

引文格式:王卓,徐浩元,魏永刚,等. 氢辅助镁热还原二氧化钛制备低氧氢化钛[J]. 中国有色冶金, 2025, 54(2): 56–64.

WANG Zhuo, XU Haoyuan, WEI Yonggang, et al. Preparation of low oxygen titanium hydride by hydrogen-assisted magnesiothermic reduction of titanium dioxide[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2025, 54(2): 56–64.

氢辅助镁热还原二氧化钛制备低氧氢化钛

王卓, 徐浩元, 魏永刚, 李博, 郑永兴, 王华

(昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093)

[摘要] 目前,工业上应用最广泛的制备金属钛的方法是 Kroll 法,但是 Kroll 法的生产过程不连续、生产周期长、成本高,导致钛金属的价格高昂,限制了钛的应用。因此,开发连续生产、短流程、低成本的钛冶炼新技术具有重要意义。氢辅助镁热还原法通过在系统中引入氢气使 Ti-O 固溶体转变为 Ti-O-H 固溶体,打破了镁热还原二氧化钛的热力学极限。本文通过氢辅助镁热还原法使用粒度为 0.05 mm 的 TiO_2 在 650 °C 还原 2 h 制备了高纯度的低氧氢化钛,并通过热力学计算研究了氢气对 Ti-O 固溶体的失稳作用,氢的存在使镁热还原二氧化钛过程所需的温度更低、时间更短、还原更加彻底;通过单因素试验考察粒度对产物的氧含量的影响,结果表明,粒度越大产物的表面氧含量越低,但过大的粒度会导致其晶格氧的还原效果变差;还原产物的脱氧是对其晶格氧的脱除。本研究结果可为氢辅助镁热还原法的进一步发展提供参考。

[关键词] 金属钛; 低氧氢化钛; 氢辅助镁热还原法; Ti-O 固溶体; Ti-O-H 固溶体; 表面氧; 晶格氧; 粒度

[中图分类号] [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2025)02-0056-09

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2025.02.006

钛金属具有密度低、比强度大、耐腐蚀性强和生物相容性好的优点^[1-2],被广泛应用于航空航天、船舶、机械制造和医疗等领域^[3]。然而,钛金属与氧的亲合力强,从钛氧化物中提取钛金属非常困难。目前,工业化生产钛金属的方法中应用最广泛是 Kroll 法,它将 TiO_2 氯化为 TiCl_4 ,然后使用金属镁还原 TiCl_4 制备金属钛。但是 Kroll 法的生产过程不连续,生产周期长和成本高^[4-5]。因此,钛金属的价格昂贵,限制了其在众多行业中的应用。开发连续生产、短流程、低成本的钛冶炼新技术具有重要意义。

直接还原 TiO_2 是一种短流程低成本制备金属钛的方法,主要包括电化学法和金属热还原法^[6-7]。本文主要研究金属热还原 TiO_2 制备金属钛的方法。

其中,预成型还原 TiO_2 制备钛粉工艺是将 TiO_2 与助熔剂混合烧结,得到片状或球状的预制体^[8]。然后将预制体置于钙金属的上方,在高真空条件下加热,钙蒸气将预制体还原为金属钛,酸浸后得到高纯钛粉。预成型还原法可以避免原料与反应容器和还原剂的物理接触,从而有效控制产品的纯度。但是这种方法的缺点是钙金属的利用率较低,还原能耗高。多级深度还原法以镁热自蔓延高温还原 TiO_2 得到一次还原产物,然后使用钙金属对一次还原产物进行深度脱氧^[9-10]。虽然自蔓延高温合成反应无需外加能量,能耗较低,但是一次还原产物的氧含量最低为 2.5wt%^[11],仍然需要还原性更强的钙金属进行深度脱氧。事实上,这是镁热还原 TiO_2 工艺普遍存在的问题,通过热力学分析发现,在 700 °C 时,使用金属镁还原 TiO_2 得到的还原产物在理论上的最低氧含量为 1.5wt%^[12],因为 700 °C 时氧含量为 1.5wt% 的 Ti-O 固溶体与氧化镁的稳定性相同,金属镁无法对其进一步还原,因此镁热还原 TiO_2 的效

[收稿日期] 2024-09-06 [修订日期] 2024-10-23

[录用日期] 2024-10-27 [出版日期] 2025-04-01

[第一作者] 王卓(1998—),河南济源人,硕士研究生,研究方向为短流程钛冶炼。

[通信作者] 徐浩元(1994—),甘肃武威人,特聘副教授,研究方向为冶金二次资源综合利用、有色金属冶金。

果较差。但是氢辅助镁热还原法通过在系统中引入氢气使 Ti-O 固溶体转变为 Ti-O-H 固溶体, Ti-O-H 固溶体的稳定性低于 Ti-O 固溶体的稳定性, 能够有效降低镁热还原 TiO₂ 的热力学极限^[13-14]。氢辅助镁热还原法包括还原和脱氧两个步骤, 最终获得高纯度的低氧化钛粉末。相对于常规的钙热还原二氧化钛和镁热还原二氧化钛的方法, 氢辅助镁热还原的产品质量更高, 还原温度更低, 能够有效降低直接还原二氧化钛制备金属钛的能耗; 但是氢辅助镁热还原法生产的产品颗粒表面能较大, 暴露于空气中易被氧化, 导致产品氧含量增加。

本文研究了氢辅助镁热还原过程的温度和时间对还原产物氧含量的影响, 并且在温度更低、时间更短的条件下制备了低氧化钛粉末, 分析氢气对镁热还原二氧化钛的作用机理; 同时研究了产物表面能对还原产物的影响及机制和还原产物的深度脱氧及氧含量控制机制。本文研究结果可以为氢辅助镁热还原法的进一步发展提供支持。

1 试验介绍

1.1 试验原料

试验用到的原料包括: 二氧化钛粉末(购买于天津福晨化学试剂厂, 分析纯), 金属镁粉(购买于上海龙昕科技发展有限公司, 分析纯), 无水氯化镁(购买于天津福晨化学试剂厂, 分析纯), 盐酸(购买于川东化工, 分析纯), 高纯氢气(购买于梅塞尔格里斯海姆气体, 纯度为 99.99%), 高纯氩气(购买于梅塞尔格里斯海姆气体, 纯度为 99.99%)。

1.2 试验设备

试验用到的设备及型号等信息见表 1。

1.3 试验流程

1) 还原过程。将 TiO₂: Mg: MgCl₂ 按质量比 1: 1.2: 1 混合均匀, 在 10 MPa 的压力下压片 5 min 得到圆片状样品。将样品放入管式炉中, 并在管式炉上接上真空泵, 用真空泵抽真空后再用流速为 1 L/min 的高纯氩气吹扫 10 min; 将进气气氛切换为高纯氢气, 流速为 1 L/min, 吹扫 20 min, 将炉内的气氛转换成氢气气氛; 降低氢气流速至 0.6 L/min, 开始加热, 升温速率为 10 °C/min; 在 600 ~ 900 °C (600 °C、650 °C、700 °C、750 °C、800 °C、850 °C、900 °C) 下还原一定时间(0.5 h、1 h、2 h、4 h、6 h、8 h、10 h、12 h、14 h、16 h、18 h、20 h), 还原结束后以 10 °C/min 的速率冷

表 1 试验所用的设备及型号
Table 1 Type and manufacturer of equipment used in experiment

设备名称	型号	生产厂家
管式电阻炉	SL-1500X	合肥科晶材料技术有限公司
热压机	OF-1200X	合肥科晶材料技术有限公司
电热鼓风干燥箱	DHG-9010	上海一恒科学仪器有限公司
电子天平	JY502	上海浦春计量仪器有限公司
循环水式多用真空泵	SHZ-D(III)	河南省豫华仪器有限公司
电动搅拌器	99-1	常州智博瑞仪器制造有限公司
振动磨样机	XZM-100	武汉探矿机械厂
pH 计/酸度计	PHS-3E	上海仪电科学仪器股份有限公司

却至室温。将还原后的样品破碎, 用去离子水制浆, 加稀盐酸使浆液 PH 值保持在 1 ~ 2 之间, 搅拌 2 h, 抽滤后的粉末样品放置在温度为 30 °C 的干燥箱中干燥 12 h 得到还原产物氢化钛(TiH₂)。

2) 脱氧过程。将还原产物 TiH₂: Mg: MgCl₂ 按质量比 1: 1.2: 1 混合均匀, 在 10 MPa 压力下压片 5 min 得到圆片状样品。将样品放入管式炉中, 用真空泵抽真空后再用流速为 1 L/min 的高纯氩气吹扫 10 min; 将进气气氛切换为高纯氢气, 流速为 1 L/min, 吹扫 20 min, 将炉内的气氛转换成氢气气氛; 降低氢气流速至 0.6 L/min, 开始加热, 升温速率为 10 °C/min; 在 650 °C 下脱氧一定时间(0.5 h、1 h、2 h、4 h、6 h、8 h), 脱氧结束后以 10 °C/min 的速率冷却至室温。将脱氧后的样品破碎, 用去离子水制浆, 加稀盐酸使浆液 pH 值保持在 1 ~ 2 之间, 搅拌 2 h, 抽滤后的产物放置在温度为 30 °C 的干燥箱中干燥 12 h 得到低氧化钛粉末。

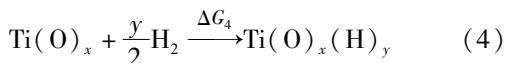
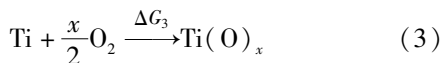
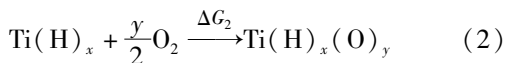
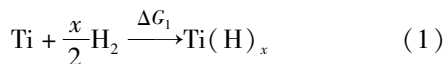
1.4 分析方法

采用 X 射线衍射仪(XRD, RIGAKUTTRIII-18KW)分析还原和脱氧产物的物相; 采用氧氮氢分析仪(ONH836)检测还原和脱氧产物中的氧氢含量; 采用热重-示差扫描量热(TG-DSC, Mettler Toledo TGA/DSC 3+)检测还原产物中氢的逸出; 采用俄歇电子能谱(AES, PHI710)和 X 射线光电子能谱(XPS, K-Alpha+)检测还原和脱氧产物表面到内部的氧元素和钛元素含量。

1.5 试验原理

本研究通过 FactSage 软件计算得到 TiO₂、TiO

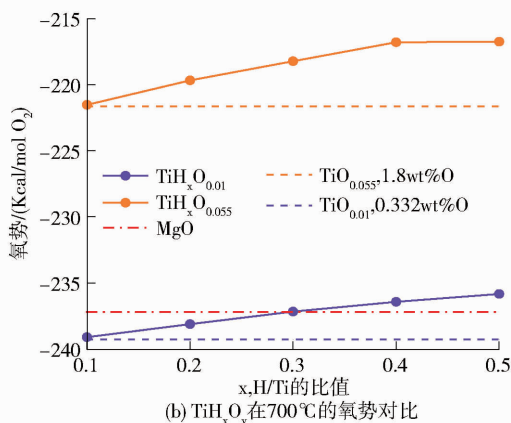
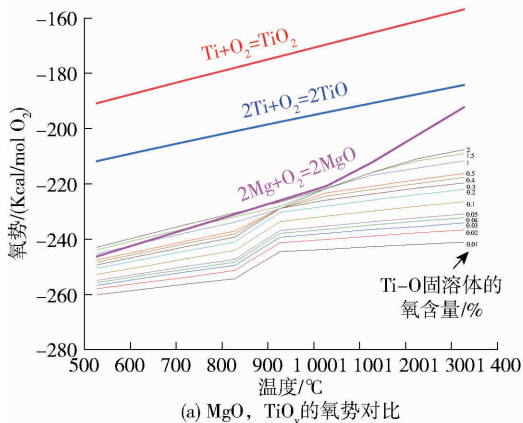
和 MgO 的热力学数据,通过查阅文献得到不同氧含量的 Ti-O 固溶体的热力学数据, Ti-O-H 固溶体的形成有两个过程, TiH_x 的氧化和 TiO_x 的氢化,具体反应见式(1)~(4)。



TiO_x 固溶体的热力学数据为 ΔG_3 , 通过查找 TiH_x 的相图并通过微积分公式计算得到 TiH_x 的热力学数据 ΔG_1 , 通过查找 Ti-O-H 固溶体的相图并通过微积分公式计算得到不同氢含量的 $\text{TiO}_{0.01}$ 和 $\text{TiO}_{0.055}$ 固溶体的热力学数据 ΔG_4 , 最后根据亨利定律: $\Delta G_1 + \Delta G_2 = \Delta G_3 + \Delta G_4$ 得到 $\text{TiH}_x\text{O}_{0.01}$ 和 TiH_x

$\text{O}_{0.055}$ 的热力学数据 ΔG_2 , 最后绘制出热力学氧势图。

MgO、 TiO_y 的氧势对比和不同氧氢比例的 Ti-O-H 固溶体在 700 °C 的氧势对比如图 1 所示。图 1(a) 显示, 在 700 °C 下金属镁还原二氧化钛的理论最低氧含量为 1.5 wt%。但是图 1(b) 显示, 有氢存在的 $\text{TiH}_x\text{O}_{0.01}$ 和 $\text{TiH}_x\text{O}_{0.055}$ 固溶体的氧势都高于 $\text{TiO}_{0.01}$ 和 $\text{TiO}_{0.055}$ 固溶体的氧势, 表明氢进入 Ti-O 固溶体的晶格使其转变为不稳定的 Ti-O-H 固溶体, 增强了 Mg 还原二氧化钛的热力学驱动力。同时随着 $\text{TiH}_x\text{O}_{0.01}$ 和 $\text{TiH}_x\text{O}_{0.055}$ 固溶体中氢含量的增加, 氧势不断降低, 表明氢的存在破坏了 Ti-O 固溶体的晶格, 降低了 Ti-O 固溶体的稳定性, 并且氢含量越多, Ti-O-H 固溶体的稳定性越弱。因此, 氢辅助镁热还原法通过在系统中引入氢气使 Ti-O 固溶体转变为 Ti-O-H 固溶体, 降低了镁热还原二氧化钛的热力学极限, 使二氧化钛的还原更加彻底。



(1 kcal = 4.184 kJ)

图 1 MgO、 TiO_y 的氧势对比及 TiH_xO_y 在 700 °C 的氧势对比

Fig. 1 Comparison of oxygen potential in MgO, TiO_y and TiH_xO_y at 700 °C

2 结果与讨论

2.1 氢辅助镁热还原过程研究

在 600 ~ 900 °C 下还原 6 h 得到的还原产物 XRD 图和氧氢质量含量如图 2 所示。图 2(a) 显示, 在 600 ~ 650 °C 条件下还原 6 h 得到的还原产物的主衍射峰为 $\text{TiH}_{1.924}$, 次衍射峰为 Ti-O-H 固溶体; 图 2(b) 的氧氢含量显示, 还原温度从 600 °C 上升至 650 °C 时, 氧含量由 3.04% 降低至 2.59%, 氢含量 2.31% 增加至 3.12%。因为镁金属的熔点为 649

°C, 在此温度之下, 二氧化钛与镁的反应为固-固反应, 二氧化钛与镁粉的接触不充分, 传质过程受阻, 反应进行不完全; 当还原温度在 600 ~ 650 °C 时, 随着温度升高, 上述传质过程受阻的情况有所改善, 因此在该温度区间内还原产物的氧含量随着温度的升高而降低。图 2(a) 显示, 随着还原温度从 650 °C 上升至 900 °C, Ti-O-H 固溶体的衍射峰强度不断增加。在 800 °C 时, Ti-O-H 固溶体的衍射峰强度高于 $\text{TiH}_{1.924}$ 的衍射峰强度, 变成了主衍射峰。图 2(b) 的氧氢含量也显示, 随着还原温度由 650 °C 增

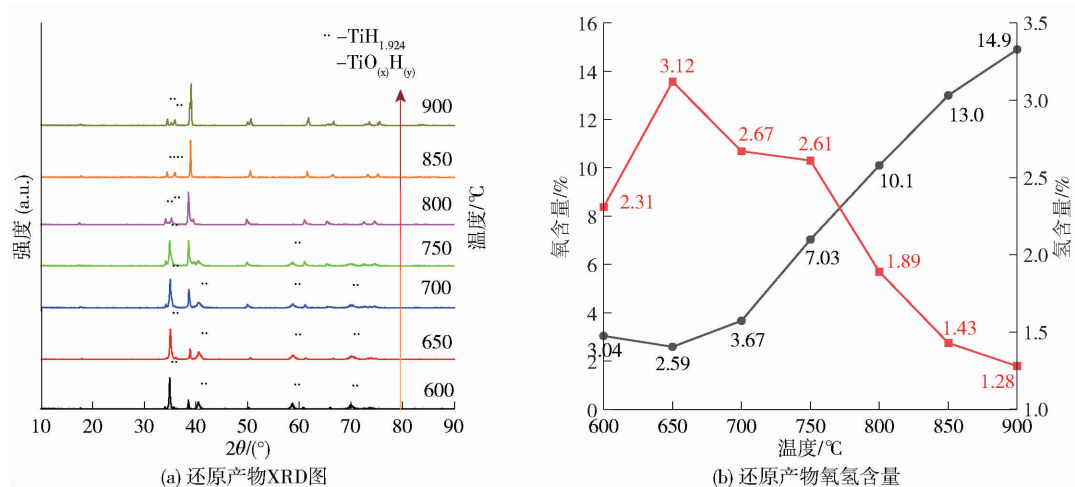


图 2 在 600 ~ 900 °C 下还原 6 h 得到的还原产物 XRD 图及氧氢含量

Fig.2 XRD patterns and oxygen and hydrogen contents of the products obtained at different reducing temperatures from 600 to 900 °C for 6 h

加至 900 °C, 还原产物的氧含量由 2.59% 增加至 14.9%, 氢含量由 3.12% 降低至 1.28%。因为随着还原温度的升高, Ti-O-H 固溶体中的氢会不断逸出, 使 Ti-O-H 固溶体转变为 Ti-O 固溶体, 难以被金属镁还原。综上所述, 氢辅助镁热还原过程的最佳还原温度为 650 °C。

在 650 °C 下还原不同时间得到的还原产物 XRD 图和氧氢质量含量如图 3 所示。随着还原时间从 0.5 h 延长至 2 h, 还原产物的氧含量由 2.72% 降低 1.74%, 氢含量由 3.54% 增加至 3.88%。因为还原时间过短, 还原反应进行的不完全, 此时间段内还原产物的氧含量随着还原时间的延长而降低。图 3(a) 的还原产物 XRD 图谱显示, 还原时间从 2 h 延

长至 12 h, Ti-O-H 固溶体的衍射峰强度不断增加; 还原时间在 8 h 以上时, Ti-O-H 固溶体的衍射峰强增加较为明显。图 3(b) 的氧氢含量也显示, 随着还原时间的延长, 还原产物的氧含量由 1.74% 增加至 5.88%, 并且还原时间在 8 h 以上时增幅较大, 氢含量由 3.88% 降低至 1.63%。因为 Ti-O-H 固溶体的氢随着还原时间的延长不断逸出, 导致金属镁还原 TiO_2 变的更加困难。这一结论将通过图 4TG-DSC 检测来验证。综上所述, 氢辅助镁热还原过程的最佳还原时间为 2 h。

常规的镁热还原二氧化钛是在 900 ~ 1 400 °C 温度范围内还原 4 h 获得金属钛粉^[15], 而氢辅助镁热还原法所需的还原温度更低, 还原时间更短。

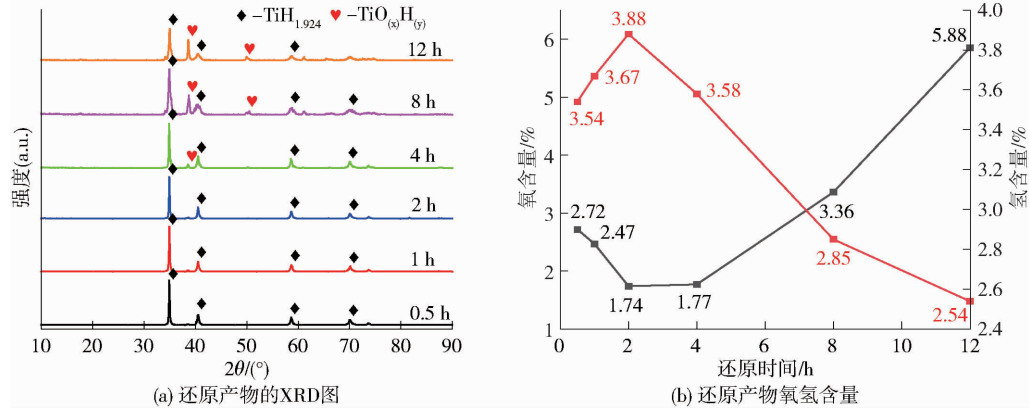


图 3 在 650 °C 下还原 0.5 ~ 12 h 得到的还原产物的 XRD 图及氧氢含量

Fig.3 XRD patterns and oxygen and hydrogen contents of the products obtained at a reducing temperature of 650 °C for 0.5 ~ 12 h

还原产物在高纯氩气气氛下的 TG-DSC 检测如图 4 所示。从还原产物的 TG 曲线可以看出,在 400 ~ 460 °C 之间产物质量有轻微的下陷趋势;结合 DSC 曲线分析,还原产物在 380 ~ 580 °C 发生了吸热反应,即氢化钛的分解反应,释放出氢气。分解反应在 499.4 °C 达到顶峰。在 600 ~ 1 000 °C 区间氧化反应加剧,质量不断增加。随着产物中氢的逸出,产物被迅速氧化,并且随着温度的升高反应越来越剧烈,在 722.7 °C 氧化反应达到顶峰。

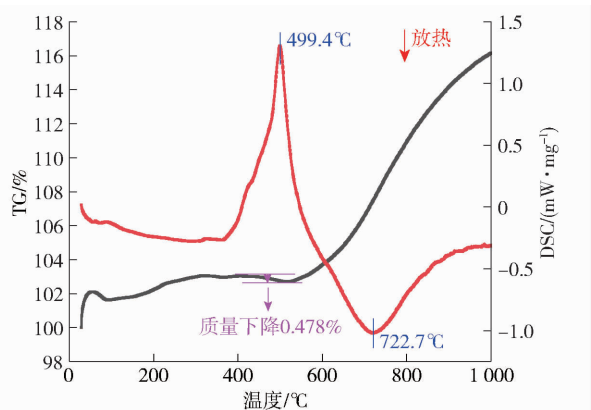


图 4 还原产物的 TG-DSC 图

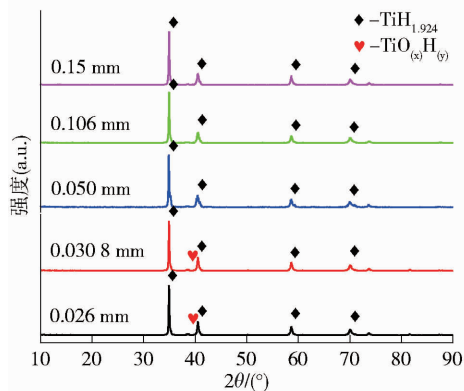
Fig. 4 TG-DSC of the reduction product

不同粒度 TiO_2 在 650 °C 下还原 2 h 得到的还原产物的 XRD 图和氧氢含量如图 5 所示。 TiO_2 的粒度由 0.026 mm 增大至 0.05 mm 时,其还原产物的氧含量(质量百分比)由 4.08% 降低至 0.46%。因为粒度较小的还原产物的表面能较高,极易在空气中被氧化,导致还原产物的氧含量增加。 TiO_2 粒度

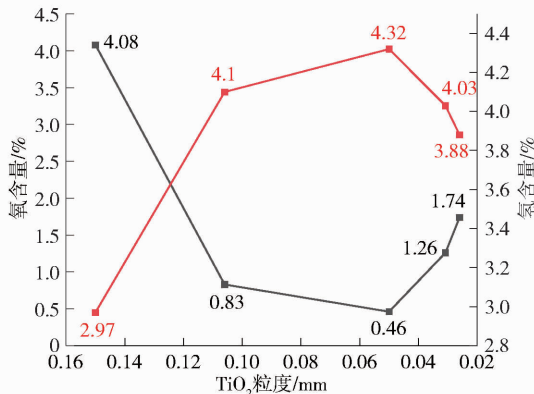
由 0.05 mm 增大至 0.15 mm 时,还原产物的氧含量由 0.46% 增加至 1.74%。因为还原过程的实质是熔融的金属镁将原料二氧化钛颗粒包裹,其颗粒内部的氧不断向表面迁移,在颗粒表面被镁还原^[14]。在还原过程中,粒度较大的 TiO_2 颗粒的内部氧距离表面较远,内部氧与表面氧之间形成的浓度梯度对内部氧的牵引力较弱,还原剂镁粉对二氧化钛的还原较为困难。并且粒度较大的二氧化钛颗粒的内部氧迁移至表面的距离较远,对还原反应的动力学不利。综上所述,粒径 0.05 mm TiO_2 还原效果较好。

2.2 氢辅助镁热还原过程的影响机制

以 13.5 nm/min 的速率对不同粒度的二氧化钛在 650 °C 下还原 2 h 得到的还原产物蚀刻 18 min 的俄歇电子能谱如图 6 所示。粒度 0.15 mm TiO_2 的还原产物表面的氧含量最低,粒度 0.05 mm TiO_2 的还原产物表面的氧含量次之,粒度 0.026 mm TiO_2 的还原产物表面的氧含量最高。不同粒度的还原产物在刻蚀时间为 0 ~ 2 min 时,氧含量不断降低,并且刻蚀时间越长,还原产物的氧含量越低。这部分氧属于表面氧,是还原产物在空气中氧化产生。还原产物的粒度越大,其表面能就越小,越不易在空气中被氧化。因此,粒度较大的还原产物的表面氧含量较低。刻蚀时间在 2 min 以上时,钛元素和氧元素的含量没有明显变化,这部分氧属于晶格氧,是在还原过程中未被完全还原从而残留在还原产物中的氧。粒度为 0.15 mm 的 TiO_2 的还原产物的晶格氧含量最高,粒度为 0.05 mm 和 0.026 mm 的 TiO_2 的还原产物的晶格氧含量相近。因为粒度较大 TiO_2 颗粒



(a) 还原产物的 XRD 图



(b) 还原产物氧氢含量

图 5 不同粒度的 TiO_2 在 650 °C 下还原 2 h 得到的还原产物的 XRD 图和氧氢含量

Fig. 5 XRD pattern and oxygen and hydrogen content of products obtained

by TiO_2 with different particle sizes reduced at 650 °C for 2 h

内部氧距离表面较远,内部氧与表面氧之间形成的浓度梯度对内部氧的牵引力较弱,还原较为困难,导致粒度较大的还原产物氧含量较高。 TiO_2 粒度小于 0.05 mm 时,对应的还原产物的氧含量差距主要是其表面氧含量造成的。综上所述,粒度会影响还原

产物的表面氧和晶格氧含量,最终影响还原产物的整体氧含量。使用合适粒度的 TiO_2 作为原料可有效降低还原产物的表面氧含量,为还原产物的深度脱氧提供支持。

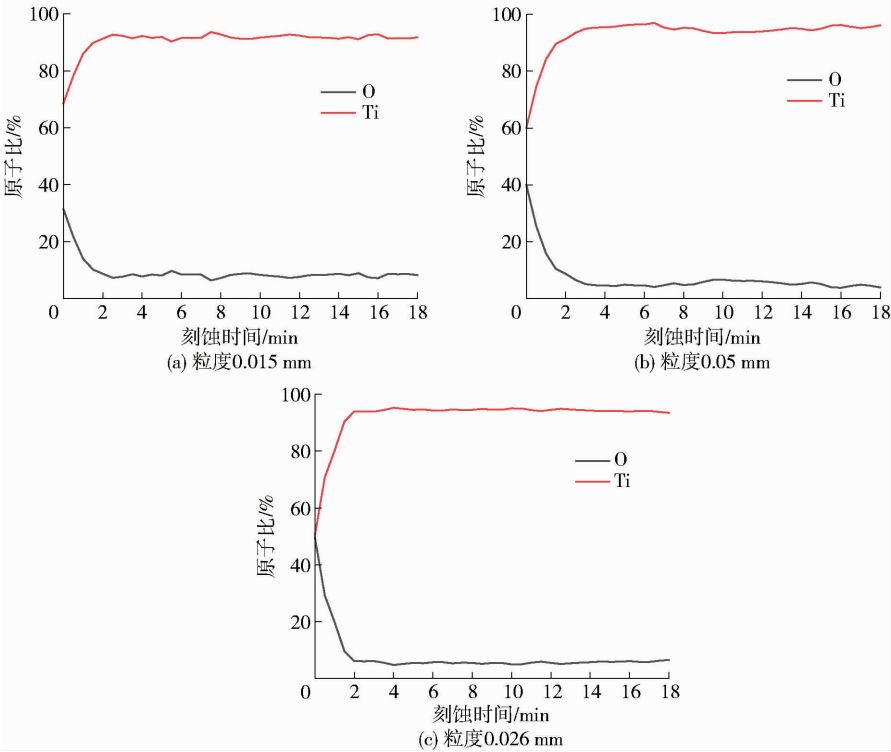


图 6 粒度为 0.15 mm、0.05 mm 和 0.026 mm 的 TiO_2 在 650 °C 下还原 2 h 得到的还原产物的 AES 图

Fig. 6 AES element analyses of the products of TiO_2 with particle sizes of 0.15 mm, 0.05 mm and 0.026 mm reduced at 650 °C for 2 h

2.3 还原产物的深度脱氧及氧含量控制机制

使用粒度为 0.05 mm TiO_2 在 650 °C 下还原 2 h 得到的还原产物氢化钛作为原料在 650 °C 下脱氧不同时间得到的脱氧产物 XRD 图和氧氢含量如图 7 所示。脱氧产物与还原产物的物相一致,都只含有 $\text{TiH}_{1.924}$ 和 Ti-O-H 固溶体。随着脱氧时间从 1 h 延长至 2 h,脱氧产物的氧含量由 0.57% 降低至 0.23%。因为脱氧时间过短,脱氧反应进行不完全,导致脱氧时间在 1 h 到 2 h 之间时,脱氧产物的氧含量随着脱氧时间的延长而降低。图 7(b) 显示,随着脱氧时间从 2 h 延长至 12 h,脱氧产物的氧含量由 0.23% 增加至 1.71%,氢含量由 3.01% 降低至 1.89%。因为氢的逸出导致 Ti-O-H 固溶体转变为

Ti-O 固溶体,使脱氧反应的热力学极限升高,脱氧更加困难。

粒径 0.05 mm TiO_2 在 650 °C 下还原 2 h 得到的还原产物与此还原产物在 650 °C 下脱氧 2 h 得到的脱氧产物的 XPS 图谱如图 8 所示。 TiO_2 的 $\text{Ti } 2p_{3/2}$ 特征峰位于 458.2 eV, Ti-O-H 固溶体的 $\text{Ti } 2p_{3/2}$ 特征峰位于 456.5 eV, TiH_2 的 $\text{Ti } 2p_{3/2}$ 特征峰位于 453.9 eV。从图 7 可以看出,还原产物和脱氧产物颗粒内部的氢化钛和 Ti-O-H 固溶体的特征峰面积占比大于其表面的特征峰面积占比,内部的 TiO_2 的特征峰面积占比小于其表面的特征峰面积占比,表明还原产物和脱氧产物颗粒内部的氧含量低于其表面的氧含量。图 8(b) 和 (a) 相比,脱氧产物的 TiO_2 的特征峰面积占比明显减小。表明对还原产物

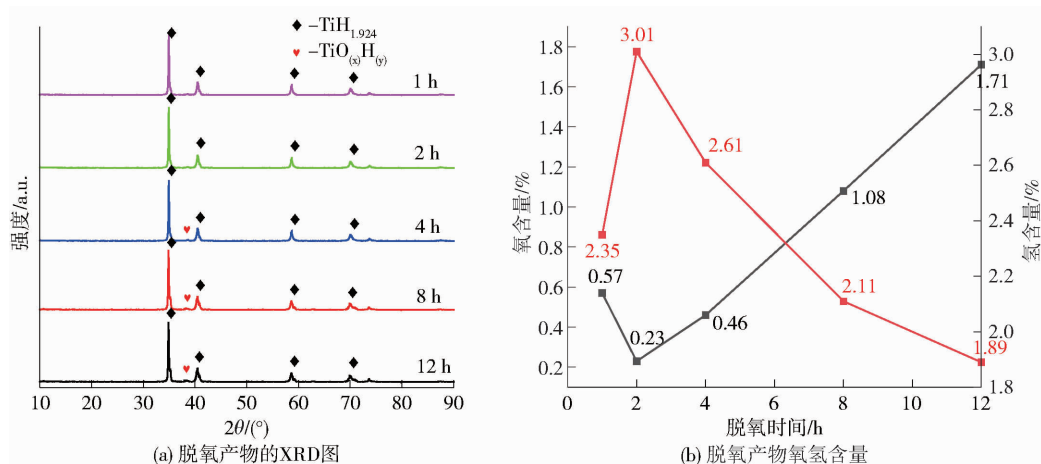


图7 在650 °C下脱氧1~12 h得到的脱氧产物XRD图和氧氢含量

Fig.7 XRD pattern and oxygen and hydrogen content of deoxidized products obtained at 650 °C for 1~12 h

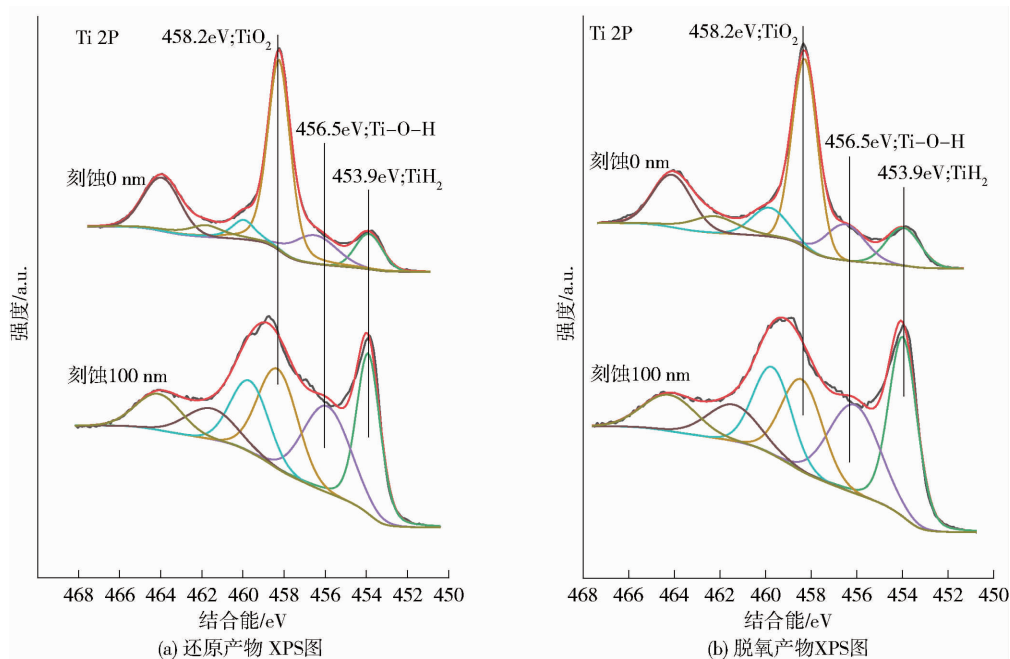


图8 在650 °C下还原2 h得到的还原产物和还原产物在650 °C下脱氧2 h得到的脱氧产物的XPS图

Fig.8 XPS spectra of the reduction product obtained at 650 °C for 2 h and the deoxygenation product obtained at 650 °C for 2 h

深度脱氧可以有效降低其晶格氧含量。结合图6(b)和图9AES检测能更加直观了解还原产物的脱氧机制。

还原产物在650 °C下脱氧2 h得到的脱氧产物AES检测如图9所示。刻蚀时间为0~3 min时,氧含量不断降低,这部分氧是表面氧,距离颗粒表面越

远,表面氧含量越低。在刻蚀时间为3~18 min时,氧含量没有明显变化,但是仍然呈下降趋势,这部分氧为晶格氧。在刻蚀时间为18 min时,晶格氧的原子比最低为0.88%,表明还原产物的晶格氧脱除效果极好。与图6(b)的还原产物相比,脱氧产物的晶格氧含量明显降低,表面氧含量没有明显变化。因

为产物的表面氧是置于空气中被氧化产生的, 表面氧含量与其粒度相关。综上所述, 还原产物的脱氧是对其晶格氧的脱除。

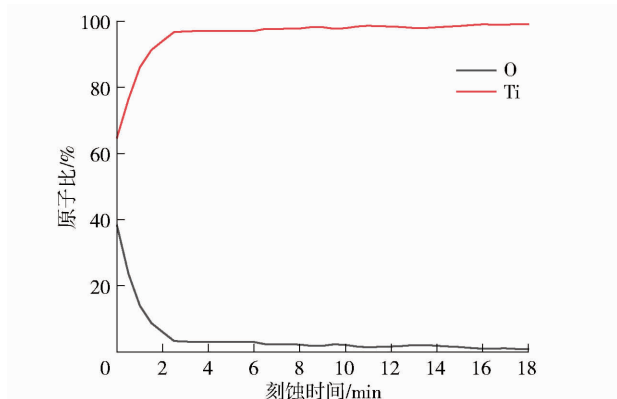


图 9 在 650 ℃ 下脱氧 2 h 得到的脱氧产物 AES 图

Fig. 9 AES spectra of deoxidized products obtained at 650 ℃ for 2 h

3 结论

本文研究了氢气对镁热还原过程的作用机理, 同时研究了不同试验条件对还原产物和脱氧产物氧含量的影响及其影响机制, 得出如下结论。

1) 在镁热还原过程中引入氢气可以使 Ti-O 固溶体转变为 Ti-O-H 固溶体, 氢的存在破坏了 Ti-O 固溶体的稳定性, 降低了镁热还原二氧化钛的热力学极限, 使二氧化钛的还原更加彻底。

2) 通过 XRD 检测和氧氢含量检测分析了还原温度、还原时间和二氧化钛粒度对氢辅助镁热还原产物氧含量的影响, 粒度 0.05 mm TiO_2 在 650 ℃ 下还原 2 h 得到了较好的还原效果, 相比于常规的镁热还原二氧化钛方法, 本研究方法具有温度更低、时间更短的优势。

3) 粒度可以影响产物的氧含量, 粒度越大产物的表面氧含量越低, 但是过大的粒度会导致其晶格氧的还原和脱氧效果变差; 还原产物的脱氧是对其晶格氧的脱除。

[参考文献]

[1] XIA Yang, ZHAO Jinlong, TIAN Qinghua, et al. Review of the effect of oxygen on titanium and deoxygenation technologies for recycling of titanium metal [J]. JOM: The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (TMS), 2019, 71(9): 3209–3220.

[2] TANAKA T, OUCHI T, OKABE T H. Yttriothermic reduction of

TiO_2 in molten salts[J]. Materials Transactions, 2020, 61(10): 1967–1973.

[3] 陈福亮, 李松春, 陈利生, 等. 浅谈金属钛的应用[J]. 云南冶金, 2010, 39(5): 4.

CHEN Fuliang, LI Songsheng, CHEN Lisheng, et al. Discussion on the application of titanium metal [J]. Yunnan Metallurgy, 2010, 39(5): 4.

[4] GAO Feng, NIE Zuoren, YANG Danpin, et al. Environmental impacts analysis of titanium sponge production using Kroll process in China[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 174: 771–779.

[5] SONG Yulai, DOU Zhihe, ZHANG Ting'an, et al. Research progress on the extractive metallurgy of titanium and its alloys[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2021, 42(8): 535–551.

[6] 朱鸿民, 肖九三, 焦树强, 等. 钛金属冶炼的生产成本以及新型钛冶金工艺的可能性[J]. 钢铁钒钛, 2021, 42(3): 10–16, 36.

ZHU Hongmin, XIAO Jiusan, JIAO Shuqiang, et al. Production cost of current titanium metallurgical process and possibility of new alternative process[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2021, 42(3): 10–16, 36.

[7] SUZUKI R O, ONO K, TERANUMA K. Calciothermic reduction of titanium oxide and in-situ electrolysis in molten CaCl_2 [J]. Metallurgical and Materials Transactions. B, 2003, 34(3): 287–295.

[8] OKABE T H, ODA T, MITSUDA Y. Titanium powder production by preform reduction process (PRP) [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 364(1–2): 156–163.

[9] FAN Shigang, DOU Zhihe, ZHANG Ting'an, et al. Deoxidation mechanism in reduced titanium powder prepared by multistage deep reduction of TiO_2 [J]. Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science, 2019, 50(1): 282–290.

[10] FAN Shigang, DOU Zhihe, ZHANG Ting'an, et al. Self-propagating reaction mechanism of Mg– TiO_2 system in preparation process of titanium powder by multi-stage reduction [J]. Rare Metals, 2021, 40(9): 2645–2656.

[11] NERSISYAN H H, WON H I, WON C W, et al. Direct magnesiothermic reduction of titanium dioxide to titanium powder through combustion synthesis[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 235(1): 67–74.

[12] ZHANG Ying, FANG Zhigang Zak, SUN Pei, et al. Thermodynamic destabilization of Ti–O solid solution by H_2 and deoxygenation of Ti using Mg [J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(22): 6916–6919.

[13] ZHANG Ying, FANG Zhigang Zak, XIA Yang, et al. Hydrogen assisted magnesiothermic reduction of TiO_2 [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 308: 299–310.

[14] LEFLER H, FANG Z, ZHANG Y, et al. Mechanisms of

hydrogen-assisted magnesiothermic reduction of TiO_2 [J].

Metallurgical & Materials Transactions. Part B. , 2018 , 49 (6) : 2998 – 3006.

[15] 宋建勋, 徐宝强, 杨斌, 等. 镁热还原法制取金属钛的实验

研究[J]. 轻金属, 2009 (12) : 43 – 48.

SONG Jianxun, XU Baoqiang, YANG Bin, et al. Research of producing titanium by magnesiothermic reduction process [J]. Light metals, 2009 (12) : 43 – 48.

Preparation of low oxygen titanium hydride by hydrogen-assisted magnesiothermic reduction of titanium dioxide

WANG Zhuo, XU Haoyuan, WEI Yonggang, LI Bo, ZHENG Yongxing, WANG Hua

(Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: At present, the most widely used method for preparing titanium metal in industry is the Kroll method. However, the Kroll method has the disadvantage of discontinuous production, long process, high energy consumption, and high cost, which leads to the high price of titanium metal and limits the application of titanium. Therefore, it has important meaning to develop new titanium smelting technologies with continuous production, short process and low cost. Hydrogen-assisted magnesiothermic reduction method transforms the $\text{Ti}-\text{O}$ solid solution into $\text{Ti}-\text{O}-\text{H}$ solid solution by introducing hydrogen into the system, breaking the thermodynamic limit of magnesiothermic reduction of TiO_2 . In this research, high purity low oxygen titanium hydride was prepared by hydrogen-assisted magnesiothermic reduction method using TiO_2 with particle size of 0.05 mm at 650 °C for 2 h. The destabilizing effect of hydrogen on $\text{Ti}-\text{O}$ solid solutions was studied by thermodynamic calculations. The presence of hydrogen makes the process of magnesiothermic reduction of titanium dioxide much lower in temperature, shorter in time and more thorough in reduction. The effect of particle size on the oxygen content of the product was studied by single factor experiment. The results show that the larger the particle size, the lower the surface oxygen content of the product. However, too large particle size will lead to poor reduction effect of lattice oxygen. The deoxygenation of the reduction product is the removal of its lattice oxygen. This study can support the further development of the hydrogen-assisted magnesiothermic reduction method.

Key words: metal titanium; low oxygen titanium hydride; hydrogen-assisted magnesiothermic reduction; $\text{Ti}-\text{O}$ solid solution; $\text{Ti}-\text{O}-\text{H}$ solid solution; surface oxygen; lattice oxygen; particle size