

特约专栏

钛金属新型冶金技术

朱鸿民, 焦树强, 宁晓辉

(北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100086)

摘要: 尽管金属钛及其合金具有非常优异的机械性能, 很强的耐腐蚀性能和耐高温性能, 而且钛的矿藏资源在地球上也非常丰富, 但全球金属钛的产量不到原铝产量的1%, 也不到钛白粉产量的1/10。造成这一现象的主要原因是现行的钛金属生产方式, Kroll法的成本过高。在过去的几十年里, 数十种新型的钛金属生产方式被提出, 包括新的金属热还原, 氯化物电解, 氧化物熔体电解, 氧化物固体电解以及复合阳极电解的方式。对上述新型钛生产工艺进行简要介绍。

关键词: 钛及钛合金; 冶金技术; 金属热还原; 熔盐电解

中图分类号: TG146.2⁺3 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2011)06-0037-07

New Metallurgical Technologies of Titanium Metal

Zhu Hongmin, Jiao Shuqiang, Ning Xiaohui

(School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100086, China)

Abstract: The application and the demand of titanium metal are restricted by its high cost in spite of its excellent mechanical properties, corrosion and oxidation resistance. Titanium ores are very plentiful in the earth crust, but the complication of producing titanium by Kroll process causes the high cost of titanium metal. In the past two decades, more than ten novel processes have been investigated as possible low cost routes for titanium production, based upon electrolytic processes, both anodic and cathodic, and also variations of the Hunter and Kroll processes. The electrolytic processes include the TiCl_4 electrolysis, electrolysis of TiO_2 in both melt and solid forms, and the consumable anode electrolysis using Ti-O-C conductive materials. In this paper a brief review on the new processes of titanium metal production was reported.

Key words: titanium and titanium alloys; metallurgical technology; thermal reduction of metal; molten salt electrolysis

1 前言

钛是地壳中含量最丰富的元素之一, 在结构金属元素中的丰度占第4位, 仅次于铝、铁、镁。钛在200多年前已被发现, 但因提炼困难一直被列为稀有金属的行列。从20世纪后半叶起, 随着航空工业的发展, 钛冶炼才受到人们的关注。钛是高熔点金属, 其密度较小, 钛合金的强度可与高强度钢相媲美, 同时具有很好的耐腐蚀能力, 钛合金的这些优点, 使其当之无愧地被称为“太空金属”。同时, 金属钛是目前价格较低、而且几乎完全不受海水侵蚀的金属, 具有“海洋金属”的美誉^[1-4]。除此之外, 目前钛已在石油、能源、交通、化工、生医等民用领域也得到了广泛应用^[1,4-21]。钛还被

大量用于海洋石油开采用管道、核电站及火力电站的冷凝器。钛在石油化工行业同样具有举足轻重的作用。同时钛及其合金与人们日常生活也密切相关, 例如在体育及休闲器具、建筑用材、医疗、食品工业、计算机、汽车行业以及日用工业品中的应用也日渐扩大。世界钛工业产品已经从基本上依赖于航空工业(用钛量占总用量的60%~90%)走向航空应用占主导地位(低于总用量的50%)和民用、军用并行发展并相互补充的新阶段。

我国钛矿资源十分丰富, 主要是钒钛磁铁矿和钛铁矿, 砂状钛矿(以 TiO_2 计)为数千万t, 钒钛磁铁矿中 TiO_2 总量达数亿t。我国探明的钛资源分布在21个省区, 主要包括四川, 其次有河北、海南、广东、湖北等省区, 其中西部集中了90%以上的钛资源^[2], 我国丰富的钛储量为发展我国钛工业提供了雄厚的物质基础。

2 海绵钛的现行工艺

国内外目前钛金属主要是以镁热还原 TiCl_4 生产的, 称为Kroll法^[22], 而1910年Hunter^[23]提出的钠还原法

收稿日期: 2011-05-31

基金项目: 国家自然科学基金重点基金项目(50934001); 教育部长江学者和创新团队发展计划(IRT0708)

通信作者: 朱鸿民, 男, 1962年生, 教授, 博士生导师

目前已经很少采用。其主要化学反应分别为:

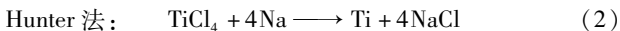
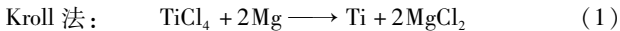


图1为Kroll法工艺流程示意图。装有金属镁的不锈钢反应器被升温到950℃后,注入精制过的 TiCl_4 ,反应(1)迅速发生并放热,反应需维持约3d。反应结束后副产品 MgCl_2 和剩余的镁用真空抽走,并循环使用。将反应器冷却后,打开反应器获得海绵钛。Kroll法自开始就因其成本高、还原效率低而受到批评。半个世纪过去了,该工艺并没有发生根本性的改变,仍然是

间歇式生产,未能实现生产的连续化,生产成本很高。Kroll法生产成本高的原因有以下几个方面:①耗时,全过程从 TiO_2 的氯化开始到生产出海绵钛需要17d;②耗能,吸热的化学还原与放热的化学还原分别在不同的反应器中完成,潜能未能利用,生产1t钛耗能6945kW·h;③耗力:劳动强度大,反应需要在真空及保护气氛下进行,而过程非连续,间歇操作;④原料贵: Mg 和 TiCl_4 约占成本的71%;⑤环境负荷大: TiCl_4 和 Cl_2 具有强腐蚀性,生产过程需要封闭体系中进行,并不允许有任何泄漏,也因此设备投资比较大。

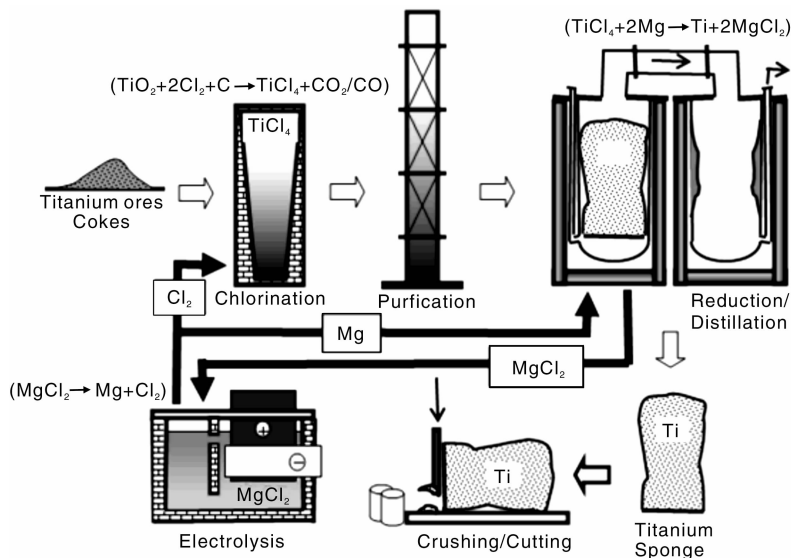


图1 Kroll法流程图

Fig. 1 Kroll method flowchart

3 新型钛提取冶金技术

尽管钛及其合金具有许多其它金属材料所无法替代的优异性能,但与其它金属的冶金过程相比,钛提取冶金工艺仍处于不断发展和完善阶段。Hall-Héroult 电解氧化铝生产铝工艺的出现,大大降低了铝的生产成本,使铝成为应用最广泛的有色金属。为了使钛能够成为如铝那样的普通金属,国内外都在进行钛提取工艺的开发研究,特别是近年来在钛提取工艺以及基础理论方面都取得了许多新成果。新型钛冶金方法可以分为用钠、钙为还原剂的金属热还原方法和各种熔融盐电解方法。

3.1 金属热还原法

这一类冶金工艺的典型例子是钠和镁为还原剂的Hunter法和Kroll法。此类钛冶金方法本质上还是需要首先电解生产另一种活性金属,进而还原 TiCl_4 或者其他钛的化合物的过程。因此在生产成本上不可能较Kroll法有大幅度改变。但是,在生产效率、产品种类

上有望得到改进。

3.1.1 Armstrong 工艺/ITP (International Titanium Powder) 工艺

Armstrong 工艺以其发明人 Armstrong 命名,也称 ITP 工艺。其基本原理是用金属钠还 TiCl_4 制备金属钛。因此其原理和 Hunter 工艺是类似的。但它与传统的 Hunter 工艺有所不同,是一种连续生产的工艺^[25-27]。它的核心设备是一种将 TiCl_4 和金属钠蒸汽注射到高温区的装置——Armstrong 反应器。金属钠以气体的形式被送入反应器,而 TiCl_4 蒸汽通过一个内部喷嘴注射到钠气流中。反应在喷嘴出口处立即发生,生成的钛粉被过量的钠气流所携带。钛、钠和氯化钠通过过滤、蒸馏和洗涤而得以分离。所制得的钛粉接近于商业一级品,其中氯元素含量小于 50×10^{-6} ,试验性工厂中得到的钛粉中氧含量小于 $1\,000 \times 10^{-6}$ 。与 Hunter 法相比,此方法由于采用气相反应,因此可以实现连续性生产。反应产物由气相直接带出高温反应区,因此没有如传统

Hunter 法和 Kroll 法那样和反应器长时间接触的机会,也因此产品不容易被反应器污染,纯度较高。在条件控制合理时可连续性获得钛的粉末,直接用于粉末冶金的原料,提高产品的附加价值。此外,该方式在加入其他金属的氯化物气体后和直接获得合金粉末,也一个和有价值的优势。

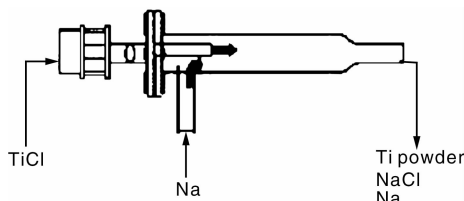


图2 Armstrong 工艺反应器

Fig. 2 Armstrong process reactor

ITP 公司正在致力于工艺过程和粉末质量改进,以优化粉末的使用^[27-28]。这一工艺已经可以生产可使用的粉末,并且它是最接近商业化的一种工艺。目前的主要问题包括:工艺装备的使用寿命、分离设备的优化、综合工厂的投资成本等。这一工艺能否进一步发展主要取决于制备的粉末粒径和形貌是否符合使用要求,以及它所需要的投资成本。

3.1.2 SRI International 工艺

SRI International 工艺也是利用高温流化床把 TiCl_4 和其它金属氯化物转变为金属或合金。该工艺采用 H_2 作为还原剂,将还原产物包裹在金属或氧化物的粒状基底上,反应在 $1\,300\,^\circ\text{C}$ 以上的温度下进行^[29]。此工艺也与 Armstrong 工艺一样,可以通过选择原料的组合获得合金。但是 H_2 还原 TiCl_2 的反应($\text{TiCl}_4 + 2\text{H}_2 = \text{Ti} + 4\text{HCl}$)的标准吉布斯自由能变化 ΔG^0 一直到 $2\,300\,^\circ\text{C}$ 均为正值。反应的平衡常数在 500 , $1\,000$ 和 $1\,500\,^\circ\text{C}$ 分别为 3×10^{-19} , 7×10^{-9} 和 2×10^{-4} ,严重的偏向反应的左侧,因此该反应不可能太完全,很难期待有足够的反应率。

3.1.3 PRP 工艺

预成型还原工艺(Preform Reduction Process)是由日本东京大学的 Okabe 等^[30-31]提出的。将 TiO_2 和助熔剂 CaO 或 CaCl_2 混合均匀后,制成所需的形状,然后在 $800\,^\circ\text{C}$ 烧结除去粘结剂和水。烧结后的固体样品放入不锈钢容器中,放在熔融 Ca 金属的上方,在 $800 \sim 1\,000\,^\circ\text{C}$ 范围内反应, Ca 蒸气与 TiO_2 反应 $6\,\text{h}$ 生成 Ti 和 CaO 。产物经过酸洗,可以得到纯度为 99% 的钛粉末。温度、助熔剂以及助熔剂/ TiO_2 的数值都会影响粉末颗粒的大小以及微观形貌。产物中氧含量可降至 $2\,800 \times 10^{-6}$, PRP 工艺适用于生产均匀的细粉。该工

艺在实验室里实验成果成功。其优点是直接利用 TiO_2 ,但由于使用金属钙作为还原剂生产成本也会比较高。

3.2 熔融盐电解法

与所有的活性金属相类似,金属钛的电解必须在熔融盐介质中进行。迄今已报道了多种电解提取金属钛的方式,分别有 TiCl_4 电解,液态和固态的 TiO_2 电解,以及钛-碳-氧复合阳极电解等方式。

3.2.1 TiCl_4 电解

以 TiCl_4 为原料,电解制备金属钛的方法,在 20 世纪 70 年代就被提出,并进行了一系列的努力。1985 年基于前人对于 TiCl_4 电解的研究的启发,意大利科学家 Ginatta 提出了一种制备金属钛的新方法,被称为“Ginatta 法”。该方法原理与 TiCl_4 电解原理基本相同:采用多种氯化物熔盐作为电解质,将 TiCl_4 蒸汽通入其中,通过金属 Ti 的化学还原或在阴极的电化学还原过程,将其转化成为 TiCl_2 ,然后 Ti^{2+} 在阴极的电化学还原获得金属钛。Ginatta 方法最大的特点在于其使用中介电极(Intermediate electrode)解决了熔盐中 TiCl_4 向 TiCl_2 的转化问题,利用该电极将电解槽中的阴、阳极隔开,该电极正对阳极的一面为过渡阴极,正对阴极的一面为过渡阳极,利用该电极将 TiCl_4 电化学还原为 TiCl_2 , Ti^{2+} 溶于熔盐中,在阴极沉积为金属 Ti ^[32-33]。他们也试图将电解温度提高到 $1\,750\,^\circ\text{C}$ 获得液态金属钛与电解质分离^[34]。但该方法也存在一些问题:①其所使用的 Intermediate electrode 过于复杂,难以广泛采用;②仍然使用 TiCl_4 作为原料,无法避免氯化过称,成本不可能太低。

3.2.2 熔体 TiO_2 氧化物电解

模仿 Hall-Héroult 电解 Al_2O_3 的方式,利用氟化物/ TiO_2 熔体电解以期获得金属钛熔体的工艺被多个单位提出过。比较典型的有日本的 Takenaka 和 Kawakami 等提出的 DC-ESR 工艺^[35],加拿大的 QIT 工艺^[36]等。Takenaka 等利用 CaF_2 等氟化物熔体溶解 TiO_2 通过直接电解,试图直接获得液态的金属。所获产物中钛含量达 95% ,但含有较高的杂质,其中氧含量达 4% 。QIT 工艺也采用类似的方式,并试图获得合金。但并没有详细地报道含氧量。

同样采用氧化钛熔体电解的还有 MIT 的 Sadoway 教授^[37-38]提出的全氧化物熔体的电解方式。其基本思路是在 $1\,700\,^\circ\text{C}$ 的高温下电解含有 TiO_2 的高温氧化物熔体,制得液态金属钛,同时在阳极析出 O_2 。该工艺简单,可连续生产,同时阳极得到 O_2 ,对环境无污染。但由于该工艺操作温度为 $1\,700\,^\circ\text{C}$,其阳极需使用贵金属材料,成本较高。另外如何保证得到的液体钛质量也

是一个难题。

不管是氟化物/氧化物熔体还是全氧化熔体电解, 一个共同的问题是产品金属中氧含量普遍较高。其主要的原因是金属钛对氧具有很高的溶解度, 很难保证低含氧量。

3.2.3 固体 TiO_2 电解

近年来, 英国剑桥大学致力于研究 TiO_2 电解法制钛新工艺^[39-40]。用固体 TiO_2 为阴极, 碳质材料为阳极, 在熔融的 CaCl_2 体系中电解, 阴极的电解产物被证明是海绵钛。该方法是将原有的电化学脱氧过程转变为可直接以氧化物为原料电解生产金属钛的新工艺, 该研究成果曾发表在世界顶级刊物《Nature》上^[39], 根据研究者的姓名被命名为 FFC 工艺^[41-42], 具体工艺流程如图 3 所示。 TiO_2 粉末用注浆或模压成型, 烧结后作阴极, 石墨为阳极, CaCl_2 为熔盐, 在石墨或钛坩埚中进行电解。所加电压为 2.8 ~ 3.2 V, 低于 CaCl_2 的分解电压。

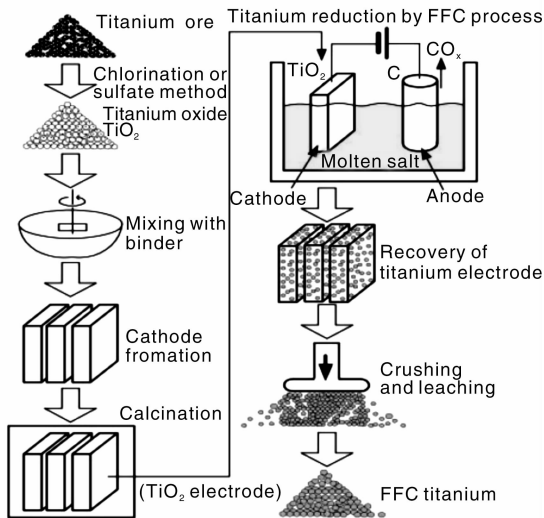


图 3 FFC 工艺流程示意图

Fig. 3 FFC process flow diagram

该工艺提出后, 曾引起了全球轰动。“钛氧化物直接电解生产海绵钛”工艺成为全世界研究的热点, 各国都对其进行过跟踪研究。但经过近 10 年的研究, 该方法仍然没有工业化生产, 仍还停留在实验室规模。这项技术虽然已在公斤级规模的试生产线上证实了是可行的, 但能否成功进行工业化生产还有许多技术问题需要解决。由于 TiO_2 本身不导电, 只有当部分氧原子离子化形成 TiO_{2-x} 时才导电, 不同时刻下阴极的状态将不断地变化, 因此无法实现恒电流的稳定电解。其次, 电解的电流效率普遍比较低, 要获得低含氧量的钛产品, 往往需要严重的过电解。此外, 由于阴极原料将直接被转化为

产品, 要获得高纯度的钛产品, 必然要求有较高纯度的氧化钛原料, 这也将导致成本的提高。当然, 利用这一特点, 也可以设计制备各类合金。

采用类似的方法还有日本的 Suzuki 和 Ono 提出 OS 工艺^[43-47]。其熔融盐介质、温度和原料基本都和 FFC 法一样。所不同的是, OS 工艺是电解 CaCl_2 获得金属钙, 进而利用电解得到的活性钙还原为 TiO_2 。以石墨坩埚作为阳极, 用不锈钢网做成阴极, TiO_2 粉末直接放入阴极篮中, 在两极间加电压进行恒压电解。所用的电压高于 CaO 的分解电压而低于 CaCl_2 的分解电压。 Ca^{2+} 在阴极上还原为 Ca , 而 O 在阳极上与碳生成 CO 或 CO_2 。由于电解的是熔融状态的 CaCl_2 , 相对而言电解条件将更为稳定。

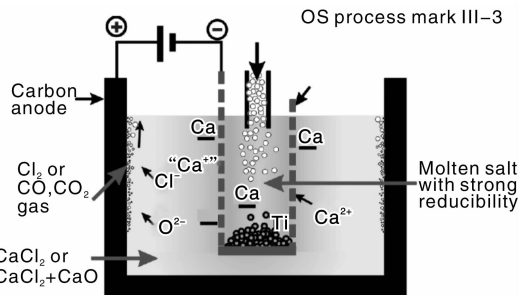


图 4 OS 工艺实验装置示意图

Fig. 4 OS process experimental device

3.2.4 碳氧化钛可溶阳极电解

钛的碳氧化物在一定的成分范围内具有导电性, 因此可以用于阳极电解溶出, 同时在阴极上获得金属钛。最早提出此方法的是美国的 E. Wainer^[48-49]。他在其专利中用 TiC 和 TiO 为原料, 通过电弧熔炼等高温手段将其熔融后用阳极溶出, 在阴极上获得金属钛。但是, TiC 和 TiO 的制备工序并不简单, 以 TiC 和 TiO 为原料在生产成本上显然并不合理。

日本的 Takench^[50] 和 Hashimoto^[51-52] 等采用 1 700 $^{\circ}\text{C}$ 高温热还原制备 TiC 和 Ti-C-O , 进而进行电解。他们用 TiC 以及碳含量较高的碳氧化钛时获得了较好的结果。但这必然地会造成碳的残余, 无法长时间电解。而他们在融入含氧量高的阳极时却遇到了氧化物的残余。

美国 MER 公司也进行了类似的尝试^[53-54]。该工艺是以 TiO_2 和碳通过适当的热处理制作成阳极混合物, 以氯化物的混合物作电解液。 TiO_2 或金红石粉末与含碳的原料以及粘结剂搅拌均匀后, 模压成型制成电极。然后加热处理形成复合阳极, 使用钛铁矿作原料可以生产钛铁合金。该工艺没有明确说明复合阳极的具体成分, 仅以 Ti_xO_y 和 C 表述为钛的低价氧化物和碳的混合物。具体细节没有介绍。

北京科技大学研究组开发了类似的可溶阳极电解钛提取方法, 被称为“USTB 工艺”^[55-58]。该方法借鉴钛精炼的思路, 采用含钛的可溶性阳极材料为钛源, 电解制取高纯钛。其具体工艺分为碳热还原和熔融盐电解 2 部分。工艺中可溶性阳极 TiC_xO_y 的制备是以 TiO_2 和石墨为原材料, 以一定的化学计量配比混合压制, 将压制的块体原料在一定的热处理温度下进行烧结得到可溶性阳极材料 TiC_xO_y , USTB 工艺明确要求碳氧化钛的成分为 TiC 和 TiO 的固溶体, 其导电性良好, 可以用作电解的电极材料。制备得到的块体材料连接成阳极, 在熔融盐中进行长时间电解。图 5 是电解所用实验装置示意图, 在电解制备金属钛的过程中, 阳极原料和阴极金属产物分布在电解池的不同区间, 阳极反应时钛离子溶解进入熔盐, 然后在电场作用下迁移到阴极附近并在阴极界面沉积得到金属钛。元素分析结果显示, 电解产物钛含氧量小于 300×10^{-6} , 含碳量小于 700×10^{-6} , 阴极电流效率可达到 89 %^[55]。USTB 工艺通过碳热还原制取 TiC_xO_y 固溶体, 从而解决了单独生产 TiC, TiO 的繁琐, 同时控制了 TiC_xO_y 固溶体的成分, 保证电解的连续进行。北京科技大学团队正在开展此方法的中期试验。

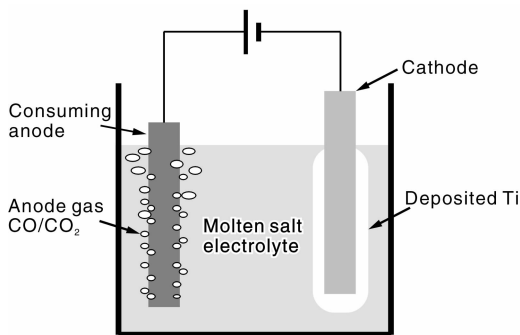


图 5 USTB 实验装置图

Fig. 5 USTB experimental device

由于 USTB 可溶阳极电解方法的原料由阳极溶出来提供, 对其纯度的要求相对较低。电解可以采用恒电流电解, 并可以稳定电解, 便于规模化生产。但仍然存在阴极沉积不稳定, 大型阳极加工困难等问题。

4 结 语

钛在地壳中的储量丰富, 但金属钛的生产工艺中真正实现了工业化生产的仍然只有 Hunter 法和 Kroll 法, 由于现行 Kroll 法生产成本过高影响其应用。其他的方法大多依然在实验阶段, 钛提取冶金工艺处于不断发展和完善阶段, 这使新型钛提取冶金工艺的研究大有可为。无论是热还原、 TiCl_4 电解、 TiO_2 电解还是可溶阳

极电解, 要真正的实现工业化生产, 都必须解决目前自身存在的一些问题。从生产成本上的角度看有望使钛金属价格大幅度降低的应该是以氧化物钛为基本原料的 TiO_2 电解或者可溶阳极电解。这些新的熔盐电解法为制备金属钛开辟了一个新的天地, 是未来钛金属提取冶金技术发展的方向。

参考文献 References

- [1] Yang Yuchun(杨遇春). 钛——跨入新千年的金属巨人[J]. *Chinese Engineering Science*(中国工程科学), 2002, 4(3): 21-31.
- [2] Boyer R, Welsch G, Collings E W. *Materials Properties Handbook: Titanium Alloys* [M]. Park OH: ASM International, 1994.
- [3] Wang Xiangdong(王向东), Hao Bin(郝斌), Lu Fusheng(逯福生), et al. 钛的基本性质、应用及我国钛工业概况[J]. *Titanium Industry Progress*(钛工业进展), 2004, 21(1): 6-10.
- [4] Bai Mu(白木), Zhou Jie(周洁). 金属钛的性能、发展与应用[J]. *Mining Industry*(矿业快报), 2003, 407(5): 1-7.
- [5] Deng Ju(邓炬). 钛与航空[J]. *Titanium Industry Progress*(钛工业进展), 2004, 21(2): 6-15.
- [6] Zhu Feng(朱峰), Zhang Jie(张杰), Li Baocheng(李宝成), et al. 钛的新天地——民用钛的开发与前景[J]. *World Non-Ferrous Metals*(世界有色金属), 2001, 4: 32-35.
- [7] Pickens Joseph R. Low-Cost Titanium for Ships and Tanks[J]. *Adv Mater Processes*, 2004, 162(5): 37-39.
- [8] Yang Shijie(杨世杰). 钛在氯碱工业中的发展[J]. *Titanium Industry Progress*(钛工业进展), 2003, 20(4-5): 98-100.
- [9] Yang Shijie(杨世杰). 钛在纯碱工业中的发展[J]. *Titanium Industry Progress*(钛工业进展), 2003, 20(4-5): 95-97.
- [10] Yu Cunhua(余存桦). 钛在上海石化的应用[J]. *Titanium Industry Progress*(钛工业进展). 钛工业进展, 2003, 20(4-5): 116-119.
- [11] Feng Jicheng(冯继承). 汽车的高性能化和钛合金的应用[J]. *Metal Heat Treatment Abroad*(国外金属热处理), 2004, 25(2): 48-51.
- [12] Froes F H. How to Market Titanium: Lower the Cost[J]. *JOM*, 2004, 56(2): 39.
- [13] Froes F H, Friedrich H, Kiese J, et al. Titanium in the Family Automobile: The Cost Challenge[J]. *JOM*, 2004, 56(2): 40-44.
- [14] Taddei E B, Henriques V A R, Silva C R M, et al. Production of New Titanium Alloy for Orthopedic Implants[J]. *Mater Sci Eng C*, 2004, 24: 683-687.
- [15] Anonymous. The Global Titanium Industry: Review and Forecast[J]. *JOM*, 2004, 56(11): 16-25.
- [16] Yang Yinghui(杨英惠). 钛在体育器材及医疗器械方面的应用[J]. *Dynamics of Modern Materials*(现代材料动态), 2003

- (2): 10–12.
- [17] Froes F H. The Titanium Image: Bouncing Back[J]. *JOM*, 2001, 53(4): 26–30.
- [18] Froes F H. The Titanium Image: Facing the Realities of Life[J]. *JOM*, 2000, 52(5): 12–16.
- [19] Faller K, Froes F H. The Use of Titanium in Family Automobiles: Current Trends[J]. *JOM*, 2001, 53(4): 27–28.
- [20] Froes F H, Jones R H. The 14th International Ti Applications Conference and Exhibition[J]. *JOM*, 1999, 51(6): 40–41.
- [21] Froes F H. Titanium and Other Light Metals: Let's Do Something about Cost[J]. *JOM*, 1998, 50(9): 15–15.
- [22] Kroll W J. The Production of Ductile Titanium[J]. *Trans Electrochem Soc*, 1940, 78, 35–47.
- [23] Hunter M A. Metallic Titanium: Rensselaer Polytechnic Institute Engineering[J]. *J Am Chem Soc*, 1910, 32: 330–336.
- [24] International Titanium Powder (ITP). *The Armstrong Process* [EB/OL]. 2000. <http://www.itponline.com/>.
- [25] Grant Crowley. *How to Extract Low-Cost Titanium*. *International Titanium Powder LLC Lockport* [R], Illinois: Advanced Materials & Processes, 2003.
- [26] International Titanium Powder LLC. *Armstrong Process* [EB/OL]. 2005. http://www.itponline.com/index_files/Armstrong.pdf.
- [27] Jane W Adams, Walter N Roy, Moxson V S, *et al.* Low Cost Titanium Components for Armor and Structural Applications [C]// *International Titanium Conference* 2005. Scottsdale: AR, 2005: 23–27.
- [28] Gerdemann S J. Titanium Process Technologies[J]. *Adv Mater Process*, 2001, 159(7): 41–43.
- [29] Kraft E H. *Summary of Emerging Titanium Cost Reduction Technologies. A Study Performed for US Department of Energy and Oak Ridge National Laboratory* [EB/OL]. 2004. <http://engine-materials.ornl.gov/Kraft-Titanium-2.pdf>. 2004–1
- [30] Okabe T H, Oda T, Mitsuda Y. Titanium Powder by Preform Reduction Process (PRP) [J]. *J Alloys Compd*, 2004, 364: 156–163.
- [31] Okabe T H, Oda T, Mitsuda Y. Titanium Powder Production by Preform Reduction Process [C]// *In Lhutjering G, Albrecht J eds. Ti-2003 Science and Technology*. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. 261–268.
- [32] Ginatta M V. *Plant for the Electrolytic Production of Reactive Metals in Molten Salt Baths*: US, N4670121 [P]. 1987–06–02.
- [33] Ginatta M V. *Method and Cell for the Electrolytic Production of a Polyvalent Metal*: US, N5015342 [P]. 1991–05–14.
- [34] Ginatta M V. Economics and Production of Primary Titanium by Electrolytic Winning, EPD Congress 2001 [J], *TMS*, 2001, 13–27.
- [35] Takenaka T, Suzuki T, Ishikawa M, *et al.* The New Concept of Electrowinning Process of Liquid Titanium Metal in Molten Salt [J]. *Electrochem*, 1999, 67, 661–668.
- [36] Cardarelli F. *A Method for Electrowinning of Titanium or Alloy from Titanium Oxide Containing Compound in the Liquid State*: International Pat: WO 03046258 [P], 2003.
- [37] Sadoway D R. New Opportunities for Metals Extraction and Waste Treatment by Electrochemical Processing in Molten Salts [J]. *J Mater Res*, 1995(10): 487–492.
- [38] Published by MIT. *A Cleaner, Cheaper Route to Titanium* [EB/OL]. 2006. <http://www.technologyreview.com/business/16963>
- [39] Chen G Z, Fray D J, Farthing T W. Direct Electrochemical Reduction of Titanium Dioxide to Titanium in Molten Calcium Chloride [J]. *Nature*, 2000, 407: 361–364.
- [40] Fray D J. Emerging Molten Salt Technologies for Metals Production [J]. *JOM*, 2001, 53: 26–31.
- [41] Chen G Z, Fray D J. Electro-Deoxidation of Metal Oxides [J]. *Light Metals*, 2001: 1 147–1 151.
- [42] Chen G Z, Fray D J, Farthing T W. Cathodic Deoxygenation of the Alpha-Case on Titanium and Alloys in Molten Calcium Chloride [J]. *Metall and Mater Trans B*, 2001, 36: 720, 1 041.
- [43] Ginatta Marco Vincenzo. *Process for the Electrolytic Production of Metals*: US, 6074545 [P], 2000–07–13.
- [44] Ono K, Suzuki R O. A New Concept for Producing Ti Sponge: Calciothermic Reduction [J]. *JOM*, 2002, 54(2): 59–61.
- [45] Suzuki R O, Ono K O S. Process-Thermochemical Approach to Reduce Titanium Oxide in the Molten Salt CaCl_2 [C]//In: Sohn H Y, Itagaki K, Yamauchi C, *et al. Metallurgical and Materials Processing: Principles and Technologies* (Yazawa International Symposium), *Aqueous and Electrochemical Processing*. Warrendale: TMS Press, 2003: 187–199.
- [46] Suzuki R O, Teranuma K, Ono K. Calciothermic Reduction of Titanium Oxide and in-situ Electrolysis in Molten CaCl_2 [J]. *Metall Mater Trans B*, 2003, 34B: 287–295.
- [47] Suzuki R O, Inoue H. Calciothermic Reduction of Titanium Oxide in Molten CaCl_2 [J]. *Metall Mater Trans B*, 2003, 34B: 277–285.
- [48] Wainer E. *Cell Feed Material for the Production of Titanium*: US, 2868703 [P]. 1959–01–13.
- [49] Wainer E, Heights C Ohio. Thermal and Electrochemical Process for Metal Production: US, 2722509 [P]. 1955.
- [50] 竹内栄, 渡辺治. TiO , TiC および Ti-C-O 合金またはを陽極からのTi電解抽出に関する研究[J]. 日本金属学会誌, 1964, 28: 627–632.
- [51] 橋本雍彦. Ti-C-O 合金または TiC を陽極とするTiの溶融塩電解[J]. 日本金属学会誌, 1968, 32: 1 327–1 333.
- [52] 橋本雍彦. チタンの溶融塩電解製錬における低品位可溶性陽極よりのチタンの陽極の溶出[J]. 日本金属学会誌, 1971, 35: 480–486.
- [53] Withers J, Laughlin J, Loutfy R O. *Innovations in Titanium Technology* [C]. Warrendale, PA: TMS, 2007: 117–126.

[54] Withers J. *International Round Table on Titanium Production in Molten Salts*[C]. Cologne Germany; 2008 : 70 – 74.

[55] Jiao Shuqiang, Zhu Hongmin. Novel Metallurgical Process for Titanium Production[J]. *J Mater Res*, 2006, 21 (9) : 2 172 – 2 175.

[56] Jiao Shuqiang, Zhu Hongmin. Electrolysis of Ti₂CO Solid Solution Prepared by TiC and TiO₂[J]. *J Alloys and Comp*, 2007, 438 : 243 – 246.

[57] Zhu Hongmin (朱鸿民), Jiao Shuqiang (焦树强), Gu Xuefan (顾学范). *A Method of Producing Pure Titanium by Using Soluble Titanium Anode Electrolytic of Titanium Oxide / Titanium Carbide* (一氧化钛/碳化钛可溶性固溶体阳极电解生产纯钛的方法): China, 200510011684. 6 [P]. 2005 – 05 – 08.

[58] Jiao S, Xiaohui N, Kai H, *et al.* Electrochemical Dissolution Behavior of Conductive TiC_xO_{1-x} Solid Solutions[J]. *Pure Appl Chem*, 2010, 82 (8): 1 691 – 1 699.



我国 ZnO 基材料与器件研究获重要进展

日前，由中科院长春光机所任首席单位，中科院物理所、半导体所、福建物构所、上海光机所和中国科技大学共同承担的中国科学院知识创新工程重要方向项目“ZnO 基材料、器件的相关物理问题研究”在北京通过验收。

该项目初步解决了制约我国 ZnO 光电子器件发展的瓶颈问题，对提升我国在这一研究领域的国际地位，把我国半导体材料发展成为具有国际竞争力的新兴产业具有重大意义。

据了解，ZnO 是一种直接带隙的宽禁带半导体材料，室温下能带宽度为 3.37 eV，并具有高达 60 meV 激子束缚能。

ZnO 被认为是制备高效紫外发光二极管、激光二极管、紫外探测器等器件的重要材料，在半导体照明工程、导弹预警、信息显示、光通讯等领域有着重要的应用。

基于 ZnO 潜在的应用前景，2006 年中科院基础科学局集合长春光机所等全院 ZnO 研究方面的优势团队，组织了这一重要方向项目，重点针对 ZnO 研究存在的 *p* 型掺杂、高质量单晶薄膜、单晶衬底等瓶颈问题，从基本物理问题入手开展深入研究。

经过 4 年多的刻苦攻关，团队取得了一系列创新性研究成果：采用等离子体处理和低温缓冲层方法，在蓝宝石衬底上制备出高质量、原子级平整的 ZnO 单晶薄膜；通过控制 N 的掺杂形态制备出 N 掺杂的 *p* 型 ZnO 薄膜，并通过引入 Li – N 键合方法，提高了受主掺杂稳定性；实现了 ZnO 同质结室温蓝紫色电致发光，在国际上首次在室温下观测到低阈值 ZnO 薄膜异质结的电泵浦受激发射。

此外，团队的科研成果还有：发明了精确控制 Mg 束流的方法及抑制相分离的模板法，生长出带隙可控的 MgZnO 薄膜，研制出 MgZnO 基全日盲紫外探测原型器件；采用水热法生长出大尺寸、低位错密度的无色 ZnO 单晶；通过第一性原理的计算，系统研究了 ZnO 受主杂质的电离能和稳定性，提出了 ZnO 实现 *p* 型掺杂的实验方法。

同时，结合该项研究工作，发表 SCI 论文 171 篇，申请国家发明专利 30 项，授权国家发明专利 27 项，授权美国发明专利 1 项，获得省部级科技进步奖一等奖、二等奖各 1 项。

(摘自中国化工信息网)