R, POULIS J A, BONIN H W, BUI V T. High-performance nanoadhesive bonding of titanium for aerospace and space applications[J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2009, 29: 259–267.
- [5] 陈五一, 袁跃峰. 钛合金切削加工技术研究进展[J]. 航空制造技术, 2010, 15: 26–30.
CHEN Wu-yi, YUAN Yue-feng. Research development of cutting technology for titanium alloy[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2010, 15: 26–30.
- [6] PEREZ P, SALMI G, MUNOZ A, MONGE M A. Influence of

- yttria additions on the oxidation behaviour of titanium prepared by powder metallurgy[J]. *Scripta Materialia*, 2009, 60: 1008–1011.
- [7] 杨涵崧, 李慕勤, 赵淑金. 粉末冶金法制备医用多孔钛的研究[J]. *粉末冶金工业*, 2009, 19(6): 38–43.
YANG Han-song, LI Mu-qin, ZHAO Shu-jin. Research on preparation of medical porous titanium by powder metallurgy[J]. *Powder Metallurgy Industry*, 2009, 19(6): 38–43.
- [8] FUJITA T, OGAWA A, OUCHI C, TAJIMA H. Microstructure and properties of titanium alloy produced in the newly developed blended elemental powder metallurgy process[J]. *Materials Science and Engineering A*, 1996, 213: 148–153.
- [9] 王金相, 李晓杰, 李瑞勇, 张越举. 基于尺寸效应的爆炸粉末烧结颗粒间摩擦升温计算[J]. *工程力学*, 2005, 22: 52–57.
WANG Jin-xiang, LI Xiao-jie, LI Rui-yong, ZHANG Yue-ju. Calculation of size-based temperature rise at the interface of particles caused by friction in explosive consolidation of powders[J]. *Engineering Mechanics*, 2005, 22: 52–57.
- [10] 詹敏晶, 李刚, 魏强, 崔华雷, 林凌. 纳米级多孔钛膜的研制[J]. *膜科学与技术*, 2009, 29(5): 12–15.
ZHAN Min-jing, LI Gang, WEI Qiang, CUI Hua-lei, LIN Ling. Study on nanometer aperture of porous Ti membranes[J]. *Membrane Science and Technology*, 2009, 29(5): 12–15.
- [11] CHEN Xiao-hu, WANG Hua, LIU Yi-min, FANG Min. Thermodynamic analysis of production of high purity titanium by thermal decomposition of titanium iodide[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2009, 19: 1348–1352.
- [12] OKABE T H, ODA T, MITSUDA Y. Titanium powder production by preform reduction process (PRP)[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, 364: 156–163.
- [13] 洪艳, 曲涛, 沈化森, 王兆林, 车小奎. 氢化脱氢法制备钛粉工艺研究[J]. *稀有金属*, 2007, 31(3): 311–315.
HONG Yan, QU Tao, SHEN Hua-sen, WANG Zhao-lin, CHE Xiao-kui. Titanium production through hydrogenation and dehydrogenation process[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2007, 31(3): 311–315.
- [14] 谢焕文, 蔡一湘, 谭立新, 刘辛. 高能球磨制备涂料用超细钛粉[J]. *中国有色金属学报*, 2010, 20(专辑 1): s977–s980.
XIE Huan-wen, CAI Yi-xiang, TAN Li-xin, LIU Xin. Ultrafine titanium powders for coatings prepared by high energy ball milling[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2010, 20(Special 1): s977–s980.
- [15] ROTH R, KIRCHAIN R E. Technical cost analysis of modified Armstrong process for titanium production[C]//Presentation at the MS&T'07 Materials Science and Technology 2007 Conference, Detroit, MI, USA, 2007: 17–19.
- [16] SU Yan-qing, WANG Liang, LUO Liang-shun, JIANG Xiao-hong, GUO Jing-jie, FU Heng-zhi. Deoxidation of Titanium alloy using hydrogen[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34(21): 8958–8963.
- [17] 刘美凤, 郭占成. 金属钛制备方法的新进展[J]. *中国有色金属学报*, 2003, 13(5): 1238–1245.
LIU Mei-feng, GUO Zhan-cheng. New progress in titanium metal production[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2003, 13(5): 1238–1245.
- [18] 刘学晖, 徐广. 惰性气体雾化法制取钛和钛合金粉末[J]. *粉末冶金工业*, 2000, 10(3): 18–22.
LIU Xue-hui, XU Guang. The manufacturing of Ti and its alloy powder made by inert gas atomization[J]. *Metallurgical Industry*, 2000, 10(3): 18–22.
- [19] TOKOI Y, SUZUKI T, NAKAYAMA T, SUEMATSU H, KANEKOB F, NIIHARA K. Preparation of titanium nanopowders covered with organics by pulsed wire discharge[J]. *Scripta Materialia*, 2010, 63: 937–940.
- [20] 喻岚, 李益民, 邓忠勇, 李笃信. 粉末冶金钛合金的制备[J]. *轻金属*, 2003, 9: 43–47.
YU Lan, LI Yi-ming, DENG Zhong-yong, LI Du-xin. Titanium alloy production by powder metallurgy[J]. *Light Metals*, 2003, 9: 43–47.
- [21] 曹茂盛, 刘海涛, 陈玉金, 朱静, 王彪. 相转移法制备 γ' -Fe₄N 纳米粒子的合成过程及生长机制[J]. *中国科学 E 辑*, 2002, 32(6): 740–746.
CAO Mao-sheng, LIU Hai-tao, CHEN Yu-jin, ZHU Jing, WANG Biao. Synthesis process and growth mechanism of γ' -Fe₄N nanoparticles by phase-transformation[J]. *Science in China Series E*, 2002, 32(6): 740–746.
- [22] 黄凯, 郭学益, 张多默. 超细粉末湿法制备过程中粒子粒度和形貌控制的基础理论[J]. *粉末冶金材料科学与工程*, 2005, 10(6): 319–324.
HUANG Kai, GUO Xue-yi, ZHANG Duo-mo. Fundamental theories of particle size and morphology controlling for ultrafine powders in wet chemical precipitation process[J]. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*, 2005, 10(6): 319–324.

(编辑 龙怀中)