

钙热还原二氧化钛的钛粉制备及其 中间产物 CaTiO_3 的成因

万贺利^{1,2,3,4}, 徐宝强^{1,2,3,4}, 戴永年^{1,2,3,4}, 杨斌^{1,2,3,4}, 刘大春^{1,2,3,4}

- (1. 昆明理工大学 真空冶金国家工程实验室, 昆明 650093;
2. 昆明理工大学 云南省复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 昆明 650093;
3. 昆明理工大学 云南省有色金属真空冶金重点实验室, 昆明 650093;
4. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 昆明 650093)

摘要: 通过热力学计算以及 XRD、SEM 和 EDS 等测试手段, 研究 TiO_2 钙热还原制备钛粉过程中钛酸钙 (CaTiO_3) 的形成原因。热力学计算表明: 当温度高于 800 K 时, 添加剂 CaCl_2 水解产物 CaO 与 TiO_2 生成 CaTiO_3 的反应以及还原副产物 CaO 与 TiO_2 生成 CaTiO_3 的反应均满足反应发生的热力学条件。实验研究表明: CaTiO_3 的生成主要是由添加剂 CaCl_2 水解生成的 CaO 与 TiO_2 烧结反应所致, CaTiO_3 的量随着 CaCl_2 添加量的增加而增加, 且 CaTiO_3 更容易被还原为金属钛。当 CaCl_2 与 TiO_2 的质量比约为 1:4 时、在 1 273 K 下还原时间为 6 h 时, 反应过程中的 CaTiO_3 被完全还原为金属钛粉, 该粉末具有不规则外形, 颗粒粒径为 8~15 μm 。经 EDS 分析, 金属钛粉中钛的质量分数达到 99.55%。

关键词: 钛; 二氧化钛; 氯化钙; 钛酸钙; 钙热还原

中图分类号: TF823

文献标志码: A

Preparation of titanium powders by calciothermic reduction process of titanium dioxide and formation cause of intermediate CaTiO_3

WAN He-li^{1,2,3,4}, XU Bao-qiang^{1,2,3,4}, DAI Yong-nian^{1,2,3,4}, YANG Bin^{1,2,3,4}, LIU Da-chun^{1,2,3,4}

- (1. National Engineering Laboratory for Vacuum Metallurgy,
Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
2. State Key Laboratory Breeding Base of Complex Nonferrous Metal Resources Clear Utilization in Yunnan Province,
Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
3. Key Laboratory for Nonferrous Metals Vacuum Metallurgy of Yunnan Province,
Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
4. Faculty of Metallurgy and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: The formation cause of perovskite calcium titanate (CaTiO_3) in calciothermic reduction process of titanium dioxide to prepare the titanium powders was investigated by thermodynamic calculation, XRD, SEM and EDS. Thermodynamic calculations indicate that the reactions of CaO hydrolyzed from the additive of CaCl_2 to form CaTiO_3 and the reduction by-product of CaO reacted with TiO_2 to form CaTiO_3 at the temperature beyond 800 K, satisfy the thermodynamic reaction conditions. The experimental results demonstrate that CaO is produced by the hydrolysis of CaCl_2 , and the large amount of CaTiO_3 is generated in the sintering reaction of CaO with TiO_2 . Furthermore, with

increasing the amount of CaCl_2 , CaTiO_3 increases and is easily reduced to titanium. When the mass ratio of CaCl_2 to TiO_2 is about 1:4, the reduction temperature is 1 273 K and the reduction time is 6 h, CaTiO_3 is completely reduced to titanium with irregular shape and particle size of 8–15 μm , and the mass fraction of titanium powder is 99.55% by EDS analysis.

Key words: titanium; titanium dioxide; calcium chloride; perovskite calcium titanate; calciothermic reduction

钛具有密度低、强度高、耐热、无磁和可焊等优点,在军事领域以及石油、化工、冶金和医疗等民用领域得到了广泛的应用,钛及钛合金已成为国民经济建设的一种重要的稀有金属结构材料^[1]。现行的金属钛工业生产方法为克劳尔法(Kroll 法,又名镁还原法)^[2]。该方法存在工艺流程繁琐、生产周期长、能耗高、成本高及环境污染严重等问题,从而限制了钛的生产与应用^[3]。目前,金属钛的制备新方法成为研究热点,如二氧化钛的熔盐电解法(FFC)^[4-5]、钙热还原法(OS)^[6]、导电介入还原法(EMR)^[7-8]、机械化学法(MCP)^[9]和预成型还原法(PRP)等^[10-11]。

日本东京大学 OKABE 等^[11]研究了 PRP 工艺:将 TiO_2 粉、 CaCl_2 、 CaO 和粘合剂经过搅拌机充分混合,在乙醇和乙醚中加入 5% 的硝化纤维作为定型物质,混合压制成型。预成型的混合物在还原之前经过 1 073 K 烧结除去其中的粘结剂和水分,然后,将烧结块在 1 273 K 左右温度下连续还原 6 h,得到海绵钛,经酸洗和干燥得到钛粉。PRP 法工艺简单,热效率高,来自反应器的污染小,可控制产品的微观结构,与电化学法相比,熔盐的使用量大大幅度减少。但该反应装置需要焊接密封,且需要加入一定量的海绵钛吸附反应器中的空气,使成本大大的增加。在本文作者的前期研究中,利用 PRP 原理以颜料级 TiO_2 粉(>98%)为原料、 CaCl_2 为添加剂,将物料充分混合后压片,将片状混合物与金属钙一起放入螺纹密封的高纯石墨坩埚中进行还原反应。与 PRP 工艺相比,反应器内不添加海绵钛,对密闭的反应器采用螺纹密封使得工艺操作更加简便,省去了单独的烧结过程且只用 CaCl_2 作为添加剂,在温度 1 273 K 下还原 6 h 后制得了钛粉^[12-13]。

早期的研究中,人们认为 TiO_2 被还原过程为 $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Ti}_4\text{O}_7 \rightarrow \text{Ti}_3\text{O}_5 \rightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{TiO} \rightarrow \text{Ti}$ ^[14]。但目前在许多新方法如 SUZUKI 等^[15]及 TAKENAKA 和 MASTSUO^[16]的研究中都已发现中间化合物 CaTiO_3 的存在,这主要是由于加入 CaO 或者生成副产物 CaO ,使得反应过程中不可避免地出现了 CaTiO_3 中间化合物,但对 CaTiO_3 的作用与影响均未见详细的研究报道。本文作者在实验过程也发现了 CaTiO_3 的存在,且不同的条件下中间产物 CaTiO_3 的行为差异明显,直接影响钛粉的制备过程。因此,本文作者从热力学分

析、添加剂 CaCl_2 、反应时间及温度等方面对 TiO_2 钙热还原过程中 CaTiO_3 的行为进行研究,为探讨钙蒸气还原 TiO_2 过程机理奠定基础。

1 实验

1.1 实验原料

实验中使用的 TiO_2 (98.6%)粉为颜料级锐钛型,其杂质含量如表 1 所列。盐酸和无水 CaCl_2 (>99%,质量分数)均为分析纯(AR);金属钙(Ca 含量>98.7%,质量分数)作为还原剂。

表 1 原料 TiO_2 的杂质含量

Table 1 Content of impurities in raw material TiO_2 (mass fraction)

Ca	Na	Mg	Fe
0.006 2	0.134 4	0.025 1	0.041 1

1.2 实验设备

选择真空炉为反应装置加热,保护其不被氧化,真空炉结构示意图如图 1 所示。

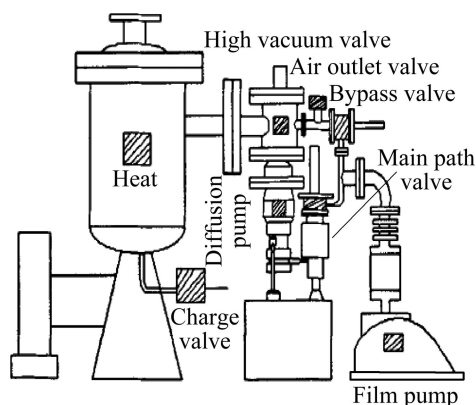


图 1 立式真空反应炉示意图

Fig. 1 Schematic diagram of vertical vacuum furnace

1.3 实验步骤

取一定量的 TiO_2 和无水 CaCl_2 , 研磨混合均匀后在 353~393 K 下干燥 4 h,将混合物在 2 MPa 下制成 d 20 mm×7 mm 片状物块,然后置于自制的多孔不锈钢

坩埚中(如图2中4所示),并将金属钙块($m(\text{Ca}):m(\text{TiO}_2)\approx 2:1$)置于下层不锈钢坩埚中(如图2中7所示)。将两不锈钢坩埚按图2放置后放入螺纹密封的高纯石墨坩埚中(如图2中1所示),将石墨坩埚置于真空炉(如图1)内,真空炉内真空度约为20 Pa时开始加热升温,当温度升至1 273 K后保温一定时间,反应结束后冷却至室温,取出块状产物,将产物进行破碎处理,用蒸馏水和稀盐酸(3%~5%,质量分数)反复进行酸洗和过滤,最后,将过滤得到的产物在真空炉中于373 K下干燥6 h后得到钛粉。

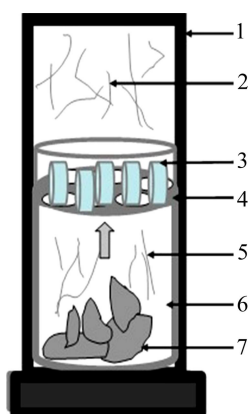


图2 实验反应装置示意图

Fig. 2 Schematic illustration of experimental apparatus: 1—Graphite crucible; 2—Ca vapor; 3—($\text{TiO}_2+\text{CaCl}_2$) pieces; 4—Stainless crucible A; 5—Ca vapor; 6—Stainless crucible B; 7—Ca

1.4 分析测试

采用Rigaku D/max-3B型X射线衍射仪分析挥发 CaCl_2 后的物相与还原产物的物相,扫描区间为 $10^\circ\sim 90^\circ$ 。采用Philips XL30ESEM-TMP型扫描电子显微镜观察钛粉形貌,用能谱仪(EDAX产PHOENIXTM)分析钛粉中的元素含量。

2 结果与讨论

2.1 CaTiO₃的形成分析

图3(a)所示为不添加 CaCl_2 在1 273 K下还原时间6 h时还原产物经酸洗后的XRD谱。可见,还原产物中除存在Ti外还有未被完全还原的TiO和CaTiO₃。图3(b)所示为在添加 CaCl_2 ($m(\text{CaCl}_2):m(\text{TiO}_2)=1:4$)后于1 273 K下烧结2 h产物的XRD谱。可以看出,经烧结后也有CaTiO₃生成。将烧结产物在1 273 K下还原6 h后产物中的CaTiO₃完全消失,最终产物只有

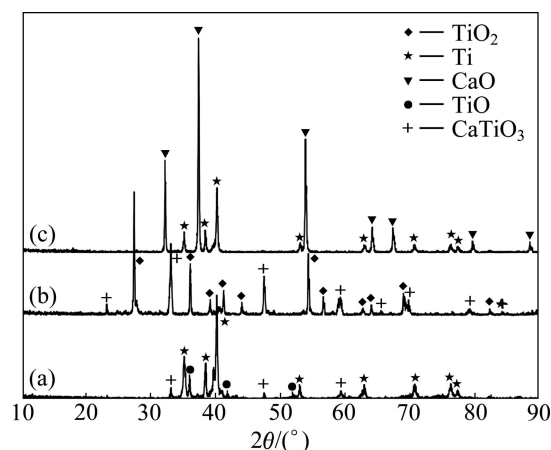


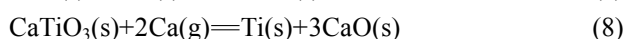
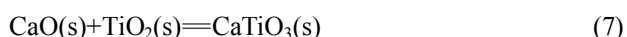
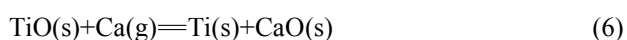
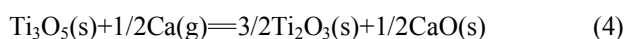
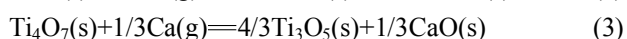
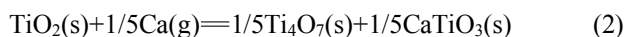
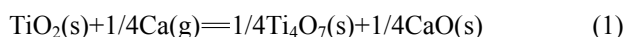
图3 原料烧结产物和还原产物的XRD谱

Fig. 3 XRD patterns of sintered product and reduced product: (a) Reduction product without adding CaCl_2 ; (b) Sintered product with adding CaCl_2 ; (c) Reduction product with adding CaCl_2

CaO和Ti(见图3(c))。

根据上述实验结果可知,可能导致产物中含有CaTiO₃的原因主要有两方面:1) 钙热还原过程中生成中间产物CaTiO₃; 2) 由于无水 CaCl_2 在物料混合过程中吸水,在加热过程中含有结晶水的 CaCl_2 受热发生水解生成CaO,在高温下CaO与 TiO_2 烧结生成CaTiO₃。

据文献[14, 17], TiO_2 制备金属钛的过程为 $\text{TiO}_2\rightarrow\text{Ti}_4\text{O}_7\rightarrow\text{Ti}_3\text{O}_5\rightarrow\text{Ti}_2\text{O}_3\rightarrow\text{TiO}\rightarrow\text{Ti}$,其可能发生的主要反应如下:



根据热力学手册^[18],以 TiO_2 转变成 Ti_4O_7 为例,对最终TiO和CaTiO₃还原生成Ti进行热力学计算。图4所示为在钙的饱和蒸气压下反应(1)、(2)、(6)~(8)的 ΔG_T 与T的关系。可以看出, TiO_2 与钙蒸气反应生成CaO时的 ΔG_T 大于生成CaTiO₃时的 ΔG_T ,进而说明在 TiO_2 被还原后更容易生成副产物CaTiO₃。从反应(6)和(8)中 ΔG_T 与T的关系可以看出,钙蒸气还原CaTiO₃时的 ΔG_T 远远小于还原TiO时的 ΔG_T ,表明在该条件下生成的CaTiO₃与钙蒸气充分接触后更容易

被还原成金属钛。但图 3(a)中未加入任何添加剂时 Ca 与 TiO_2 反应后, 表面形成了致密层, 阻碍钙蒸气扩散至料块内部与 CaTiO_3 和 TiO 充分接触将其还原, 如图 5(a)所示。因此, 图 3(a)所示的物相中只有部分 TiO_2 被还原为 Ti, 而其余被还原成 TiO, 生成了 CaTiO_3 。

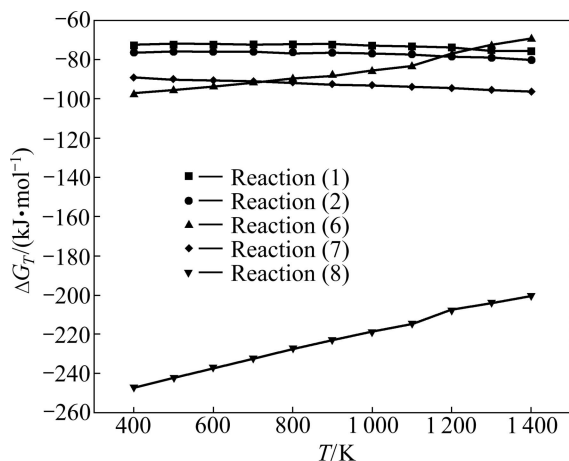


图 4 反应 (1)、(2)和(6)~(8)的 ΔG_T 与 T 的关系

Fig. 4 Relationship between ΔG_T and T of reactions (1), (2) and (6)~(8)

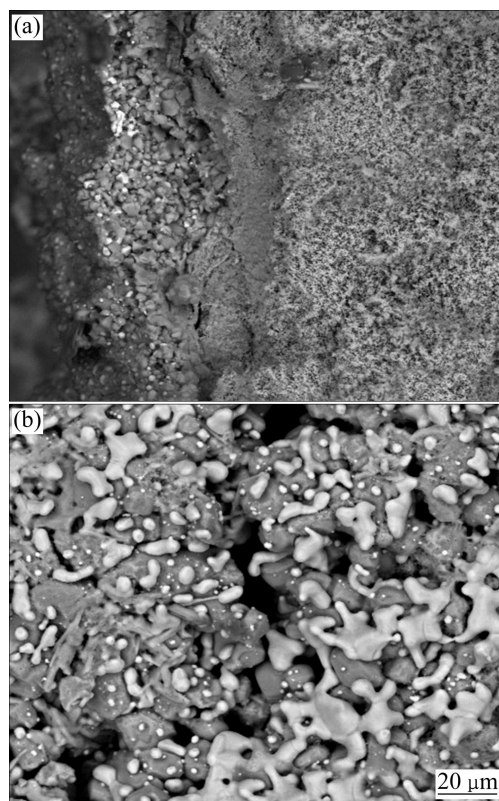
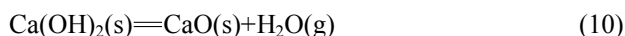
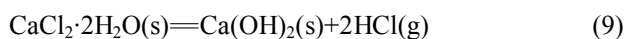


图 5 不同成分原料还原产物的 SEM 像($T=1\,273\text{ K}$, $t=6\text{ h}$)

Fig. 5 SEM images of reduction products from raw materials with different compositions ($T=1\,273\text{ K}$, $t=6\text{ h}$): (a) $m(\text{CaCl}_2):m(\text{TiO}_2)=0$; (b) $m(\text{CaCl}_2):m(\text{TiO}_2)=1:4$

根据文献[17], 当以 CaCl_2 作为熔盐时, 电解中会有中间物质 CaTiO_3 形成。因此, 可推测在 TiO_2 钙热还原得到金属钛的过程中添加剂 CaCl_2 的水解产物 CaO 与 TiO_2 烧结生成 CaTiO_3 。文献[19]表明, $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 发生水解反应生成 MgO 和 HCl , CaCl_2 吸水后也应有相似的性质, 在高温条件下直接发生水解反应。其反应式如下:



通过热力学计算得到反应方程(9)~(10)的 ΔG_T 与 T 关系, 如图 6 所示。由图 6 可知, 反应在温度高于 800 K 时, 均有 $\Delta G_T < 0$, 即在 800 K 以上反应式(9)~(10)都可能进行。生成的 CaO 与 TiO_2 烧结生成 CaTiO_3 , 其反应式为方程式(7), 因此, 图 3(b)中 CaCl_2 与 TiO_2 的混合物在 1 273 K 下烧结 2 h 后物相中主要为 TiO_2 和 CaTiO_3 。当添加 CaCl_2 后除部分水解外, CaCl_2 在反应体系中随着温度上升将有部分挥发, 从而在反应块表面形成了许多孔洞, 这将增加后续钙蒸气与被还原物的接触界面, 有利于充分还原得到金属钛, 如图 5(b)所示。因此, 图 3(c)中添加 CaCl_2 后经还原的产物中只有 Ti 和 CaO 的物相。

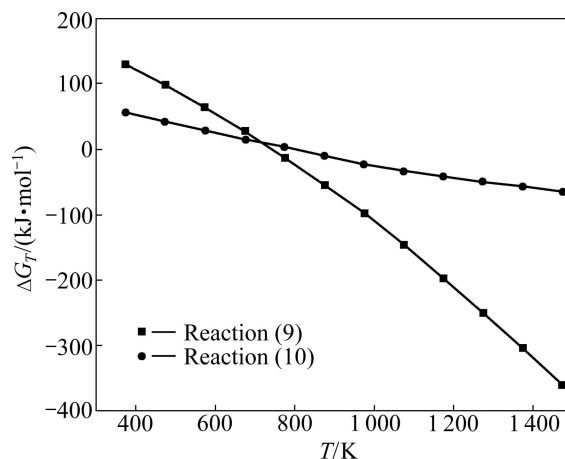


图 6 反应(9)~(10)的 ΔG_T 与 T 的关系

Fig. 6 Relationship between ΔG_T and T of reactions (9)~(10)

2.2 不同因素对 CaTiO_3 生成的影响

2.2.1 添加剂 CaCl_2 的影响

分别将不同质量比的 CaCl_2 与 TiO_2 ($m(\text{CaCl}_2):m(\text{TiO}_2)$ 为 1:6, 1:4, 1:2.5, 1:2, 1:1.5, 1:1, 2:1)混合压片后在 1 273 K 下进行烧结实验, 保温时间为 2 h, 过程中有 CaCl_2 挥发现象。图 7 所示为在相同条件下添加比例为 1:4 和 1:1.5 时烧结后产物的 XRD 谱。

由反应式(9)~(10)可知, 在混合物料的过程中,

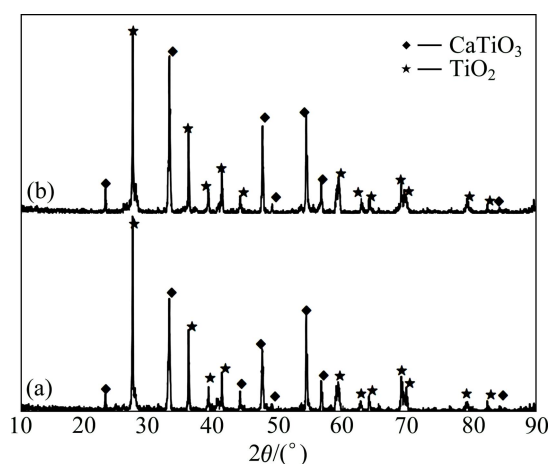


图7 加入不同量的 CaCl_2 烧结后产物的 XRD 谱 ($T=1\,273\,\text{K}$, $t=2\,\text{h}$)

Fig. 7 XRD patterns of sintered products with different amounts of CaCl_2 ($T=1\,273\,\text{K}$, $t=2\,\text{h}$): (a) $m(\text{CaCl}_2):m(\text{TiO}_2)=1:4$; (b) $m(\text{CaCl}_2):m(\text{TiO}_2)=1:1.5$

添加剂 CaCl_2 吸水后变成含结晶水的 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 在高温下水解生成 CaO , CaO 将与 TiO_2 烧结生成 CaTiO_3 , 如反应式(7)所示。图7中的分析结果证实, CaCl_2 水解后生成的 CaO 完全与 TiO_2 烧结生成 CaTiO_3 。图7(a)中 TiO_2 的衍射峰强度与图7(b)的基本相同, 然而 CaTiO_3 的衍射峰强度明显弱于图7(b)中的, 说明随着 CaCl_2 与 TiO_2 质量比的增大, 生成的 CaTiO_3 有增多的趋势。这主要是由于添加剂 CaCl_2 的增加使生成的 CaO 与 TiO_2 烧结的量也逐渐增多。因此, 可以确定 CaCl_2 的添加量是影响 CaTiO_3 生成量的主因素之一, CaCl_2 的添加量越多, 则 CaTiO_3 的生成量越多。

图8所示为 $m(\text{CaCl}_2):m(\text{TiO}_2)=1:4$ 时在 $1\,273\,\text{K}$ 烧结 $2\,\text{h}$ 后产物的 SEM 像。从图8(a)可以看出, 物料表面及内部存在大量的孔隙且分布较均匀, 这主要是因为, 在 $1\,273\,\text{K}$ 下, CaCl_2 大量挥发以及 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 水解放出气体, 有效地增大了气-固还原反应的接触面积。当 CaCl_2 的加入量增大时(如 $m(\text{CaCl}_2):m(\text{TiO}_2)=1:1.5$), 从图8(b)中可以看出, 基本没有孔结构, 这是由于大量的 CaCl_2 会与 CaO 形成固熔体^[20]。当加入大量的 CaCl_2 后, 除了有利于形成 CaTiO_3 外, 形成的大量固熔体将阻碍钙蒸气向块体内部扩散, 抑制气-固还原反应。

2.2.2 反应时间的影响

图9所示为 $1\,273\,\text{K}$ 、还原时间分别为 1 、 4 、 6 和 $8\,\text{h}$ 及 $m(\text{CaCl}_2):m(\text{TiO}_2)=1:4$ 时得到的还原产物的 XRD 谱。图9(a)和(b)所示分别为反应时间为 1 和 $4\,\text{h}$

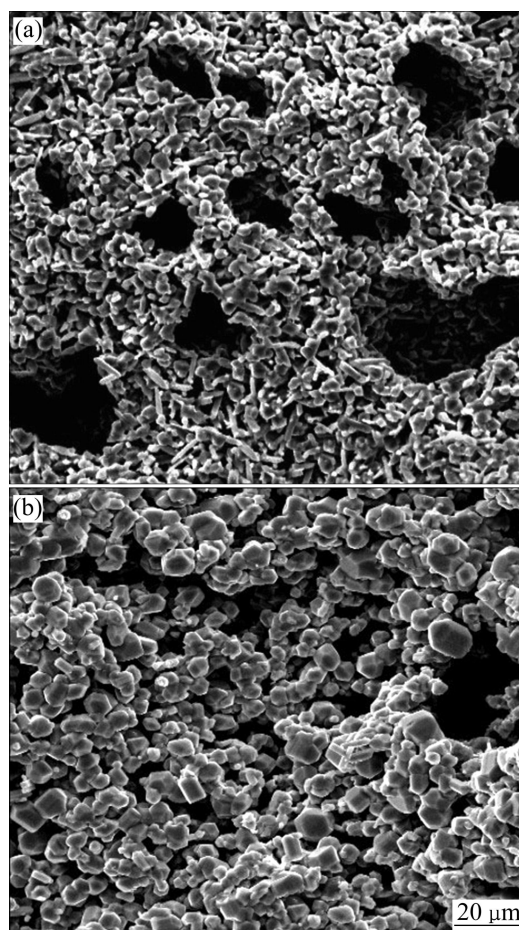


图8 加入不同量的 CaCl_2 烧结后产物的 SEM 像 ($T=1\,273\,\text{K}$, $t=2\,\text{h}$)

Fig. 8 SEM images of sintered products with different amounts of CaCl_2 ($T=1\,273\,\text{K}$, $t=2\,\text{h}$): (a) $m(\text{CaCl}_2):m(\text{TiO}_2)=1:4$; (b) $m(\text{CaCl}_2):m(\text{TiO}_2)=1:1.5$

还原产物的 XRD 谱。可见, 产物中除了副产物 CaO 及部分 CaO 吸水生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和还原产物金属钛外, 还有少量的 CaTiO_3 , 说明 CaTiO_3 是 $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Ti}_4\text{O}_7 \rightarrow \text{Ti}_3\text{O}_5 \rightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{TiO} \rightarrow \text{Ti}$ 转化过程中的产物, 这与前面反应式(1)~(8)的热力学分析结果是一致的。当还原时间较短时, CaTiO_3 未能完全被钙蒸气进一步还原成金属钛而存在于产物中。

当反应温度为 $1\,273\,\text{K}$ 时, 反应时间达到 $6\,\text{h}$ 后 CaTiO_3 物相消失, 表明其完全被还原为金属钛, 如图9(c)所示。由此可以说明, 在恒定的反应温度下, CaTiO_3 是一种反应中间物质, 最终可以还原为金属钛, 这与反应(8)热力学分析得到的结论一致。将反应时间延长至 $8\,\text{h}$ 时会有另一种杂质 TiC 生成, 如图9(d)所示, 这是可能由于产物钛(Ti)与石墨反应器(C)接触, 在高温状态下生成了杂质 TiC 。

2.3 钛粉的表征

由于在钙热还原 TiO_2 过程中, CaTiO_3 主要来源于 CaCl_2 水解产物 CaO 与 TiO_2 烧结反应, 这将有助于 TiO_2 被还原成金属钛, 但考虑到添加剂 CaCl_2 的挥发作用, 因此, 要适当控制 CaCl_2 的含量。将 $m(\text{CaCl}_2):m(\text{TiO}_2)=1:4$ 的片状混合物在 1 273 K 还原 6 h, 还原

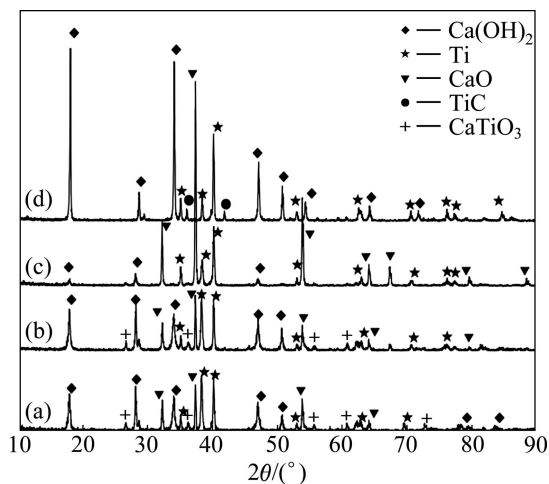


图9 不同还原时间产物的XRD谱

Fig. 9 XRD patterns of reduction products at different reduction times: (a) $t=1$ h; (b) $t=4$ h; (c) $t=6$ h; (d) $t=8$ h

产物经酸洗和干燥, 得到的最终产物的 XRD 谱如图 10 所示。其各衍射峰均与 PDF 卡片中(65-9622)的衍射峰一致, 表明得到的产物为六方晶胞的金属钛粉。对其进行 SEM 分析, 并任取 3 个不同的点利用 EDS 对其成分进行表征, 结果如图 11 所示。由图 11 可以看出, 钛粉颗粒具有不规则的外形, 颗粒尺寸为 8~15 μm 。3 个点的成分如表 2 所列, 表明钛含量(质量分数) $\geq 99.55\%$ 。由于原料为颜料级 TiO_2 , 所以, 还含有 Ca 和 Mg 等元素。

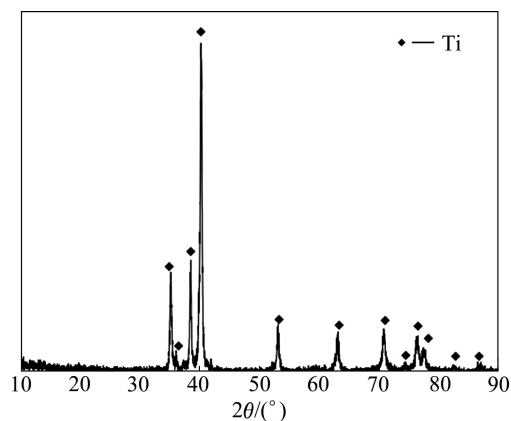


图10 金属钛粉的XRD谱

Fig. 10 XRD pattern of titanium powders

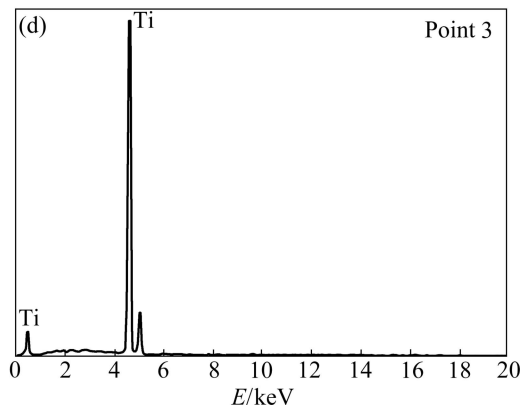
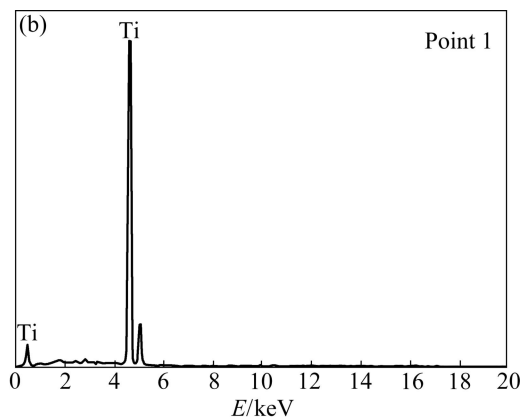
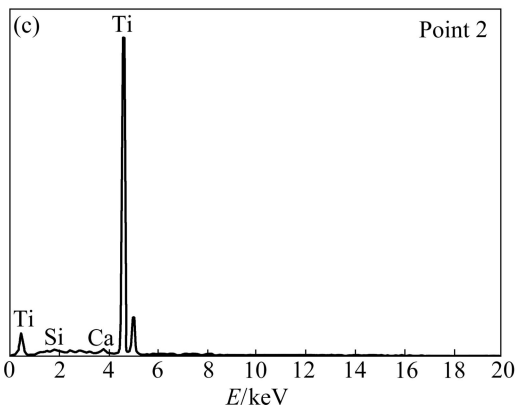
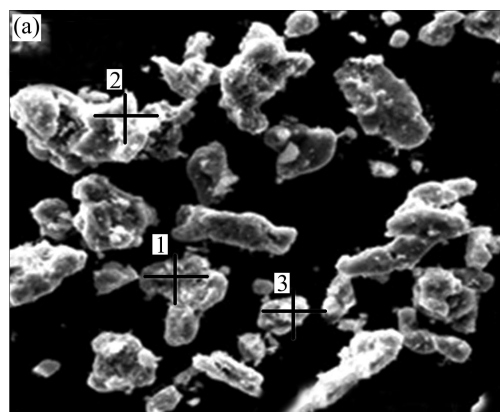


图11 金属钛粉的SEM像和点1、2和3的EDS分析结果

Fig. 11 SEM image (a) and EDS analysis results ((b)–(d)) of titanium powders at points 1–3

表 2 图 11(a)中 1、2 和 3 的元素组成

Table 2 Element compositions of points 1–3 in Fig. 11(a)

Point No.	Mass fraction/%		
	Ti	Ca	Si
1	100	0	0
2	98.64	0.84	0.54
3	100	0	0
Average	99.55	0.18	0.27

3 结论

1) 热力学分析和实验表明, 在钙热还原 TiO_2 制备钛粉的过程中不可避免地产生了 CaTiO_3 , 主要是由于在还原过程中生成 CaTiO_3 及在加入添加剂 CaCl_2 后, CaCl_2 水解生成的 CaO 在高温下与 TiO_2 烧结生成 CaTiO_3 。

2) 随着 CaCl_2 添加量的增加, 生成的 CaTiO_3 增加, 且 CaCl_2 挥发造成还原物料多孔, 有利于气-固还原反应。但加入过多的 CaCl_2 使反应物料表面熔融, 抑制钙蒸气不断向物料内的扩散和迁移。

3) 当 CaCl_2 与 TiO_2 质量比为 1:4、反应温度为 1 273 K、反应时间为 6 h 时, 最终得到单相晶胞为六方晶胞结构的钛粉, 该粉末具有不规则外形, 颗粒尺寸为 8~15 μm , EDS 分析其平均纯度达到 99.55%。

REFERENCES

- [1] 杜继红. 钛提取技术进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(10): 1872–1875.
DU Ji-hong. Research progress of titanium production technology [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2008, 37(10): 1872–1875.
- [2] KROLL W. The production of ductile titanium [J]. Transactions of Electrochemical Society, 1940, 78: 35–47.
- [3] 郑海燕, 卢金文, 沈峰满. TiO_2 直接制备金属钛技术新进展[J]. 过程工程学报, 2009, 9(6): 448–451.
ZHENG Hai-yan, LU Jin-wen, SHEN Feng-man. New technologies on direct production of metallic titanium from TiO_2 [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2009, 9(6): 448–451.
- [4] FRAY D J. Electrochemical processing using slags [C]// Proceedings of the 7th International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts. South Africa: South Africa Institute of Mining and Metallurgy, 2004: 6–12.
- [5] MA Meng, WANG Di-hua, WANG Weng-guang. Extraction of titanium from different titania precursors by the FFC Cambridge process [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 420: 37–45.
- [6] SUZUKI R O. Calciothermic reduction of TiO_2 and in situ electrolysis of CaO in the molten CaCl_2 [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2005, 66: 461–465.
- [7] OKABE T H, WASEDA Y. Producing titanium through an electronically mediated reaction [J]. Journal of Metals, 1997, 49(6): 28–32.
- [8] OKABE T H, SADOWAY D R. Metallothermic reduction as an electronically mediated reaction [J]. Journal of Materials Research, 1998, 13: 3372–3376.
- [9] FROES. Reduction of metal oxides through mechanochemical processing: USA, 6152982 [P]. 2000–12–28.
- [10] ONO K, RYOSUKE O SUZUKI. A new concept for producing Ti sponge: Calciothermic reduction [J]. JOM, 2002, 54: 56–58.
- [11] OKABE T H, TAKASHIOD A, YOSHITA K A MITSU D A. Titanium powder production by perform reduction process (PRP) [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 364: 156–163.
- [12] 宋建勋, 徐宝强, 杨 斌, 林大志. 镁热还原二氧化钛制取金属钛的实验研究[J]. 轻金属, 2009(12): 43–48.
SONG Jian-xun, XU Bao-qiang, YANG Bin, LIN Da-zhi. Research of producing titanium by magnesiothermic reduction process [J]. Light Metal, 2009(12): 43–48.
- [13] XU Bao-qiang, YANG Bin, WAN He-li, SEN Wei, DAI Yong-nian, LIU Da-chun. Preparing titanium powders by calcium vapor reduction process of titanium dioxide [C]// Proceedings of the 140th Annual Meeting & Exhibition. New York: John Wiley and Sons Incorporation, 2011: 501–508.
- [14] ALEXANDER D T L, SCHWANDT C, FRAY D J. The electro-deoxidation of dense titanium dioxide precursors in molten calcium chloride giving a new reaction pathway [J]. Electrochimica Acta, 2011, 56: 3286–3295.
- [15] SUZUKI R, NAOTO K, KEI-ICHI K Y, DAISUKE Y, SHOGO O. Electrolysis of CaO in the molten CaCl_2 for direct reduction of TiO_2 [C]// Proceedings of the 12th World Conference on Titanium (Ti-2011). Beijing, 2011: 82.
- [16] TAKENAKA T, MASTSUO H. Electrodeposition of Ti in molten salt at high temperature [C]// Proceedings of the 12th World Conference on Titanium (Ti-2011). Beijing, 2011: 61.
- [17] 李泽全, 张 娜, 白晨光, 陈小亮, 陶长元. TiO_2 电极中 O^{2-} 的形成及迁移过程研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2010, 39(3): 473–476.
LI Ze-quan, ZHANG Na, BAI Chen-guang, CHEN Xiao-liang, TAO Chang-yuan. Study on formation and transportation process of O^{2-} in TiO_2 electrode [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2010, 39(3): 473–476.
- [18] 伊赫桑·巴伦, 程乃良, 牛四通, 徐桂英. 纯物质热化学数据手册[M]. 北京: 科学出版社, 2003: 209–1696.
YIHESANG Balun, CHENG Nai-liang, NIU Si-tong, XU Gui-ying. Thermochemical data of pure substances manual [M]. Beijing: Science Press, 2003: 209–1696.
- [19] 周宁波, 肖 华, 陈白珍, 侯朝辉. 铵光卤石热脱水及热分解动力学[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2008, 39(4): 311–314.
ZHOU Ning-bo, XIAO Hua, CHEN Bai-zhen, HOU Zhao-hui. Dehydration and thermal decomposition kinetics on ammonium carnallite in flowing air condition [J]. Journal of Central University: Science and Technology, 2008, 39(4): 311–314.
- [20] SUZUKI R O, TERANUMA K, ONO K. Calciothermic reduction of titanium oxide and in-situ electrolysis in molten CaCl_2 [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2003, 34: 287–294.

(编辑 陈卫萍)