

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02823856.7

[51] Int. Cl.

C22B 34/12 (2006.01)

C22B 9/14 (2006.01)

C25C 3/28 (2006.01)

C22B 5/04 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 2 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 100457931C

[22] 申请日 2002.12.2 [21] 申请号 02823856.7

[30] 优先权

[32] 2001.12.1 [33] GB [31] 0128816.6

[86] 国际申请 PCT/GB2002/005414 2002.12.2

[87] 国际公布 WO2003/048399 英 2003.6.12

[85] 进入国家阶段日期 2004.5.31

[73] 专利权人 剑桥企业有限公司

地址 英国剑桥

[72] 发明人 D·J·弗雷 R·C·克浦卡特

[56] 参考文献

CN 1198190A 1998.11.4

JP 4099829A 1992.3.31

CN 1309724A 2001.8.22

WO 01362996A 2001.8.30

US 6117208A 2000.9.12

审查员 李秀珍

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 蔡胜有

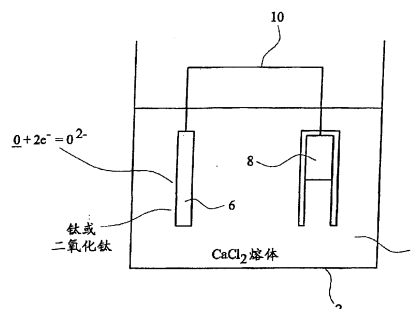
权利要求书 3 页 说明书 17 页 附图 2 页

[54] 发明名称

材料处理方法及装置

[57] 摘要

将包括一种在金属或者半金属 (M^1) 中的非金属物种 (X) 的固溶体, 或者一种该非金属物种和金属或半金属的化合物的固态材料 (M^1X) (6) 浸入在熔融盐 (M^2Y) (4) 中。在这种材料上施加一个阴极电势, 通过电脱氧将非金属物种的一部分去除。由于随着反应的进行, 效率降低, 为了在较低的浓度下去除非金属物种, 将一种活性金属源 (M^3) 浸入到熔融盐中, 并使其要么通过盐的电传导, 要么通过一个外部电路, 与上述材料电连接。在该材料和活性金属上发生反应, 非金属物种溶解在盐中, 上述活性金属与溶解在盐中的非金属物种反应生成一种比该非金属物种和金属或者半金属 (M^1) 之间的化合物更加稳定的反应产物。这样, 就去除了所述固态材料中的非金属物种。



1. 一种处理固态材料 (M^1X) 的方法, 该固态材料包括非金属物种 (X) 在金属或者半金属 (M^1) 中的固溶体或者该非金属物种 (X) 和该金属或半金属 (M^1) 的化合物, 该方法包括步骤:

(A) 将一种包括熔融盐 (M^2Y) 的熔体与这种材料以及一个阳极相接触, 并对这种固态材料施加一个阴极电势, 从而去除了该材料中的非金属物种的一部分; 并且

(B) 将一种活性金属或者半金属 (M^3) 与该材料电连接, 同时使熔体 (M^2Y) 与该材料和活性金属接触, 使得活性金属与非金属物种的其它部分发生反应形成反应产物 (M^3X), 该反应产物比非金属物种 (X) 和金属或者半金属 (M^1) 之间的化合物更加稳定;

其中, 在已经将非金属物种的一部分从材料中去除后, 开始步骤 (B) 中的处理。

2. 权利要求 1 中的方法, 其中, 在将非金属物种的一部分从所述材料中去除后, 将步骤 (A) 中的处理停止。

3. 权利要求 1 或 2 中的方法, 其中, 在实施本方法的至少一部分的过程中, 同时进行步骤 (A) 和 (B) 中的处理。

4. 权利要求 1 或 2 中的方法, 其中, 材料 (M^1X) 是一种导体。

5. 权利要求 1 或 2 中的方法, 其中, 材料 (M^1X) 是一种绝缘体或者是一种不良导体, 且使用时与一种导体相接触。

6. 权利要求 1 或 2 中的方法, 其中, 该方法进行的温度在 700°C - 1000°C 。

7. 权利要求 1 或 2 中的方法, 其中, 盐 (M^2Y) 包括 Ca, Ba, Li, Cs 或 Sr 作阳离子 (M^2) 以及/或者 Cl 或 F 作阴离子 (Y)。

8. 权利要求 1 或 2 中的方法, 其中, 活性金属 (M^3) 包括 Ca, Sr, Ba, Mg, Al 或 Y。

9. 权利要求 1 或 2 中的方法, 其中, 材料 (M^1X) 是在金属或半金属 (M^1) 物体或者一种不同的金属或其它材料的物体上的一种表面涂层。

10. 权利要求 1 或 2 中的方法, 其中, 非金属物种 (X) 包括 O, S 或者 N。

11. 权利要求 1 或 2 中的方法, 其中, 熔体包括盐的混和物。

12. 权利要求 1 或 2 中的方法, 其中, 金属或者半金属 (M^1) 包括 Ti, Zr, Hf, Sm, U, Al, Mg, Nd, Mo, Cr 或 Nb 或者一种任意这些的合金。

13. 权利要求 1 或 2 中的方法, 其中, 材料 (M^1X) 是多孔颗粒或者粉体的形式。

14. 权利要求 1 或 2 中的方法, 其中, 存在另一种固态材料 ($M^N X$, M^N), 其是一种金属化合物或者固溶体, 一种半金属化合物或者固溶体, 一种金属或者一种半金属, 并且产物是这些金属或者半金属的合金或者金属间化合物。

15. 权利要求 1 或 2 中的方法, 其中, 活性金属是通过电解在熔

融盐中原位生成的。

16. 权利要求 15 中的方法,其中活性金属在固态材料的表面上生成,例如,通过采用一个比用于阳离子从熔融盐中沉积的电势大的阴极电势。

17. 权利要求 15 中的方法,其中在离开固态材料的位置生成活性金属。

18. 权利要求 1 或 2 中的方法,其中,通过熔体或者通过外加连接的传导将所述材料与活性金属电连接。

19. 权利要求 1 或 2 中的方法,其中,在步骤(B)中,活性金属溶解在熔体中。

20. 权利要求 1 或 2 中的方法,其中,在步骤(A)中采用的熔体与在步骤(B)采用的熔体是不同的。

21. 权利要求 1 或 2 中的方法,其中,在步骤(A)中所用的阴极电势比用于阳离子从熔融盐中沉积的电势低。

22. 权利要求 1 或 2 中的方法,其中,活性金属与熔体中的所述阳离子或者一种阳离子是相同的。

材料处理方法及装置

发明领域

本发明涉及一种去除金属和半金属以及它们的化合物和合金中的非金属物种的处理材料的方法和装置。本发明还涉及由此制得的金属，半金属，合金以及金属间化合物。具体的，本发明涉及通过去除氧化物或者其它化合物中氧或其它非金属物种来直接制备金属和半金属，以及通过去除溶解的氧或其它非金属物种来提纯金属和半金属。

发明背景

本文本涉及到处理金属和半金属，或者准金属，以及它们的化合物和合金，但为了避免重复，在绝大多数情况下参照的都只是金属。然而，本领域技术人员能容易地明白，在这些情况下，金属一词可以解释为包括金属和半金属或者准金属。

许多金属形成氧化物，一些对氧具有显著的溶解度。在许多情况下，溶解的氧是有害的，所以，在充分开发金属的机械或者电学性能之前，需要减少或者去除溶解的氧。例如，钛，锆和铪是非常活波的元素，当暴露在含氧环境中时，甚至在室温下，也会迅速形成一层氧化物。这种钝化是它们在氧化条件下的出色的抗腐蚀性的基础。然而，这种高活性附带的不利面是其支配着这些金属的提纯和处理。

正像高温下以通常方式氧化形成一种氧化皮一样，钛和其它元素对氧和其它的准金属（例如碳和氮）具有显著的溶解度，结果导致延展性的严重丧失。钛和其它 IVA 族元素的这种高活性延伸到在高温下

与比如氧化物，碳化物等的难熔材料发生反应，再次使得本底金属受到污染并脆性增强。在针对金属的商业提取，熔炼和处理中，这种行为是非常有害的。

一般的，将金属从它的氧化物中提纯出来是通过在存在还原试剂（还原剂）的情况下将此氧化物加热来实现的。还原剂的选择是由氧化物和还原剂之间的热力学比较决定的，特别是它们在还原反应中的自由能的差值。这种差值必须是负的，以提供可使还原反应进行的驱动力。

这种反应的动力学行为基本上受到还原温度和所包括的组分的化学活性的影响。在决定处理效率和反应完成度上，后者经常是一种重要的特征。例如，经常发现，尽管一个具体的还原反应在理论上应该是彻底完成的，随着还原反应进程的进行，逐渐降低的组分活性会使动力学明显变慢。在存在一种氧化物源材料时，这样的结果是剩余的氧（或者其它可能存在的杂质元素）含量会损害还原金属的性能，例如，降低延展性等。这经常导致，为得到高质量的金属，需要进一步的处理来提纯金属和去除最后所剩的杂质。

由于 IVA 族元素活性高，剩余杂质的危害非常严重，对这些元素的提纯不能从氧化物上正常进行，而是在先进行氯化后，再将氯化物还原。通常用镁或者钠作还原剂。在这种方法中，或许可以避免剩余氧的危害。然而，这种更加复杂的方法不可避免的导致更高的成本，使最终的金属更加昂贵，限制了它的应用和对潜在用户的价值。

尽管采用这种方法，仍会发生氧的污染。例如，在高温处理金属的过程中，在通常的氧化皮之下经常形成一种富氧材料的硬质层。在钛合金中，这通常称为“ α 形(alpha case)”，其来自溶解的氧对 α - β 合金中 α 相的稳定效果。如果不将该层去除，在室温下的后续处理会导

致在这种硬的相对较脆的 α 形表面层上产生裂纹。这些裂纹然后会延伸到 α 形下面的金属体内。如果在对该金属作进一步的处理之前，或者在将制备的产品付诸使用之前，没有去除这种 α 形或者裂开的表面，其性能会严重降低，特别是疲劳性能。对于 IVA 族金属来讲，为了克服这种问题，在还原气氛中进行加热处理的方法是不可取的，因为氢会使这些金属变脆，并且不能将氧化物或者“溶解的氧”充分的去除或者最小化。由这一问题带来的商业成本的增加是明显的。

事实上，例如，通常在热加工后，通过机械研磨，喷砂处理，或者采用一种熔融盐来对金属进行清理，将氧化皮去除，然后通过酸洗来去除氧化皮下的富氧金属层，经常是采用 HNO_3/HF 混和物。这些操作由于可消耗的，不仅仅是在废液处理中的金属产额的损失而非常昂贵。为了使氧化皮以及相关的去除氧化皮的成本最小化，通常在一个尽可能低的实用温度下进行热处理。然而，这样就降低了设备的生产率，并且由于较低温度下金属的可加工性降低，需要提高设备的载荷。所有这些因素都增加了工艺成本。

另外，考虑到氢对金属的污染导致的严重脆化问题，或者表面光洁度和最终尺寸控制的问题，酸洗通常不易控制。在制造薄材料，比如薄板，细线等时，后者是尤其重要的。

因而证明，对于金属处理和金属提取，一种不需要上述的研磨和酸洗，就能将氧化物层以及另外的的亚表面 α 形中的溶解氧从金属中去除的方法将具有相当的技术上的和经济上的效益。

这样的方法或者还在对金属进行处理和提纯的辅助步骤中具有好处。例如，在机械去除 α 形，或者将制品加工到最终尺寸过程中产生的碎屑，由于它们的氧含量和最终硬度高，以及回收它们对金属的化学组成和硬度所导致的影响而很难回收。

如果可以通过一种简单的处理,使已在高温下使用的,并因而被氧化或者污染的金属重新活化,甚至可以带来更大的好处。例如,由钛合金制成的飞机引擎压缩器叶片或者轮盘的寿命,在一定程度上,受到在制造和使用过程中形成的 α 形层深度的限制,产生表面裂纹并扩散到轮盘体内的造成危险导致过早失效。此时,由于不能容许尺寸损耗,酸洗和表面研磨是不可能的。一种可以降低溶解的氧含量,而不影响部件的整体尺寸,特别是叶片或者压缩器轮盘的复杂形状的技术将具有明显的,非常重要的经济效益。在飞机引擎中,例如,由于温度对热力学效率的影响,如果轮盘不但可以在相同的温度下运作较长的时间,而且可在一个能够得到更高的飞机引擎燃料效率的较高温下工作,那么这些效益就愈加明显。

除了钛之外,一种具有商业兴趣的进一步的金属是锗,这是一种在元素周期表 IVB 族中的半导体性的半金属,或者准金属物种素。其以极高的纯度用在红外光电子领域。为了充分确保性能,必须小心控制锗中的典型杂质,如氧,磷,砷,锑和其它的准金属。硅是一种类似的半导体元素,它的电性能非常受它的纯度的影响。在器件制备中,为了在计算机芯片等中提供一种可在其上建立所需电性能的长久的,可重复制造的基体,控制母体硅或锗的纯度是相当重要的。

US 专利 5211775 中使用钙金属来使钛脱氧。Okabe, Oishi 和 Ono (Met. Trans B. 23B (1992): 583) 使用了一种钙-铝合金使钛铝化物脱氧。Okabe, Nakamura, Oishi 和 Ono (Met. Trans B. 24B (1993): 449) 描述了用从氯化钙熔体中电化学制备钙来从钛-氧固溶体的表面上去除溶解在固态钛中的氧。Okabe, Devra, Oishi, Ono 和 Sadoway (Journal of Alloys and Compounds 237 (1996) 150) 用相似的方法对钇进行了脱氧。

Ward 等, Journal of the Institute of Metals(1961) 90: 6-12, 描述了一种在提纯工艺中从熔融铜中去除各种污染元素的电解处理法。熔融的铜在槽中用作为电解质的氯化钡进行处理。实验表明用此方法可以去除硫。然而, 去除氧是不确定的, 并且, 这种方法需要将金属熔融, 这增加了提纯工艺的整体成本。所以, 这种方法对像钛那样的在 1660℃ 熔融并且熔体活性很高的金属是不适用的。

PCT/GB99/01781 描述了一种电解方法, 叫作电脱氧, 通过将样品作为在氯化钙熔体中的阴极来从一种固态金属或者金属化合物的样品中去除氧和它的非金属物种。采用对一种含氧金属或者金属化合物的处理作为例子, 当采用的阴极电势低于从氯化钙中沉积钙所需的电势时, 样品中的氧择优离子化。

发明简述

如所附独立权利要求中所定义的, 本发明提供一种处理金属和半金属以及它们的化合物和合金的方法和装置, 以及这种方法和装置的产品。在从属权利要求中给出了本发明优选的或者有利的特征。

如上所述, 下文采用“金属”一词。正如本领域技术人员所明白的, 该词应该在适当的时候认为包括了金属, 半金属和准金属。

如上所讨论的, 本发明者已评价了现有领域的公开 PCT/GB99/01781, 由于电脱氧在去除低浓度或者降低浓度的非金属物种 (X) 上的低效率, 就产生了一个问题。这里将 PCT/GB99/01781 作为参考, 其描述了对在金属 (M^1) 中的非金属物种的固溶体以及非金属物种与金属之间的固态化合物进行的电脱氧。在一个例子中, 将一种包含一种固溶体或者固态化合物 (都用 M^1X 表示) 的样品安置在熔体中作阴极, 这种熔体包括一种盐或者一种由含有一种或者多种阳

离子 (M^2) 和一种或者多种阴离子 (Y) 的多种盐 (M^2Y) 的混和物。然后在该材料上施加一个阴极电势, 使非金属物种溶解在熔体中, 其一般在阳极处发生后续演化。

对于金属化合物和含有高浓度的氧或者其它非金属物种的金属, 这种技术通常表现出好的电流和能量效率。然而, 随着电脱氧的进行, 本发明者已经发现, 随着氧或者其它非金属物种的降低, 效率逐渐下降。本发明者认为这可能是由于电流是以电子的形式从熔体中通过的。

本发明者还认为效率降低的问题可以通过结合电脱氧技术采用下面描述的活性金属技术来解决。

所以, 通过首先应用电脱氧技术, 然后当电脱氧降低时, 再另外应用或者完全转成活性金属技术, 本发明可以有利的提供一种处理金属和它们的化合物以及合金的方法。可供选择的, 在某些情况下, 在工艺过程中同时采用这些技术是合适的。

在一个优选的实施方案中, 施加到材料上的阴极电势比从熔体中在阴极上沉积一种阳离子, 或者任意的阳离子的电势低。

这里用电脱氧一词描述通过将材料与熔体接触并在其上施加阴极电势而使非金属物种, 或阴离子物种溶解来从一种固态材料, 比如一种化合物或一种固溶体中去除非金属物种 (X) 的方法。在电化学中, 氧化一词意味着一种氧化态的变化, 并不必要和氧发生反应。然而, 不能就推断电脱氧总是包含化合物所有组元的氧化态的变化; 相信这依赖于化合物的本性, 比如其是否基本上是离子的或者共价的。另外, 不能推断电脱氧只能应用在氧化物上; 这种方法可以处理任何化合物。在具体例子中, 其它可以用来描述电脱氧方法的词汇是电分解, 电还原或者固态电解。

活性金属技术

活性金属技术包括将一种非金属物种 (X) 从一种金属固溶体或者一种固态金属化合物 (两种情况下均用 M^1X 表示) 中去除。该技术包括将含有该固溶体或者固态化合物 (M^1X) 的材料与一种包括一种盐或者多种盐的混和物的熔体相接触, 本申请中的所述熔体最好与在上述电脱氧方法中使用的熔体相同, 尽管这不是必要的。这种熔体还与第二种不同于 M^1 的活性金属 (M^3) 相接触, 或者在熔体中含有这种金属。这种活性金属可以与熔体中的阳离子 (M^2) 或者阳离子之一相同, 也可以不相同。

这种活性金属方法是建立在与非金属物种 (X) 形成一种更加稳定的化合物或者固溶体的金属 (M^3) 可以能够减少或者提纯金属 (M^1) 的一种较不稳定的固溶体或者化合物 (M^1X) 的可行性基础之上的, 在一个优选的实施方案中, 能够进行深入的精炼或提纯, 而甚至得到金属 (M^1)。在该方法的实施过程中, 在样品上, 非金属物种溶解在熔体中, 然后与活性金属发生反应形成比固态材料 (M^1X) 更加稳定的反应产物。这里金属 M^3 指一种活性金属, 其 (在反应条件下与非金属物种 (X) 反应) 活性要比金属 M^1 的高。

而且, 在一个优选的实施方案中, 如果熔体具有一些或者足够的电导率, 因为反应所需的电流能够流过熔体, 就不需要使活性金属 (M^3) 与固溶体或者化合物 (M^1X) 直接电连接。可供选择的, M^3 与 M^1X 之间的电接触可以有利的通过一个外部电路来提供。如果熔融盐的电导率较低, 这种电连接应该是有利的或者甚至是必须的。

所以, 在实施这种活性金属方法的过程中, 本发明的一个优选的实施方案可以提供一种将非金属物种 (X) 从一种金属的固溶体中或

者从一种金属化合物中去除的方法，将此固溶体或者化合物放在一种包含一种活性金属(M^3)的熔融盐(M^2Y)中，其中的反应产物(M^3X)比固溶体或者化合物更加稳定，这样，就从固溶体或者化合物中去除了非金属物种。

有利的， M^2Y 比 M^1Y 或者 M^3Y 稳定，并且 M^2X 比 M^1X 稳定，而与 M^3X 同样稳定或者更稳定。

发明的主要方面

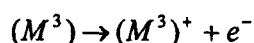
一般的，本发明可以有利的按如下步骤进行。将一种固溶体或者固体化合物(M^1X)的样品与熔融盐(M^2Y)相接触。在这种材料上施加一个阴极电势，通过电脱氧去除非金属物种的一部分。随着这种反应的进行，其效率逐渐降低，因此，在某一预定点，将一种活性金属(M^3)源与该熔融盐相接触，或者溶解在其中，如果需要，使其与样品电连接，要么通过盐的电传导，要么通过一个外部电路。这样，有利的，该样品材料被提纯或者被还原制成金属或者半金属(M^1)，或者至少降低了其中的非金属物种(X)的含量。

在一个优选的实施方案中，将例如一种金属氧化物样品的金属化合物(M^1X)在熔融盐电解液(M^2Y)中安排作阴极。然后施加一个阴极电势，这种电势优选的(但不是必要的)比使阳离子从电解液中沉积出来的电势低。样品中的氧开始溶解在熔体中，并转移到阳极上演化成为氧气。最初，电脱氧快而有效，但随着样品被还原，氧含量下降，效率下降。在一个预定点，可以有利的开始采用活性金属方法，电脱氧可选的不再进行。活性金属方法包括将一种活性金属(M^3)浸入到熔体中，这样其与上面所述的氧(X)发生反应，而从样品(M^1X)中将更多的氧去除。如上所述，除非熔体具有充分的电导率，在活性金属和样品之间需要电连接。

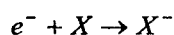
本发明背后的机制被认为如下所述。用对一种金属氧化物的处理作为例子，在电脱氧中，这种金属氧化物被迅速有效的转变成为溶解在金属中的氧的固溶体。通过电脱氧进一步将氧从氧饱和的金属中去除会因需要氧在金属相中的扩散而变慢。在这种去氧较慢的过程中，如果电脱氧继续，电流会很高，因为电流的很大部分不是离子的，而可能是电子的。这就使得电流和能量是无效的。在此阶段，转换成活性金属技术可以通过去除在电脱氧中施加的外部电压驱动的电传导的电子部分而提高效率。如果活性金属是简单的浸渍在熔体中的，那么没有外部驱动的电子电流。如果用电解来产生这种活性金属，就要用到外加电压，但电解产生活性金属是有利的，其可以比继续电脱氧具有高的多的效率。

当考虑到本发明实施方案的商业应用时，会发现将活性金属技术与电脱氧结合使用的一个优点是工艺的整体速度。如果在非金属物种的浓度较低时，电脱氧变得无效，提供在电脱氧中不太有效的电流的附加成本可以不太显著，因为电流成本可以较低，但反应速度会显著下降。相反，尽管活性金属可以随需要能够通过电解有效地制造，但其成本较高，但可以预见，采用本发明的方法，从材料中去除非金属物种的总时间可以有利的减少。

本发明中的活性金属方法被认为这样进行。当活性比 M^1 的大，但等于或低于 M^2 的活性的金属 M^3 与 M^1X 电连接时， M^3 依如下反应离子化：



该电子转移到 M^1X 上（如上所述，要么通过盐，要么通过外部连接），并发生如下反应：



然后, (M^{3+}) 与 X^- 发生反应生成 M^3X , 其可能沉淀出来。为使反应进行, 有必要使 X 扩散到 M^1 的表面, 这依赖于温度, 这种扩散可能会是一个慢速的过程。所以, 为得到最好结果, 有利的可在合适的高温下进行这种反应。

本发明一个进一步的方面, 活性金属可以不是直接浸渍在熔体中, 而是通过电解熔体或者熔体的组元来得到。例如, 如果熔体是 $CaCl_2$, 那么可以加入 CaO , 其溶解在熔体中, 在阴极上电解出 Ca , 在阳极上生成 O 或者 O_2 。有利的, 为了生成活性金属, 采用的阳极可以与在对固溶体或者化合物 (M^1X) 进行电脱氧的过程中使用的阳极相同, 阴极则另外提供。

当活性金属生成后, 如上所述, 在固溶体和活性金属之间保持电连接, 以使活性金属和氧之间可以反应, 除非如上所述熔体具有充分的电导率。

当活性金属与熔体中的阳离子相同时, 活性金属可能溶解在盐中。例如, 如果活性金属是钙, 其是加入到包含氯化钙或者氯化钙和氧化钙的混和物的熔体中的, 或者是从其中通过电解而沉积出来的, 钙能够溶解在熔体中而形成溶体。然后, 可以用这种富钙溶体进行活性金属方法。在更加一般的情况下, 活性金属可以采用在熔体中的金属溶体的形式。在本发明的这一方面中, 为了实现活性金属方法, 不需要在活性金属和固溶体或化合物之间采用另外的电连接。

在本发明的一个进一步的方面中, 为了实施活性金属方法, 可以对熔体或者熔体组元进行电解, 将活性金属直接沉积到固溶体或者固

态化合物 (M^1X) 的表面上。例如, 这可以通过改变施加到槽上的电压或电流, 或者往熔体中进一步加入一种可以按需要电解的盐来实现。在这个实施方案中, 与活性金属溶解在熔体中的实施方案的方式相同, 为实现活性金属方法, 在活性金属和固溶体或者化合物之间不需要另外的电连接。然而, 对于特定的材料组合, 该方法的产物会有被活性金属污染的危险。

如上所述, 将活性金属的生成从固溶体或者化合物上物理隔离的一个好处就是可以减少产物的污染。

在本发明的所有方面, 各种有利的特征如下:

用于本发明方法的起始材料是一种固态金属化合物, 比如氧化物, 有利的, 这是容易获得的。

有利的, M^1X 可以是 M^1 基体或者一种不同的金属或者其它材料的基体上的表面涂层。

在一个进一步优选的实施方案中, 非金属或者阴离子物种 (X) 是 O, S, N, CO_3 , SO_4 , PO_4 , NO_2 或者 NO_3 中的任意一种或多种。非金属物种还可以包括 C。

原则上, 利用本发明方法, 也能发生包括其它准金属, 比如磷, 砷, 锑等的还原和溶解的其它反应。

仍是在一个进一步优选的实施方案中, M^1 可以包括任意的金属物种素或者合金。具体优选的, M^1 包括 Ti, Si, Ge, Zr, Hf, Sm, U, Pu, Al, Mg, Nd, Mo, Cr, Nb 或其任意合金中的任何一种。

还可以存在另一种金属 (M^N) 或者固溶体或化合物 ($M^N X$), 此时本发明方法的产物可以是金属物种素 M^1 和 M^N 的合金。在一个优选的实施方案中, 例如, 对以金属形式包括 M^1 和 M^N 的一种粉体混和物或者固溶体进行处理, 固溶体或几种化合物将生成一种 M^1 和 M^N 的合金或者一种金属间化合物。

为了得到具有低熔点的熔融盐 $M^2 Y$, 可以采用盐的混和物, 例如共晶混和物。

在优选的实施方案中, 用本发明要么从金属中提出溶解的氧, 例如去除 α 形, 要么从金属氧化物中去除氧。如果采用的是氧化物或者其它化合物的混和物, 或者其它的包括两种或多种金属物种的混和物, 还原工艺会导致生成合金。

本发明还可以用来从其它金属或者半金属, 例如锗, 硅, 铪和锆中去除溶解氧或者上面提到的其它的溶解元素, 比如磷, 氮和碳。有利的, 本发明还可以用来分解像钛, 铀, 镁, 铝, 锆, 铪, 铌, 钼, 钇和其它铜系元素, 钍, 钷和其它稀土元素的氧化物或其它的化合物。当还原的是氧化物或者化合物的混和物时, 有利的, 可以生成还原金属的合金。

$M^2 Y$ 可以是任意适宜的金属盐或者盐的混和物, 例如 M^2 可以是 Ca, Ba, Li, Cs, Mg 或者 Sr 中的一种或多种, Y 可以是 Cl 或者 F 中的一种或多种。

有利的, 进行本发明方法可以比现在更常用的还原和提纯方法更直接, 更廉价。

用于使用本发明处理的材料在制造过程中或者之后, 可以是单晶

体或者片状，板状，线状，管状等的通常所知的半成品或者轧制品。或者可供选择的，在使用之前，之中或之后，是例如通过锻造，机加工，焊接或者这些方法的结合而由轧制品人工制品的形式。这种材料也可以是某种制造过程的切削屑，金属屑，磨屑或者其它的副产物的形式。可供选择的，这种材料，比如一种金属氧化物或者其它化合物，可以在处理之前应用到一种金属衬底上，例如，可以将 TiO_2 应用到钢上，随后还原成为金属钛。

在一个优选的实施方案中，处理的材料可以制成粉体，颗粒，多孔块体或者颗粒的形式。特别有利的，这种材料可由粉状提供，通过粉体加工技术比如流延和烧结制备成颗粒，多孔块体或者颗粒。

这种待处理的材料至少可以表现出一些初始金属电导。如果不能，那么要将其与一种导体相接触，这使得在电脱氧的过程中可以施加阴极电势，在活性金属方法中要包括一个到活性金属 M^3 上的外加连接，或者熔体自身，如果熔体允许电导。

具体实施方案和发明的最佳模式

现在，参照附图用实施例描述本发明的具体实施方案，其中：

图 1 所示是依据本发明的第一个实施方案在电脱氧过程中的装置；

图 2 所示是在活性金属处理中的图 1 中的装置；

图 3 所示是依据本发明的第二个实施方案在活性金属处理中的装置；

图 4 所示是依据本发明的第三个实施方案在电脱氧过程中的装置；

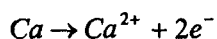
图 5 所示是在活性金属处理中的图 4 中的装置。

图 1 所示，在槽 2 中含有氯化钙熔体 4。二氧化钛样品 6 和一个惰性阳极 12 浸渍在熔体中。通过外电路 14 在样品 6 和阳极之间施加大约 2.5-3.3 V 的电压，样品 6 作为阴极。二氧化钛是电绝缘体，使其与一种惰性导体相接以实现电脱氧。这可以通过各种方法实现，比如流延，以及可选的烧结，将二氧化钛粉体制成一种围绕在导体芯周围的固态的但多孔的样品，或者将二氧化钛颗粒包在一种惰性的导电筒中。这些技术在现有技术中是熟知的，包括 PCT/GB99/01781。

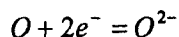
如上所述，当电脱氧变慢时，由于氧含量下降，认为由电脱氧电势驱动的通过熔体的电传导增加，结果工艺效率下降。在一个预定点，例如在一个预定电流下或者一个在阳极上的氧演化的预定速率下，将电脱氧电势去除，将装置变换到如图 2 中所示的结构。

图 2 所示，在槽 2 中含有氯化钙熔体 4。在熔体中浸渍着样品 6 和一种钙源 8 (活性金属)，此时，样品是含有溶解氧的钛。已经发现，对于处理二氧化钛，钙是有效的，但对于处理其它的材料，其它的活性金属也是有效的。将样品 6 通过一个外电路 10 与钙 8 相连接。在图 2 中，已经从熔体中去除了惰性阳极 12。可供选择的，也可以将其保留，但由于在其上没有施加电压，因而不参加接下来的反应。

钙依据如下反应离子化：



在此反应中，释放的电子在外电路中转移到氧化钛上。在钛表面，发生如下反应：



氧离子通过熔体扩散到钙源上，那里，钙离子与氧反应生成 CaO 。最初， CaO 能够溶解在熔体中，但当超过了它的溶解度（在氯化钙中大约 20 mole%）时就会沉淀出来。

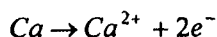
在这种方法中，没有施加外加电压，因此没有额外电流，而仅仅是直接与氧反应相关的电流。所以，有利的，与继续用电脱氧来在钛样品中得到相对较低水平的氧相比，能量和电流效率高。

图 3 所示的是第二种实施方案。这是第一种实施方案中的活性金属方法的一种变体，其中在熔体中的样品和钙源之间没有外加电路。只要熔融盐具有足够的电传导，允许阳极释放的电子转移到阴极上并因此使反应进行，这种变体就可以使用。

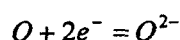
在如图 4 所示的第三种实施方案中，将二氧化钛或者含有溶解氧的钛的样品 20，电极 22 和惰性阳极 24 浸渍在氯化钙熔体 26 中。在样品和阳极之间通过电脱氧电压 28 连接，样品是阴极。如在图 1 的实施方案中那样，该方法将氧从样品中去除，在阳极上演化成氧气。

正如在第一种实施方案中那样，在一个预定点，将电脱氧电压去除，如图 5 所示。然后向熔体中加入氧化钙，氧化钙溶解在熔体中。然后分两步进行活性金属技术，第一步，在作为阴极的电极 22 和阳极 24 之间通过电压 32 连接。该电压使氧化钙电解，在电极上生成固态的钙，在阳极上生成氧。

第二步，停止氧化钙的电解，将沉积的钙与样品电连接。钙按下离子化：



电子通过盐或者外部导线 34（如图 5 中所示，但如果盐具有足够的电导时就不需要）转移到样品上，并使样品中的氧离子化：



正如在第一种和第二种实施方案中那样，样品中的氧在在电极 22 上与活性金属钙结合之前就溶解在熔体中。这样，样品被还原，或者提纯到了具有减小的氧含量的钛金属。

在反应中，形成了氧化钙，由于氧化钙在氯化钙中具有较大的溶解度，因此不会沉淀。当所有的钙消耗掉之后，可以通过重复电解溶解电解液中的氧化钙的步骤来再生，钙沉积在电极上，氧在阳极上生成。然后，就可以进一步去除样品中的氧。

尽管在该第三种实施方案中的这种活性金属方法按第一步和第二步进行了描述，但这些步骤可以同时进行。只要钙金属存在，并与样品通过熔体或者外电路电连接，就能将氧从样品中去除，并与钙反应。

在一个进一步的变体中，在该方法的第一步，电解生成活性金属的材料不需要与第二步中的反应产物相同，尽管如果它们是相同的化合物是有利的，因为这样就可以按如上所述通过重复第一步来对其进行再生。

在第三种实施方案的一个变体，第四种实施方案中，活性金属与

从样品中去除的非金属物种之间的反应产物可以是不溶解在熔体中的。其会从熔体中沉淀出来。

这些具体的实施方案描述了二氧化钛的还原和提纯。相同的方法可以应用到如上所述的非常广泛的金属和半金属化合物以及固溶体的范围。另外，如果用一种金属或者半金属的氧化物或化合物的混和物，或者一种这些材料与另一种金属的混和物作样品，那么作为这些实施方案的方法的产物，可以制得这些金属和/或半金属的一种合金或者化合物。例如，用氧化钛和氧化铌的粉体混和物流延成样品，可以直接制得一种钛和铌的合金。

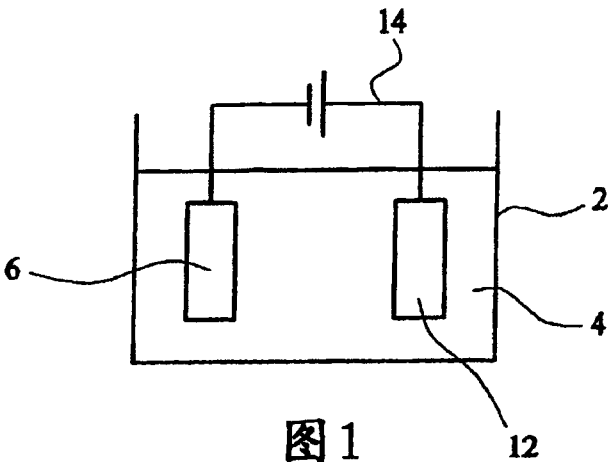


图 1

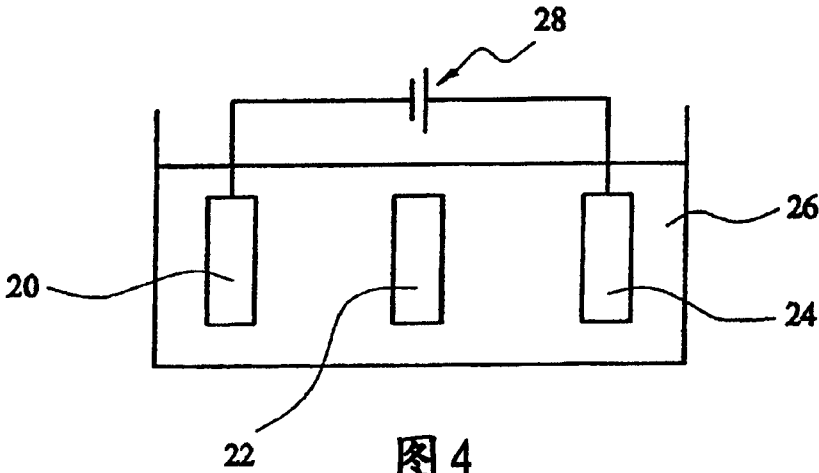


图 4

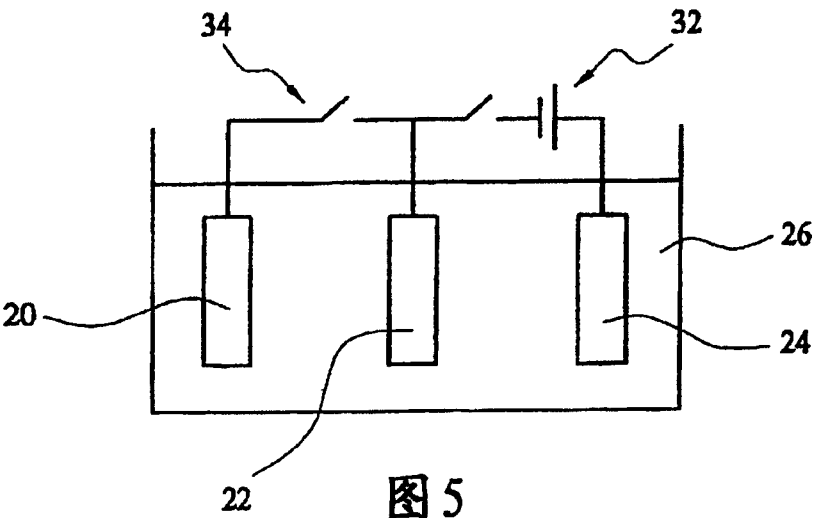


图 5

