

ارزیابی نقش استخراج الکترولیزی در تولید فلز تیتانیوم

علیرضا کمالی^{۱*}، جواد فهیم^۲

۱- تهران، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، دانشکده مهندسی مواد

۲- تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب، دانشکده مهندسی مواد

پایان‌نگار: alirezakam@yahoo.com

چکیده

تیتانیوم از جمله فلزات استراتژیک بشمار می‌آید. تولید این فلز به روش قدیمی کرول باعث گرانی محصول شده و این امر به نوبه خود کاربرد آن را با وجود خواص ویژه این فلز محدود می‌سازد. روند تحقیقات در راستای جایگزینی روش‌های قدیمی منجر به ابداع یک روش جدید مبتنی بر الکترولیز جهت تولید تیتانیوم فلزی از TiO_2 شده است. روش مذکور (موسوم به اف-اف-سی) برای بسیاری از اکسیدهای فلزی دیگر قابل تعمیم می‌باشد. در این مقاله مروری، روش مذکور از یک دیدگاه پایه‌ای مورد ارزیابی قرار گرفته است. با توجه به جدی بودن بحث تولید فلز تیتانیوم در داخل کشور توجه به این روش از اهمیت بسزایی برخوردار است.

کلمات کلیدی: تیتانیوم، کرول، الکتروشیمی، اف-اف-سی

۱- مقدمه

فلز تیتانیوم در اواسط قرن بیستم توسط دانشمندی بنام کرول بوسیله احیاء تتراکلرید تیتانیوم با منیزیم تولید شد. اجرای فرایند کرول موجب گرانی بیش از حد محصول می‌شود. با این وجود، خواص تیتانیوم تا اندازه‌ای چشمگیر بود که پس از مدتی در پیشرفته‌ترین ادوات هوایی آن روزگار به کار گرفته شد. امروزه تیتانیوم را فلز قرن ۲۱ می‌نامند. این امر به دلیل میزان تأثیری است که این فلز بر جهان کنونی و آینده دارد. امروزه، صنایع هوافضایی در پی سبک‌سازی و افزایش بازده ادوات خود می‌باشند. تیتانیوم پاسخ بسیار مناسب و توانمندی به این نیاز می‌باشد. از سوی دیگر، تیتانیوم یک فلز

استراتژیک است. کاربردهای فراوان نظامی، این فلز را به یک فلز تأثیر گذار بر سیستم‌های نظامی تبدیل کرده است [۱]. مهمترین چالش فراروی استفاده گسترده از این فلز، قیمت تولید بالای آن است. امروزه تلاش فزاینده‌ای جهت تولید تیتانیوم به صورت مستقیم از TiO_2 در حال انجام است. در این راستا، گونه جدیدی از فرایند الکترولیزی موسوم به فرایند اف-اف-سی ابداع شده و چشم‌انداز بسیار جذابی را در شکل‌گیری تمدنی جدید بر مبنای استفاده فراگیر از فلز تیتانیوم ایجاد کرده است. در این مقاله، فرایند مزبور از دیدگاه متالورژی شیمیایی مورد ارزیابی قرار گرفته است.

1. Fray-Farthing-Chen

۲- استفاده از فرایند الکترولیزی جهت تولید تیتانیوم

بسیاری از فلزات از طریق احیاء اکسید آن فلزات، تولید می‌شوند. عملیات احیاء را می‌توان توسط روش‌های مختلف انجام داد. روش انتخابی به پایداری نسبی اکسیدهای فلزی و اکسید ناخالصی‌ها بستگی دارد [۲]. می‌توان برخی اکسیدهای فلزی را در محلول نمک مذاب از طریق الکترولیز احیاء کرد. در خصوص عناصر با ترکیبات بسیار پایدار (نظیر Al_2O_3)، الکترولیز نمک مذاب می‌تواند به عنوان بهترین مسیر در نظر گرفته شود. با این وجود، روش مذکور فقط برای فلزاتی قابل استفاده است که در حالت مذاب رسوب کرده و دمای مذاب فلز نیز کمتر از دمای احیاء اکسید آن فلز باشد. در حالتی که دمای ذوب فلز بالا باشد (مانند Ti) الکترولیز نمک مذاب به منظور تولید فلز از اکسید فلز بسیار دشوار است. در این موارد، بیشتر تصفیه الکتریکی فلز در حالت جامد و در دماهای پایین‌تر، مد نظر می‌باشد. تلاش‌های زیادی در راستای تولید فلز تیتانیوم از طریق الکترولیز مستقیم اکسید تیتانیوم (TiO_2) انجام شده است [۳-۵]. با این وجود، این تلاش‌ها با موفقیت چندانی روبرو نبوده است؛ زیرا محصول مورد نظر حاوی مقادیر بالایی از اکسیژن می‌باشد. در اواخر قرن بیستم گروه متالورژی دانشگاه کمبریج، فرایند جدیدی را موسوم به فرایند اف-اف-سی برای تولید مستقیم فلزات و آلیاژهای آنها از اکسید فلز توسط الکترولیز نمک مذاب گزارش کرد [۶]. فرایند مورد نظر در سال ۱۹۹۸ به صورت اختراع به ثبت رسید [۷]. ادعا شده است که فلز تیتانیوم به وسیله فرایند اف-اف-سی بگونه‌ای اقتصادی و مناسب از لحاظ حفظ محیط زیست قابل تولید است. بایستی خاطر نشان کرد که فرایند قدیمی کروم [۴] موجب گرانی این ماده شده و به همین جهت علاقه‌مندی فزاینده‌ای به ابداع روش‌های جدید برای تولید این فلز وجود دارد. فرایند اف-اف-سی تحولی اساسی در صنایع متالورژی استخراجی ایجاد خواهد کرد. این فرایند شباهت زیادی با روش تصفیه کاتدی داشته و به منظور خارج‌سازی اکسیژن حل شده از فلزات فعال (اکسیژن‌زدایی) نیز قابل استفاده می‌باشد. به عبارت دیگر، فرایند اف-اف-سی حالت توسعه‌یافته‌ای از فرایند تصفیه کاتدی است. نظر به تشابه این دو روش، روش تصفیه کاتدی در نمک مذاب در بخش بعد بطور خلاصه مرور می‌شود.

۳- ترمودینامیک حذف اکسیژن از اکسیدهای فلزی و محلول‌های جامد

در سیستم‌های فلز-اکسیژن، اکسیژن به دو صورت وجود دارد؛ در حالت اول، به صورت اکسید و در حالت دیگر، به صورت اتم‌های حل شده در محلول جامد. فلز کلسیم به دلیل تمایل زیاد به جذب اکسیژن، به عنوان یک اکسیژن‌زدای بسیار مؤثر جهت خارج‌سازی اکسیژن در سیستم‌های فلز-اکسیژن بکار می‌رود [۸]. ترمودینامیک خارج‌سازی اکسیژن از محلول‌های جامد فلزی به صورت دقیق بررسی شده است [۹]. در واکنش‌های اکسیژن‌زدایی، ماده با محیطی در تماس قرار می‌گیرد که در آن محیط، اکسیژن دارای پتانسیل کمتری است. روش‌های متعددی برای انجام این امر وجود دارد که مهم‌ترین روش مرسوم، گازربایی خارجی^۱ می‌باشد. در حضور یک ماده جاذب اکسیژن، واکنش ذیل به وقوع می‌پیوندد:



در رابطه فوق $M(O)$ فلز M حاوی اکسیژن حل شده، R احیاءکننده و RO اکسید تولیدی است. به عنوان مثال، می‌توان به واکنش ذیل اشاره کرد:



غلظت تعادلی اکسیژن در فلز به صورت ترمودینامیکی توسط معادله ذیل معین می‌شود [۸]:

$$[O] = (a_{CaO}/a_{Ca})(1/\gamma^O) \exp(\Delta G^0/RT) \quad (۳)$$

در رابطه فوق ΔG^0 تغییرات انرژی آزاد استاندارد واکنش (۲)، a_{CaO} و a_{Ca} فعالیت اکسید کلسیم و کلسیم و γ^O ضریب فعالیت اکسیژن در فلز می‌باشد. از معادله (۳)، میزان غلظت اکسیژن در فلز در یک دمای مشخص، با توجه به فعالیت اکسید کلسیم و کلسیم (a_{CaO}/a_{Ca}) در فصل مشترک واکنش، معین می‌گردد. کاهش مقدار نسبت مذکور، موجب افزایش بازده فرایند اکسیژن‌زدایی خواهد شد. روش گازربایی

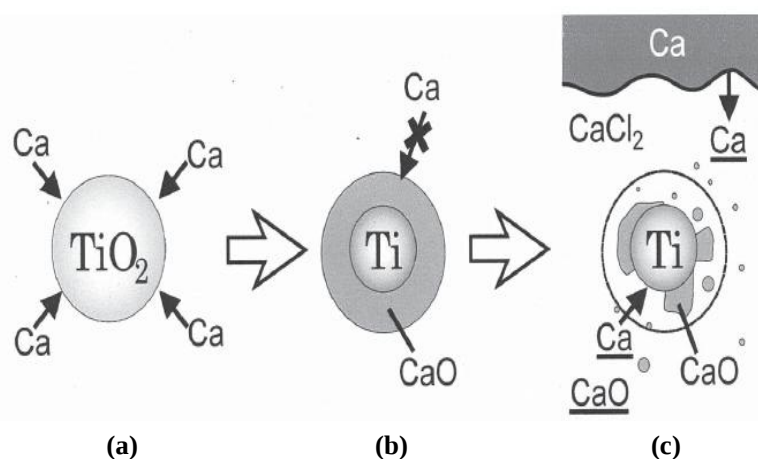
1. External gettering

[۱۸-۱۶ و ۴] را در خود حل می‌کند. انحلال یک جزء در نمک مذاب موجب کاهش فعالیت شیمیایی آن جزء در منطقه واکنش و بهبود سینتیکی فرایند می‌شود. از سوی دیگر، با انحلال احیاءکننده (Ca) در محیط مزبور، قابلیت دسترسی آن در منطقه واکنش، افزایش می‌یابد. اگر مذاب از کلسیم اشباع شود بگونه‌ای که $a_{Ca}=1$ باشد، در این شرایط (a_{CaO}/a_{Ca}) کمتر از یک شده و اکسیژن‌زدایی بازده بیشتری خواهد داشت. این مسئله در شکل (۱) در مورد احیاء کلسیوترمیک TiO_2 نشان داده شده است [۱۹]. با ادامه فرایند اکسیژن‌زدایی می‌توان به نسبت افزایش CaO در محیط، اقدام به افزودن کلسیم به مذاب کرد. با این حال، واضح است که بازده فرایند اکسیژن‌زدایی در فلاکس کلرید کلسیم با زمان کاهش خواهد یافت. به عبارتی، فعالیت کلسیم کاهش و فعالیت اکسید کلسیم در فلاکس افزایش می‌یابد. بنابراین، باید از روش خروج، پیوسته CaO و ورود Ca بگونه‌ای استفاده کرد که شرط $(a_{CaO}/a_{Ca}) < 1$ تأمین شود. می‌توان با الحاق یک فرایند الکتروشیمی به فرایند اکسیژن‌زدایی به این امر دست یافت. در اکسیژن‌زدایی الکتروشیمیایی، کلرید کلسیم مذاب به عنوان محیط احیاء و همچنین به عنوان یک الکترولیت نقش انتقال یون‌های O^{2-} را بر عهده می‌گیرد. مطالعات جامعی در خصوص شیمی و الکتروشیمی اکسیژن‌زدایی^۱ در سیستم تیتانیوم-اکسیژن در محیط کلرید کلسیم مذاب انجام شده است [۲۰ و ۱۹].

خارجی، با تشکیل یک لایه ضخیم از اکسید کلسیم (CaO) در اطراف سطح فلز موجب کند شدن فرایند اکسیژن‌زدایی می‌شود. بایستی توجه داشت که غلظت واقعی اکسیژن از طریق معادلات ترمودینامیکی به صورت دقیق قابل ارزیابی نمی‌باشد. به عنوان مثال، در مورد احیاء کلسیوترمیک TiO_2 در دمای $1000^\circ C$ غلظت اکسیژن با استفاده از معادلات ترمودینامیکی در حدود ۵۰۰ ppm به دست می‌آید. این در حالی است که غلظت واقعی آن چند هزار ppm است [۱۰ و ۱۱]. از بحث مذکور مشخص می‌شود که بازدهی فرایندهای اکسیژن‌زدایی به وسیله کلسیم، وابستگی زیادی به حصول حداقل مقدار a_{CaO}/a_{Ca} در فصل مشترک واکنش می‌باشد. برای دستیابی به این شرایط بایستی از یک فرایند غیرتعادلی همزمان جهت کاهش فعالیت CaO در جبهه واکنش استفاده کرد.

۴- روش‌های حذف اکسیژن

می‌توان با استفاده از محیطی که قابلیت انحلال Ca و CaO را داشته باشد، نسبت a_{CaO}/a_{Ca} را کنترل کرد. کلریدهای فلزات قلیایی خاکی بویژه $CaCl_2$ و $BaCl_2$ به صورتی قابل ملاحظه، اکسیدهای فلزی را در خود حل کرده [۱۲ و ۴] و بدین جهت محیط مناسبی برای اکسیژن‌زدایی بشمار می‌آیند. در دمای $900^\circ C$ ، کلرید کلسیم مذاب، حدود ۲۰ درصد مولی CaO [۱۵-۱۳] و ۴-۲ درصد مولی کلسیم Ca



شکل ۱- مکانیزم‌های احیاء کلسیوترمیک TiO_2 . (a) پیشگویی واکنش مستقیم میان Ca و TiO_2 و در نتیجه تشکیل CaO، پوششی در اطراف مذاب ایجاد می‌گردد. (b) توقف فرایند اکسیژن‌زدایی. (c) انحلال CaO در نمک مذاب $CaCl_2$. با شرط $(a_{CaO}/a_{Ca}) < 1$ اکسیژن‌زدایی مؤثرتر خواهد بود [۱۹].

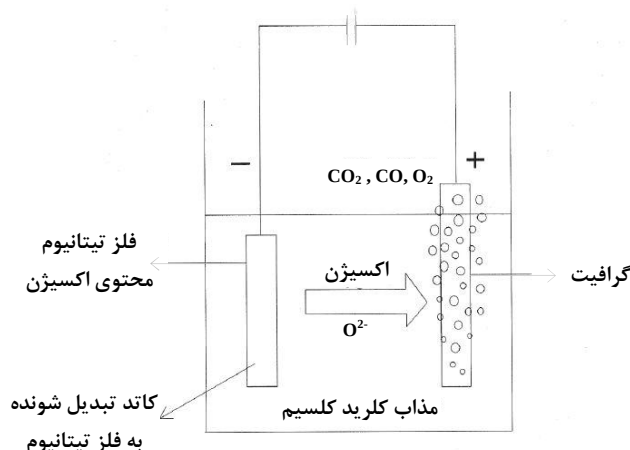
1. Deoxygenation

۵- فرایند اف-اف-سی

فرایند اف-اف-سی یک فرایند الکترولیز نمک مذاب می‌باشد. در اختراع مربوط به این فرایند ادعا شده است که تعداد زیادی از فلزات و شبه فلزات نظیر Nb, Cr, Mo, Nd, Al, U, Sm, Hf, Zr, Ge, Si, Ti می‌توان از طریق مواد اولیه اکسیدی، سولفیدی، کاربیدی یا نیتریدی تولید کرد [۷]. با این وجود، به دلیل اینکه تحقیقات انجام شده با استفاده از دی‌اکسید تیتانیوم صورت گرفته است، اکسیژن‌زدایی الکتریکی، دی‌اکسید تیتانیوم به تیتانیوم فلزی به فرایند اف-اف-سی موسوم شده است [۶].

در این فرایند، دی‌اکسید تیتانیوم به عنوان کاتد جامد و گرافیت به عنوان آنود در یک سلول الکترولیت در دمای حدود ۹۵۰ درجه سانتیگراد مورد استفاده قرار می‌گیرد. در حین الکترولیز، اکسیژن موجود در TiO_2 جامد، الکترون جذب کرده و یون‌های اکسیژن، اکسیدهایی با ظرفیت کمتر و فلز Ti تولید می‌گردد. با اعمال پتانسیل الکتریکی در دمای بالا، یون‌های اکسیژن کاتد را ترک کرده و به سمت آنود گرافیتی حرکت می‌کنند. تخلیه الکتریکی یون‌های مذکور در آنود گرافیتی منجر به تولید مونوکسیدکربن یا دی‌اکسیدکربن خواهد شد. در شکل (۲) شماتیک فرایند اکسیژن‌زدایی الکتریکی نشان داده شده است.

واکنش‌های رخ داده در الکترودها به صورت ساده توسط روابط زیر قابل ارائه می‌باشند:



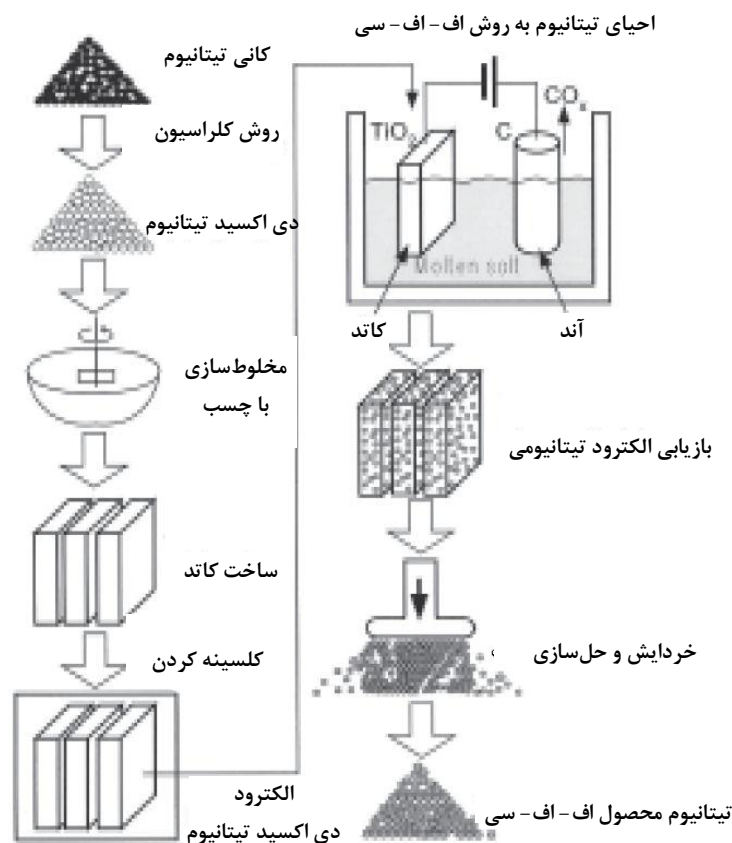
شکل ۲- شماتیک اکسیژن‌زدایی از محلول جامد تیتانیوم - اکسیژن با استفاده از روش تصفیه کاتدی [۲۱]



تاکنون با استفاده از روش اکسیژن‌زدایی الکتروشیمیایی پودرهای Al, B, Cr, Fe, V, Zr, U, Hf, Ce و Ni در مقیاس آزمایشگاهی تولید شده است [۲۵-۲۳ و ۶]. میزان اکسیژن‌زدایی در این فرایند به پتانسیل اعمالی و مدت زمان الکترولیز بستگی خواهد داشت. همچنین با تنظیم شرایط الکترولیز می‌توان، میزان اکسیژن را تا حدود بسیار اندکی کاهش داد. تیتانیوم نوع آلفا (α) به طرز موفقیت آمیزی به این روش، اکسیژن‌زدایی شده است [۲۲].

۵-۱- مکانیزم اکسیژن‌زدایی الکتریکی به روش اف-اف-سی

در شکل (۳) مراحل مختلف تولید فلز تیتانیوم به روش اف-اف-سی نشان داده شده است. مطابق با شکل مزبور، این فرایند شامل تولید کاتد از جنس TiO_2 ، انجام فرایند استخراج الکترولیزی و در نهایت خردایش کاتد احیا شده جهت تولید پودر تیتانیوم می‌باشد.



شکل ۳- مراحل مختلف تولید تیتانیوم به روش اف-اف-سی [۶]

مکانیزم متفاوت متوسل شد. در این مکانیزم، تشکیل CaO در کاتد، انحلال آن در مذاب و الکترولیز بعدی، مسئول اکسیژن زدایی می باشند. این امکان هم وجود دارد که مقداری از کلر بتواند در ابتدای الکترولیز آزاد شده و این امر موجب حفظ جریان بالا گردد. با این وجود گزارشاتی دال بر عدم وقوع چنین پدیده‌ای وجود دارد [۲۲ و ۶]. گزارش شده است که یون‌های کلسیم در فرایند اکسیژن زدایی الکتریکی، نقش ویژه‌ای داشته و احتمالاً باعث وقوع برخی واکنش‌های غیرمفید در محیط الکترولیت مذاب می گردد [۲۷ و ۲۰]. راندمان پایین جریان در فرایند (کمتر از ۵۰ درصد)، نشانی از احتمال وقوع واکنش‌های غیرمفید در سلول الکترولیت می باشد. در حالت کلی، به نظر می رسد که فرایند اف-اف-سی مکانیزم بسیار پیچیده‌ای داشته باشد [۲۶]. باید اشاره کرد که اکثر اکسیدهای فلزی هادی نبوده و بنابراین استفاده از TiO_2 به عنوان کاتد در سلول الکتروشیمیایی در وهله نخست، تعجب آور می باشد. ذکر این نکته حائز اهمیت است که در

در فرایند استخراج الکترولیزی، یون‌های اکسیژن تولیدی به صورت کاتدیک در مذاب حل شده و به صورت CaO محلول در مذاب به آند منتقل می شوند. بنابراین، می توان گفت که مذاب کلرید کلسیم، نقش یک محیط واسط را جهت انحلال و انتقال یون‌های اکسیژن ایفا می کند. به نظر می رسد که پایداری ترمودینامیکی CaO و انحلال آن در مذاب کلرید کلسیم، مکانیزم اکسیژن زدایی در مذاب کلرید کلسیم را تحت تأثیر قرار می دهد. مکانیزم مزبور، بطور تقریبی مشابه با نظریه یونیزاسیون اکسیژن کاتدی در فرایند اکسیژن زدایی الکتریکی می باشد. با این وجود، در این مکانیزم، جریان اکسیژن و بنابراین نرخ اکسیداسیون، تابع مقدار یون‌های اکسیژن حل شده موجود در مذاب می باشد. این امر، بدان معنی است که راندمان اکسیژن زدایی در مذابی با مقادیر اندک اکسیژن حل شده (به عنوان مثال مذاب از پیش اکسید شده) بسیار پایین می باشد. بنابراین، به منظور توجیه جریان‌های بالای مشاهده شده در آزمایشات اکسیژن زدایی، بایستی به یک

مراجع

- [1] W. Kroll, "The Production of Ductile Titanium" Tr, Electrochem. Soc. 78, 35-47 (1940).
- [2] Habashi F (ed) Handbook of Extractive Metallurgy, WileyVCH, Weinheim, 1129 (1997).
- [3] Borchers W, and Huppertz W, "Votammetry of Titanium Dioxide in molten calcium chloride at 900°C" German Patent No. 150557, June 18 (1903).
- [4] K.S.Mohandas and D. J. Fray "FFC Cambridge process and Removal of Oxygen from metal-Oxygen systems By Molten salt electrolysis: An Over View" Trans.Indian Inst.Met. Vol. 57, No. 6, December 9, pp 579-592 (2004).
- [5] Oki T, and Inoue H, "A new Concept of Producing Ti Sponge: Calciothermic reduction" Mem Fac Eng Nagoya Univ, 19, 164 (1967).
- [6] Chen G Z, Fray D J, and Farthing T W, "Voltammetric Studies of the Oxygen-Titanium binary system in molten calcium chloride" Nature 407, 361 (2000).
- [7] Andrew P. W, "Method for Producing a titanium-base alloy having an oxide dispersion There in", US Patent No. 7037463, May 2, (2006).
- [8] Sam M, "Fabrication of metal and ceramic matrix composite" U. S. Patent 5211776 (1993).
- [9] Okabe T H, Jacob K T, and Waseda Y, "in Purification Process and Characterisation of Ultra High Purity Metals", (eds) Waseda Y and Isshiki M, Springer, Germany, p 3 (2002).
- [10] Ono K, Okabe T H, Ogawa M, and Suzuki R O "Production of Titanium powders by the Calciothermic Reduction of TiO_2 ", Tetsu-to-Hagane 76, 568 (1990).
- [11] Suzuki R O, Ogawa M, Oishi T, and Ono K, "Preparation of Ti powders by the Calcium Vapor Reduction of TiO_2 and the electron-beam melting" in Proc 6th world Conference on Titanium 1988, Cannes, France (1988); Soc. France Metall, Paris 2, 701, (1989).
- [12] Levin E M, and McMurdie H F, Phase diagram for ceramists, (1975) Suppl, American Ceramic Society, Columbus, OH, p.394 (1975).
- [13] Threadgill W. D, "The Calcium chloride-Calcium Oxide Fused salt electrolytic system: Solubilities Metal contents, and Freezing points" J Electrochem Soc 112, 632 (1965).
- [14] Wenz D A, Johnson I, and Wolson R D, "Thermodynamic modeling of Chemical interactions between $CaO-TiO_2$ Ceramics and molten salts" J Chem Eng Data 14, 250 (1969).
- [15] Perry G S, and McDonald L G, "Calciothermic reduction of titanium oxide and in-situ electrolysis in molten $CaCl_2$ " J Nucl Mater 130, 234 (1985).
- [16] Peterson D T, and Hinkebein J A, "Equilibria in the Reaction of Barium with Calcium chloride" J Phys Chem 63, 1360 (1959).

مورد TiO_2 ، خروج مقدار کمی از اکسیژن منجر به تشکیل فازهای (TiO_{2-x}) شده که به شدت هادی می باشد [۴]. با این وجود، چن^۱ و فری^۲ گزارش کرده اند که حتی اکسیدهایی چون SiO_2 و ZrO_2 که نمی توانند مثل TiO_2 هادی باشند را می توان توسط روش اف-اف-سی، اکسیژن زدایی کرد [۳۰-۲۸]. نوهیرا^۳ و همکارانش تحقیقات جالبی را بر روی اکسیژن زدایی الکتریکی SiO_2 در مذاب $CaCl_2$ انجام داده اند [۳۱]. در این مورد، مکانیزم اکسیژن زدایی مشتمل بر تشکیل یک فصل مشترک سه فازی میان اکسید، مواد هادی و نمک مذاب می باشد. ماده اکسیدی متصل به سیم هادی، احیاء شده و فلز تولید می شود. به محض تولید فلز، فرایند احیاء گسترش می یابد. مطابق با پیش بینی های به عمل آمده این فرایند می تواند جهت تولید بسیاری از فلزات و آلیاژها بخصوص مواد فعال مورد استفاده قرار گیرد [۴].

۶- نتیجه گیری

فرایند الکترولیزی اف-اف-سی، به عنوان یک روش جایگزین برای فرایند کروم مطرح می باشد [۹]. با توجه به اینکه تیتانیوم مستقیماً از دی اکسید آن استخراج می شود؛ بنابراین از مرحله تبدیل اکسید به کلرید (که در فرایند کروم انجام می شود) اجتناب خواهد شد. این امر، کمک شایانی به کاهش انرژی مصرفی و فاکتور ریسک انتقال بخار $TiCl_4$ خواهد بود [۳۲].

فرایند اف-اف-سی نسبت به فرایندهای پیرومتالورژیکی مرسوم آلودگی بسیار کمی ایجاد می نماید. کلرید کلسیم مذاب، یک ماده شیمیایی کم خطر بوده و کار با آن نسبتاً ساده است. بنابراین امنیت مناسب این فرایند یکی از مزایای آن می باشد. کلرید کلسیم در آب حل می شود؛ پس براحتی شسته شده و از بین خواهد رفت. این روش، براحتی با هزینه های پایین قابل انجام است. توسعه بیشتر فرایند اف-اف-سی منجر به تولید ارزان قیمت Ti و در نتیجه استفاده فراگیر از این فلز ارزشمند می شود.

1. Chen
2. Fray
3. Nohira

- [17] Zaistev A I, and Mogutnov B M, "Determination of kinetic parameters by modeling of Voltammograms for Electrochemical reduction of titanium dioxide" *Metall Mater Trans B* 32, 305 (2001).
- [18] Gupta C K, "Chemical Metallurgy Principles and Practice", Wiley-VCH Verlag GmbH & Co kGaA, Weinheim (2003).
- [19] Suzuki R O, and Inoue S "Calciothermic Reduction of Titanium Dioxide in molten CaCl_2 ", *Metall Mater Trans B* 34, 277 (2003).
- [20] Suzuki R O, Teranuma K, and Ono K" Direct reduction Process for Titanium Oxide in Molten salt", *Metall Mater Trans B* 34, 287 (2003).
- [21] Ward R G, and Hoar T P "Removal of Substances from Metal and Semi-metal Compounds", *J Inst Met* 90, 6 (1961).
- [22] Chen G Z, Fray D J, and Farthing T W "Cathodic Deoxygenation of the Alpha case on Titanium and alloys in Molten Calcium Chloride", *Metall Mater Trans B* 32, 1041 (2001).
- [23] Chen G Z, and Fray D J, "Emerging Molten salt Technologies for Metals production", *Progress in Molten Salt Chemistry* 1, (eds) Berg RW, and Hjuler H A, Elsevier, Paris, p.157 (2000).
- [24] Chen G Z, and Fray D J,"Electro-deoxygenation of Metal oxides" *Light Metals* 2001, (ed)Anjier J L, Warrandale, A,TMS, p. 1147 (2001).
- [25] Yan X Y, and Fray D J,"Direct Electrochemical Reduction of Niobium pentoxide to Niobium Metal in a Eutectic of $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$ " *Metall Mater Trans B* 33, 685 (2002).
- [26] Chen G Z, and Fray D J, "Interaction of Materials Science with Extractive Metallurgy" *J Electrochem Soc* 149, E455 (2002).
- [27] Ono K, and Suzuki R O,"Preparation and characterization of Extra-low-oxygen Titanium" *JOM* 54, 59 (2002).
- [28] Chen G Z, and Fray D J, "Cathodic Refining in Molten Salts: Removal of Oxygen, Sulfur and Selection from Static and Flowing Molten Copper" in *Proc 6th Int.Symp.Molten Salt Chem.Technol*, (eds) Niyanyi C, and Zhiyu Q, Shanghai Univ. Press, Shanghai, China, p.79 (2001).
- [29] Chen G Z, and Fray D J"Novel Cathodic process in Molten Salts", in *Proc.4th Int Conf MaterEng Res, ICMR*, Akita, Japan, p. 1 (2001).
- [30] Mohandas K S, "Extraction of Titanium from different titania precursors by the FFC Cambridge Process" (2003).
- [31] Nohira T, Yasuda K, and Ito Y, "Novel Electrochemical Reactions Related to Electrodeposition and Electrochemical synthesis" *Nature Materials* 2, 397 (2003).
- [32] Gerdemann S J,"Producing Titanium powder by continuous Vapor-Phase" *Adv Mater Processes* 159, 41 (2001).