

doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2019.10.006

熔盐电解制备金属钛工艺研究进展

马通祥, 杨 宇, 刘鹏杰, 吕学伟, 扈玫珑

(重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400044)

摘要: 熔盐电解法制备钛是钛工业发展一直以来探索寻求突破的主要新工艺。近年来, 熔盐电解工艺引起了国内外研究者的高度关注, 笔者就当前金属钛制备主要电解工艺(FFC 剑桥法、OS 法和 USTB 法)的研究进展进行概述, 重点对各工艺的过程、原理及特点进行对比分析。基于目前各工艺研究现状, 对各工艺的优缺点进行了对比, 并讨论了熔盐电解制钛工艺实现工业化面临的问题。

关键词: 金属钛; 熔盐电解; 冶金技术

中图分类号: TF283

文献标志码: A

文章编号: 1000-582X(2019)10-050-07

Research progress on electrolytic processes in molten salt to prepare titanium

MA Tongxiang, YANG Yu, LIU Pengjie, LYU Xuwei, HU Meilong

(College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, P. R. China)

Abstract: Preparation of titanium metal by electrolytic process in molten salt has been the crucial process for the development of titanium industry to explore and seek breakthroughs. In recent years, the molten salt electrolysis process has attracted great attention of researchers worldwide. In this work, the development and research progress of electrolytic processes in molten salt are analyzed including FFC Cambridge process, OS process and USTB process, and the differences of them related to the process, mechanism and characteristics are discussed, on the basis of which their advantages and disadvantages are compared. Finally, the problems in industrialization of the electrolytic processes are also discussed.

Keywords: titanium; electrolysis in molten salt; metallurgical technology

钛是 20 世纪 50 年代发展起来的一种结构材料, 钛及钛合金具有比强度高、生物相容性好、耐高温和耐腐蚀性强等优良性能, 广泛应用于航天航空、海洋工程、生物医疗和民用等诸多领域^[1-4]。我国拥有储量丰富的钛资源, 主要集中在四川攀西、河北承德、云南和广西等地区。目前, 工业普遍采用的制钛方法是镁热还原法工艺(Kroll 法), 该工艺的基本流程是先通入氯气将含钛矿料氯化处理, 经过精制工序去除 TiCl_4 中的杂质, 最后用金属镁还原净化后的 TiCl_4 , 从而得到金属钛。氯化工序所需的氯气和还原工序所需的金属镁, 都是通过电解 MgCl_2 得到的, 而镁还原 TiCl_4 得到的 MgCl_2 又可以作为电解的原料, 重新生成金属镁和氯气。Kroll 法使得金属钛得以工业化生产, 但仍存在工艺复杂、能耗大和生产成本高等缺点。Kroll 法是在 1940 年提出的, 到目前为止已经历了近 80 年。虽然这期间经过不断改进和优化, 但生产成本还是很难大幅度下

收稿日期: 2019-05-12

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2017YFB0603801)。

Supported by National Key R & D Program of China (2017YFB0603801).

作者简介: 马通祥(1994—), 男, 重庆大学硕士研究生, 从事钛及钛合金研究, (E-mail) matongxiang111@163.com。

通讯作者: 扈玫珑, 女, 重庆大学教授, 博士生导师, 主要研究方向为钛资源的综合利用, (E-mail) hml@cqu.edu.cn。

降,这也是由工艺本身的机理所决定的。因此为了降低海绵钛的制备成本,需要开发出一种新的、低成本的生产工艺。近几十年以来,国内外对钛的生产工艺进行了大量研究,笔者重点对 FFC 剑桥法、OS 法和 USTB 法的原理和研究进展进行总结。

1 脱氧机理

目前,熔盐电解工艺中 FFC 法、OS 法和 USTB 法是几种具有代表性的制钛工艺。FFC 法采用 TiO_2 作为阴极,阴极直接电解脱氧得到金属钛;OS 法联合熔盐电解和钙热还原,通过电解 CaO 得到金属钙,钙作为还原剂来还原 TiO_2 得到金属钛;USTB 法则是以 TiC_xO_y 作为可溶性阳极,阳极释放的钛离子在阴极析出金属钛。

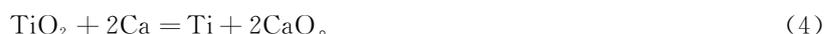
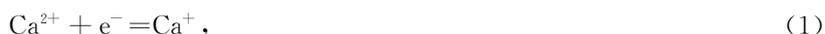
1.1 FFC 法

FFC (Fray-Farthing-Chen) 剑桥法^[5]是熔盐电解法中一个代表性的工艺,是一种直接从 TiO_2 中电解提取金属钛的方法,具有绿色、低成本、短流程等特点,在 2000 年一经提出就引起了广泛的关注^[6-9]。其原理是以固体 TiO_2 为阴极,石墨为阳极, CaCl_2 熔盐为电解质,在 1 072~1 123 K 的电解槽温度和氩气气氛保护下,先施加 2.5~2.7 V 的电压进行预电解,用以去除熔盐中的杂质,然后施加 2.8~3.2 V 的工作电压进行电解,作为阴极的 TiO_2 被分解为金属钛(海绵钛)和氧离子,氧离子熔入 CaCl_2 熔盐并在石墨阳极上放电,生成二氧化碳和一氧化碳。

1.2 OS 法

2002 年,日本京都大学的 Ono 和 Suzuki 设计了一种钙热还原制备金属钛的工艺路线,称为 OS 法^[10]。其基本原理是通过电解熔盐中的 CaO 得到金属钙,进而钙热还原 TiO_2 生产海绵钛。在该工艺中,石墨作为阳极,金属钛网或不锈钢网作为阴极,溶解有少量 Ca 的 CaCl_2 熔盐作为电解质,控制电解槽温度在 1 150~1 190 K,两极之间电压为 3.0 V(高于 CaO 的分解电压 1.66 V,低于 CaCl_2 的分解电压 3.2 V)。 TiO_2 粉末不断从电解槽上方加入,在阴极附近被 Ca 还原成金属钛并沉积到电解槽底部,产生的 CaO 又进一步被电解生成金属 Ca,实现了海绵钛的连续生产。反应机理如下。

阴极区域的反应:

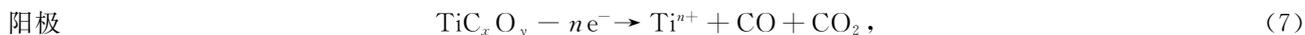


阳极区域的反应:



1.3 USTB 法

USTB 工艺是北京科技大学朱鸿民等^[11]开发的一种可溶性阳极制备金属钛的新工艺。该工艺主要分为阳极材料 $\text{TiO} \cdot m\text{TiC}$ ($0 \leq m \leq 1$) 固溶体的制备和熔盐电解制备金属钛两个过程。可溶性阳极通常采用 TiO_2 碳热还原^[12]或者 TiO_2 与 TiC 混合烧结^[13]来制取,将 TiO_2 和碳粉或者 TiC 按比例均匀混合,并在 $300 \sim 1\,000 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的压力下压制成球,然后在 1 273~1 673 K 和 $<100 \text{ Pa}$ 真空条件下烧结 4 h,得到具有良好导电性的可溶性阳极。电解过程以烧结成型固溶体为阳极,钢棒为阴极, NaCl/KCl 的混合熔盐为电解质,在 1 073 K 温度下电解制取金属钛。电解过程中发生的电化学反应如下:



2 工艺原理对比

FFC 法和 OS 法存在很多相似的流程设计,但对于阴极氧化物还原机理的解释却存在争议。在 OS 法

中,金属钛是由 TiO_2 的钙热还原反应产生的。Suzuki 等^[14]在 CaCl_2 熔盐中以金属钙还原 TiO_2 得到了 Ti, 并从热力学上证明了钙热还原生产金属钛(氧的质量分数 $< 10^{-3}$) 的可行性。另外, Suzuki^[15]设计了一些实验来验证与 FFC 法在脱氧机理上的差异。为了验证钙热还原,将 TiO_2 填充在阴极篮筐内的小型 Y_2O_3 坩埚中,悬浮在阴极篮筐内部和放置在阴极以外区域,结果表明 TiO_2 可以脱氧生成低价氧化物,可见 TiO_2 在没有与阴极直接接触、电子隔绝的情况下,脱氧过程同样可以进行,这和 FFC 法有着本质的区别;此外,当钛网阴极中的 TiO_2 在浴槽中旋转时, TiO_2 被还原成 Ti_2O , 而在不搅拌的条件下却可以得到金属钛,这是由于钛网阴极附近聚集的 Ca 由于搅拌而被分散,减弱了钙热反应的发生。因此 Suzuki 等认为 TiO_2 是由阴极附近聚集的金属钙还原得到的。

FFC 法认为 TiO_2 可以在阴极直接电解脱氧得到金属钛。Chen 等^[16]采用循环伏安法对 TiO_2 的脱氧机理进行了研究,证明了还原过程的氧电离机制,结果表明 TiO_2 的脱氧可以在比 Ca^{2+} 还原电位更低的电位下进行,在 Ca 析出前 TiO_2 就发生了还原反应。但 FFC 法的脱氧过程是在 CaCl_2 熔盐中进行的, TiO_2 脱除的氧离子也会与熔盐中的钙离子结合成 CaO, 在 3.1 V 的工作电压下, CaO 很容易分解产生金属钙,这部分强还原的金属钙也会参与到 TiO_2 的脱氧过程,可见在 TiO_2 的脱氧过程中也会伴随着钙热还原反应。

USTB 法是借鉴电解精炼的思路,在制钛机理上和 FFC 法、OS 法有着本质的区别。该工艺以 TiC_xO_y 作为可溶性阳极,在阴极上电精炼得到高纯钛。在电解过程中,阳极反应生成的钛离子溶解进入熔盐,在电场力的作用下到达阴极析出金属钛,同时阳极放出 CO 和 CO_2 气体,阳极气体的组成取决于阳极材料中碳和氧的含量。

3 工艺特点

FFC 法、OS 法和 USTB 法相较于目前工业上广泛采用的 Kroll, 具有很多优势: 1) 流程简单—通过熔盐电解法能够直接得到金属钛, 都可以通过更换电极实现半连续化生产; 2) 生产成本低—采用价格较低的 TiO_2 或者 TiC_xO_y 作为原料, 降低了成本; 3) 产品氧含量低—解决了 Kroll 法生成海绵钛氧含量高的问题; 4) 绿色清洁—避免了 Kroll 法中的氯化工序。

除了基本的优势以外, FFC 法、OS 法和 USTB 法也存在着本身独有的特点。

FFC 法具有更广泛的应用性, 适合于加工难、活性高的金属和合金的生产。可以通过各种氧化物的混合, 直接制备传统工艺无法合成的合金, 可以解决氧化、偏析等问题。由于 FFC 法是阴极的直接固相脱氧, 因此可以氧化物预成型, 直接脱氧得到所需形状的产品, 大大降低了金属和合金后续产品成型的加工费用。

FFC 法选用烧结后的 TiO_2 作为阴极, 氧离子必须在阴极中逐渐扩散, 溶解到熔盐, 最终在阳极释放电子生成 CO 和 CO_2 才能脱除, 而且后期钛氧固溶体需要很长的电解时间才能进一步降低氧含量。OS 法的阴极主要是用来电解 CaO 生成还原剂金属钙, 所以不需要 TiO_2 与阴极完全的连接, 因此 TiO_2 可以用粉末的形式加入, 相比氧离子的扩散脱除, 钙热还原不需要氧离子长距离的扩散, 更适合于 TiO_2 中氧的转移。并且 OS 法可以直接使用粉状二氧化钛作为原料, 避免了原料的压制烧结过程。OS 法可生产低氧含量的金属钛, 理论上可将氧的质量分数控制在 0.002 以下, 足以满足工业要求。在 TiO_2 电解还原过程中, CaO 电化学分解是吸热反应, 而钙热还原是放热反应, 两个反应在一个反应槽中进行可以保证热量的有效利用。因此, OS 法理论生产 1 t 钛所需电能为 3 189 kW·h, 约为传统 Kroll 法的一半^[17]。其缺点是还原产物金属钛沉积在熔池底部, 需要定期清理, 并且产物与电解质分离非常困难。

由于 USTB 工艺得到的金属钛来源于阳极电化学溶解而来的钛离子, 因此避免了 FFC 和 OS 法产品氧含量偏高和引入金属杂质的问题, 电解产物钛中氧的质量分数小于 0.000 3; 另外采用导电性好的 TiC_xO_y 作为阳极, 显著提高了电流效率^[11]。解决了 FFC 法和 OS 电流密度低、电解效率低的难题, 实验室电流效率可以保持在 90% 左右。该方法可制备 Ti 含量大于 99.9% 的高纯钛, 所得产品也易于分离, 但目前仍处于工业化试验阶段。

4 研究进展

尽管熔盐电解制备金属钛具有明显的成本和技术优势, 但目前仍处于实验室研究阶段, 想要实现大规模

的工业化生产仍然需要解决很多难题。FFC法和OS法都需要很长时间的电解才能降低金属钛中固溶氧的含量,电流效率只有15%左右。但其能耗仍然低于Kroll法,可见如何缩短制备低氧含量金属钛的时间、提高电流效率是工艺实现工业化的关键。USTB工艺虽然具有较高的电流效率,但可溶性阳极如何高效、低成本地制备,以及大型电解槽的设计问题都有待解决。因此,这些年以来国内外研究者对FFC法、OS法和USTB法进行了大量的探索。

4.1 FFC法

FFC工艺提出近20年以来,电流效率低的问题一直未得到根本解决,且对多价态钛氧化物脱氧历程及阴极中间相的形成也存在争议。阴极的脱氧反应是一个比较复杂的过程,二氧化钛逐级还原的过程中还伴随着一系列的副反应。近年来,国内外研究者对阴极的脱氧机理进行了大量的研究。Schwandt等^[18]据脱氧过程中的物相变化以及热力学和动力学特性,推导出了TiO₂还原过程的反应路径:TiO₂电化学还原第1阶段的产物是由各种钛的低价氧化物Ti_xO_y和CaTiO₃组成的混合物;第2阶段主要存在CaTi₂O₄;第3阶段涉及CaTi₂O₄的分解和TiO的形成;第4阶段TiO进一步脱氧生成Ti[O]_δ(钛氧固溶体)。Alexander等^[19]研究了TiO₂电化学还原过程中的微观结构动力学,揭示了电化学还原过程中相变的性质。Bhagat等^[20]利用同步辐射扫描研究了TiO₂的脱氧历程,结果表明CaTiO₃、CaO、TiO、TiC是电解过程中阴极出现的主要物相。Bhagat等认为,如果以低价的金属氧化物Ti₂O₃和TiO作为起始原料,可以避免CaTiO₃和CaTi₂O₄的形成,为提高电解效率提供了新的途径。Schwandt等^[21]研究发现,CaCl₂熔盐中CaO的存在可以加速整体的电脱氧速率,另外CaTiO₃和CaTi₂O₄是阴极脱氧过程中不可避免形成的中间相。通过对脱氧阶段样品的物相组成、电荷转移、微观结构和氧含量的大量研究,TiO₂的电还原过程可以总结为4个阶段,如式(9)~(15)所示。

第一阶段:



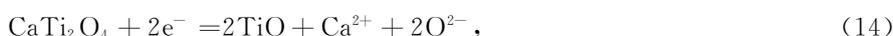
第二阶段:



第三阶段:



第四阶段:



在探索阴极脱氧行为的基础上,国内外研究者也从各个方面对工艺电解效率的提高进行了研究。Li等^[22]以NH₄HCO₃为造孔剂制备高孔隙度的TiO₂样品,实验验证了阴极孔隙度与脱氧速度的关系,结果表明当TiO₂样品的孔隙率为68%时还原速率最快,电解3h可以脱氧到0.68%,电流效率约为36.3%。Chen等^[23]建立了一种新的PRS模型,用于准确预测固体阴极电解的最佳阴极孔隙度和电解时间。然而,Alexander等^[24]利用致密TiO₂作为阴极样品,提出了一种有效限制CaTiO₃形成的途径。在TiO₂的孔隙率为11%~12%时,由于反应初期样品孔隙率过低,不足以容纳钙离子掺入反应引起固相体积膨胀,因此能够阻碍CaTiO₃生成。并且致密TiO₂样品完全还原为金属钛也是可行的,因为随着二氧化钛还原为钛,局部固体体积减小而产生孔隙,允许电解质进一步进入样品和氧离子向外传输。对于石墨阳极,陈华林等^[25]对阳极面积进行研究,结果表明石墨阳极面积增加10倍可使电池电压降低约1.0V,节约能源消耗可达三分之一。电导率是FFC法中产生高背景电流的主要因素,如何有效地控制电导率是提高这一过程中电流效率的关键。Hu等^[26]将阴极放入有孔的氧化铝管中,有效地避免了短路和阴极被石墨阳极产生的碳污染,电流效率可以提高10%。

FFC工艺并不仅仅局限于金属钛的制备,还可以制备其他金属、非金属以及合金。自FFC法提出以来,已经开展了大量其他金属氧化物的脱氧研究,目前已经成功地以Al₂O₃^[27]、Nb₂O₅^[28]、Cr₂O₃^[29]、Ta₂O₅^[30]、

SiO₂^[31] 和 UO₂^[32] 等固体氧化物为原料,制备出了纯金属。另外,将各种金属氧化物粉末按比例要求混匀,也可以直接脱氧得到 Ti-6Al-4V^[33]、Ti-Ni^[34]、Ti-Fe^[35] 等合金。

实验室研究的同时,FFC 法的产业化进程也在不断推进。为了进一步实现 FFC 工艺的工业化生产,剑桥大学创立的 British Titanium (BT) 公司开始进行公斤级的生产试验。起初电流效率通常只有几个百分点,与此同时,在阴极支架的外部发现了大量的树枝状金属镀层,这些镀层来源于反应器的金属部件。选用多孔耐火陶瓷作为反应器的内衬,电流效率提高到 15%,并且在阴极支架上没有发现金属镀层。经过不断地改进,批量生产产品的最佳含氧量为质量分数 0.000 8,电流效率约为 28%^[9]。

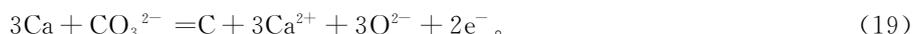
4.2 OS 法

OS 法制备所得金属钛的氧含量较低,足以满足工业应用的要求。但目前 OS 工艺的效率仍然较低,对于电流效率低的问题近年来进行了大量的研究。有研究^[36-37]认为电解过程中发生的碳沉淀等寄生反应导致电流效率偏低。碳在熔盐中发生寄生反应,消耗大量的 Ca,显著降低电流效率。碳的形成机理如下。

阳极附近:



熔池中:



Ono^[38]对电解槽的结构进行了优化。电解槽内部用 CaCl₂ 砖作为内衬,既能避免产品钛被其他内衬材料污染,也能防止 Ca 侵蚀内衬;多根平行浸没在熔盐中的不锈钢棒作为阴极,还原区位于两个相邻阴极之间,TiO₂ 在熔盐中悬浮状态下就已经被还原,并在落到底部之前转化为金属钛,扩大了反应区域,提高了脱氧效率。

4.3 USTB 法

USTB 法避免了 FFC 和 OS 法电流效率低的问题。从 2006 年开始进行放大性实验探索,2008 年完成放大试验项目,由原来的 1~10 A 电解实验成功扩大到 100 A 级规模。到 2012 年,已经可以实现 1000 A 级规模的生产^[39]。但目前只是开展半工业化的试验,想要实现工业化生产,还需要进一步解决电解槽的设计、可溶性阳极制备工艺优化等问题。

5 结 语

在科技和工业不断发展的当下,钛作为一种优异的结构金属和功能材料具有巨大的应用潜力。目前工业化生产钛的工艺主要是 Kroll 法,但由于其复杂的工艺和较高的生产成本,在一定程度上限制了钛的应用范围和推广速度。熔盐电解法可以很好地降低钛的生产成本,并且具有工艺简单、能耗低等优点,但想要实现大范围的工业化生产,仍需要解决很多问题。FFC 法可以直接使用 TiO₂ 为原料,并且生产周期短、工艺流程简单,和 Kroll 法相比具有明显的成本优势,可以低成本地生产氧含量较低的海绵钛。以混合金属氧化物为原料可以一步电解得到合金,有效避免了传统合金制备过程中原料成本高、熔炼加工工艺复杂、合金氧化偏析等问题,具有很大的发展潜力。但目前需要进一步优化电解条件,解决电流效率过低的问题。除了寻求性能更优越的熔盐体系外,还需要从改善阴极的设计、抑制氯气溢出和中间相生成以及优化电解槽结构等方面进行更深入的研究。OS 法除了电解效率低的问题外,还需要进一步改进电解槽结构,解决还原产物与熔盐分离困难的问题。USTB 工艺可以实现金属钛的高效制备,但大型可溶性阳极的工业化制备工艺以及电解过程中阴极沉积不稳定的问题有待进一步解决。这些熔盐电解工艺为实现低成本制备金属钛提供了新思路,是钛冶金技术未来发展的主要方向。

参考文献:

[1] 赵永庆,奚正平,曲恒磊.我国航空用钛合金材料研究现状[J].航空材料学报,2003,23(S1):215-219.

ZHAO Yongqing, XI Zhengping, QU Henglei. Current situation of titanium alloy materials used for national aviation[J]. Journal

- of Aeronautical Materials, 2003, 23(S1): 215-219. (in Chinese)
- [2] 于振涛, 韩建业, 麻西群, 等. 生物医用钛合金材料的生物及力学相容性[J]. 中国组织工程研究, 2013, 17(25): 4707-4714.
YU Zhentao, HAN Jianye, MA Xiqun, et al. Biological and mechanical compatibility of biomedical titanium alloy materials[J]. Journal of Clinical Rehabilitative Tissue Engineering Research, 2013, 17(25): 4707-4714. (in Chinese)
- [3] 周廉, 赵永庆, 王向东, 等. 中国钛合金材料及应用发展战略研究[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012: 125-132.
ZHOU Lian, ZHAO Yongqing, WANG Xiangdong, et al. Research on titanium alloy materials and application development strategies in China[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2012: 125-132. (in Chinese)
- [4] 李献军, 王镒, 冯军宁, 等. 钛在海洋工程领域应用现状及发展趋势[J]. 世界有色金属, 2014(9): 30-32.
LI Xianjun, WANG Gao, FENG Junning, et al. Application and development of titanium in marine engineering[J]. World Nonferrous Metals, 2014(9): 30-32. (in Chinese)
- [5] 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(6802): 361-364.
- [6] Jiang K, Hu X H, Ma M, et al. "Perovskitization"-assisted electrochemical reduction of solid TiO_2 in molten CaCl_2 [J]. Angewandte Chemie, 2006, 118(3): 442-446.
- [7] Wang S L, Li Y J. Reaction mechanism of direct electro-reduction of titanium dioxide in molten calcium chloride[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2004, 571(1): 37-42.
- [8] Dring K, Dashwood R, Inman D. Predominance diagrams for electrochemical reduction of titanium oxides in molten CaCl_2 [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2005, 152(10): D184.
- [9] Schwandt C, Doughty G R, Fray D J. The FFC-cambridge process for titanium metal winning[J]. Key Engineering Materials, 2010, 436: 13-25.
- [10] Ono K, Suzuki R O. A new concept for producing Ti sponge: calciothermic reduction[J]. JOM, 2002, 54(2): 59-61.
- [11] Jiao S Q, Zhu H M. Novel metallurgical process for titanium production[J]. Journal of Materials Research, 2006, 21(9): 2172-2175.
- [12] Jiao S Q, Ning X H, Huang K, et al. Electrochemical dissolution behavior of conductive $\text{TiC}_x\text{O}_{1-x}$ solid solutions[J]. Pure and Applied Chemistry, 2010, 82(8): 1691-1699.
- [13] Jiao S Q, Zhu H M. Electrolysis of Ti_2CO solid solution prepared by TiC and TiO_2 [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 438(1/2): 243-246.
- [14] Suzuki R O, Inoue S. Calciothermic reduction of titanium oxide in molten CaCl_2 [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2003, 34(3): 277-285
- [15] 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(2/3/4): 461-465.
- [16] Chen G Z, Fray D J. Voltammetric studies of the oxygen-titanium binary system in molten calcium chloride[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2002, 149(11): E455.
- [17] Suzuki R O. Calciothermic reduction and simultaneous electrolysis of CaO in the molten CaCl_2 : some modifications of OS process[C] // Proceedings of 1st International Round Table on Titanium Production in Molten Salts, March 2-4, 2008, Cologne, Germany. Cologne: [s. n.], 2008: 20-26.
- [18] Schwandt C, Fray D J. Determination of the kinetic pathway in the electrochemical reduction of titanium dioxide in molten calcium chloride[J]. Electrochimica Acta, 2005, 51(1): 66-76.
- [19] Alexander D T L, Schwandt C, Fray D J. Microstructural kinetics of phase transformations during electrochemical reduction of titanium dioxide in molten calcium chloride[J]. Acta Materialia, 2006, 54(11): 2933-2944.
- [20] Bhagat R, Dye D, Raghunathan S L, et al. In situ synchrotron diffraction of the electrochemical reduction pathway of TiO_2 [J]. Acta Materialia, 2010, 58(15): 5057-5062.
- [21] Schwandt C, Alexander D T L, Fray D J. The electro-deoxidation of porous titanium dioxide precursors in molten calcium chloride under cathodic potential control[J]. Electrochimica Acta, 2009, 54(14): 3819-3829.
- [22] Li W, Jin X B, Huang F L, et al. Metal-to-oxide molar volume ratio: the overlooked barrier to solid-state electroreduction and a "green" bypass through recyclable NH_4HCO_3 [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2010, 49(18): 3203-3206.

- [23] Chen H L, Zeng Y, Li W, et al. A PRS model for accurate prediction of the optimal solid oxide cathode structure for the preparation of metals in molten chlorides[J]. *Electrochemistry Communications*, 2013, 26: 33-36.
- [24] 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(9): 3286-3295.
- [25] Chen H L, Jin X B, Yu L P, et al. Influences of graphite anode area on electrolysis of solid metal oxides in molten salts[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2014, 18(12): 3317-3325.
- [26] Hu M L, Qu Z F, Bai C G, et al. Effect of the changed electrolytic cell on the current efficiency in FFC cambridge process[J]. *Materials Transactions*, 2017, 58(3): 322-325.
- [27] Yan X Y, Fray D J. Direct electrolytic reduction of solid alumina using molten calcium chloride-alkali chloride electrolytes[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2009, 39(8): 1349-1360.
- [28] Yan X Y, Fray D J. Production of niobium powder by direct electrochemical reduction of solid Nb₂O₅ in a eutectic CaCl₂-NaCl melt[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B(Process Metallurgy and Materials Processing Science)*, 2002, 33(5): 685-693.
- [29] Gordo E, Chen G Z, Fray D J. Toward optimisation of electrolytic reduction of solid chromium oxide to chromium powder in molten chloride salts[J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49(13): 2195-2208.
- [30] Jeong S M, Jung J Y, Seo C S, et al. Characteristics of an electrochemical reduction of Ta₂O₅ for the preparation of metallic tantalum in a LiCl-Li₂O molten salt[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 440(1/2): 210-215.
- [31] Gao P, Jin X B, Wang D H, et al. A quartz sealed Ag/AgCl reference electrode for CaCl₂ based molten salts[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2005, 579(2): 321-328.
- [32] Choi E Y, Kim J K, Im H S, et al. Effect of the UO₂ form on the electrochemical reduction rate in a LiCl-Li₂O molten salt[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2013, 437(1/2/3): 178-187.
- [33] Chen G Z, Fray D J, Farthing T W. Cathodic deoxygenation of the alpha case on titanium and alloys in molten calcium chloride[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2001, 32(6): 1041-1052.
- [34] 刘美凤, 卢世刚, 阚素荣, 等. 熔盐电解直接制备钛镍合金的研究[J]. *稀有金属*, 2007, 31(4): 573-576.
LIU Meifeng, LU Shigang, KAN Surong, et al. Preparation of Ti-Ni alloy by direct electrochemical reduction in molten salt[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2007, 31(4): 573-576. (in Chinese)
- [35] 李晴宇, 杜继红, 奚正平, 等. 熔盐电解法制备高钛铁合金[J]. *稀有金属*, 2011, 35(6): 829-834.
LI Qingyu, DU Jihong, XI Zhengping, et al. Preparation of high titanium ferroalloy by molten salt electrolysis from mixture of TiO₂ and ilmenite[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2011, 35(6): 829-834. (in Chinese)
- [36] Suzuki R O, Fukui S. Reduction of TiO₂ in molten CaCl₂ by Ca deposited during CaO electrolysis[J]. *Materials Transactions*, 2004, 45(5): 1665-1671.
- [37] Suzuki R O, Ono K, Teranuma K. Calciothermic reduction of titanium oxide and in-situ electrolysis in molten CaCl₂[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2003, 34(3): 287-295.
- [38] Ono K. Fundamental aspects of calciothermic process to produce titanium[J]. *Materials Transactions*, 2004, 45(5): 1660-1664.
- [39] 张超, 刘娜, 朱国峰, 等. 新型 USTB 法清洁钛提取技术[J]. *金属世界*, 2015(1): 70-73.
ZHANG Chao, LIU Na, ZHU Guofeng, et al. Innovative clean titanium reduction process: USTB process[J]. *Metal World*, 2015(1): 70-73. (in Chinese)