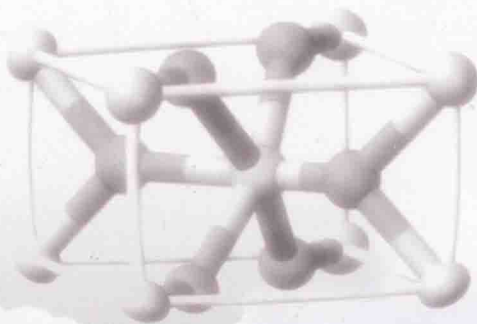



钛及钛合金

TAI JI TAI HE JIN

雷霆 编著



 冶金工业出版社
www.cnmp.com.cn

钛及钛合金

雷霆 编著



北京
冶金工业出版社

2018

内 容 提 要

本书共 18 章, 较系统地介绍了钛及钛合金的主要性质, 国内外钛工业的发展状况, 钛资源及钛矿的采选, 富钛料的生产及高品质钛渣的制备, 钛生产及成型工艺技术, 商业纯钛 (CP 钛)、 $(\alpha+\beta)$ 钛合金、高温钛合金、 β 钛合金以及钛基金属间化合物和钛基体复合材料的不同生产工艺、加工微结构和性质之间的相互关系, 氢化钛及合金粉的制备, 钛眼镜型材和加工工艺, 生物医用钛及钛合金的粉末冶金制备工艺、钛的特殊性质和其他应用。

本书可供从事钛冶金及钛材加工的科研单位、生产企业的工程技术人员阅读, 也可供大专院校相关专业的教师和学生参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

钛及钛合金/雷霆编著. —北京: 冶金工业出版社, 2018. 4

ISBN 978-7-5024-7747-9

I. ①钛… II. ①雷… III. ①钛合金 IV. ①TG146. 23

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 080384 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjcbbs@cnmp.com.cn

责任编辑 杨盈园 美术编辑 杨帆 版式设计 孙跃红

责任校对 王永欣 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-7747-9

冶金工业出版社出版发行; 各地新华书店经销; 三河市双峰印刷装订有限公司印刷

2018 年 4 月第 1 版, 2018 年 4 月第 1 次印刷

787mm×1092mm 1/16; 58 印张; 1412 千字; 912 页

164.00 元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金书店 地址 北京市东四西大街 46 号(100010) 电话 (010)65289081(兼传真)

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs.tmall.com

(本书如有印装质量问题, 本社营销中心负责退换)

前 言

钛在地壳中的含量为 0.63%，居地球各种元素含量的第九位，按金属元素计为第七位，而按金属结构材料计，则仅次于铝、铁、镁而居第四位。

高强度、低密度和优异的抗腐蚀性能是钛的主要特性。钛及钛合金的比强度、比刚度高，抗腐蚀性能、接合性能、高温力学性能、抗疲劳和蠕变性能都很好，具有优良的综合性能，是一种新型的、很有发展潜力和应用前景的结构材料。目前，钛及其合金主要用于航天、航空、军事、化工、石油、冶金、电力、日用品等工业生产中，被誉为现代金属。

我国是钛资源大国，储量居世界首位。2006 年，我国海绵钛和钛材的年产量均双双超过万吨，进入了世界产钛大国的行列，并且形成了持续发展的态势，目前，钛材在航空、航天、航海、大飞机制造等方面的应用增长较快。

作者及团队承担了多项国家及省部级在钛方面的重点研发课题，并与国外大学开展了良好的国际合作。本书正是在完成多项课题及收集国内外大量资料基础上编著而成的，期望该书能对我国钛工业的发展有所裨益。

本书写作时间较长，资料及相关数据也不断进行更新。书中引用了团队部分研发报告和团队中硕士、博士研究生部分毕业论文。在此，对团队核心成员周林正高级工程师、马翔正高级工程师、余宇楠教授、张汉平正高级工程师、李永佳博士、刘婕高级工程师、邹艳梅副教授、周娴工程师以及韩丰霞博士、李红梅博士、黄世弘博士、杨艳华博士、张报清硕士、宋涛硕士、宫伟硕士、汤优优硕士、丁临东硕士、赵长青硕士、陈林硕士等深表谢意！同时也对其他团队成员和各位同仁对本书出版给予的帮助表示深深的感谢！

由于学识水平有限，书中疏漏和不妥之处，恳请广大读者不吝赐教。

作 者

2017 年国庆节于昆明

目 录

1 概论	1
1.1 钛发展简史	1
1.2 钛和钛合金制品的应用领域	2
1.3 钛和钛合金及钛材制品分类	4
参考文献	8
2 钛和钛合金的主要性质	10
2.1 物理性质	10
2.2 化学性质	11
2.3 晶体结构	13
2.4 弹性特征	14
2.5 形变模式	15
2.5.1 滑移模式	16
2.5.2 孪晶形变	17
2.6 相图	19
2.7 相变	23
2.7.1 马氏体相变	23
2.7.2 形核与扩散生长	25
2.8 硬化机理	27
2.8.1 α 相硬化	27
2.8.2 β 相硬化	28
2.9 一些基本的物理化学性能	32
2.9.1 扩散性	33
2.9.2 腐蚀行为	35
2.9.3 氧化性	38
参考文献	39
3 我国钛工业发展状况	42
3.1 海绵钛	42
3.1.1 我国海绵钛进出口情况分析	45
3.1.2 我国海绵钛需求情况分析	45
3.1.3 我国海绵钛生产的主要特征及在全球中的地位	46

3.2 钛锭	47
3.2.1 我国钛锭的主要生产企业	49
3.2.2 我国钛锭的进出口及需求	50
3.3 钛合金	51
3.3.1 高温钛合金	51
3.3.2 高强钛合金	52
3.3.3 船用钛合金	53
3.3.4 阻燃钛合金	54
3.3.5 低成本钛合金	55
3.3.6 低温钛合金	55
3.3.7 医用钛合金	56
3.4 钛加工材	58
3.4.1 我国钛加工材生产企业情况及进出口分析	61
3.4.2 我国钛加工材需求情况分析	62
3.4.3 我国钛加工材生产的主要特征及在全球中的地位	65
3.5 钛装备	66
3.6 钛加工材在各行业的应用	68
3.6.1 化工行业应用情况	69
3.6.2 PTA 行业应用情况	74
3.6.3 无机盐行业应用情况	77
3.6.4 航空航天领域应用情况	78
3.6.5 体育休闲领域应用情况	83
3.6.6 医疗领域应用情况	84
3.6.7 冶金领域应用情况	85
3.6.8 电力领域应用情况	86
3.6.9 船舶领域应用情况	93
3.6.10 汽车行业应用情况	100
3.7 国内主要生产企业	103
3.7.1 遵义钛业股份有限公司	103
3.7.2 宝钛集团有限公司	105
3.7.3 湖南湘投金天科技集团有限责任公司	110
3.7.4 西部超导材料科技有限公司	113
3.7.5 西部材料股份有限公司	117
参考文献	118
4 国外钛工业发展状况	119
4.1 世界钛工业的发展	119
4.2 海绵钛	125
4.2.1 全球海绵钛的产量	125

4.2.2 全球海绵钛贸易情况	126
4.3 国外海绵钛生产企业概况	127
4.3.1 美国的海绵钛生产企业	127
4.3.2 日本的海绵钛生产企业	128
4.3.3 独联体海绵钛生产企业	131
4.4 国外钛锭的产能、产量和贸易	135
4.4.1 国外钛锭的产能和产量	135
4.4.2 国外钛锭的贸易	136
4.5 国外钛材的产能、产量和贸易	136
4.5.1 国外钛材的产能和产量	136
4.5.2 国外钛材的贸易	137
4.6 国外钛材的应用领域	138
4.6.1 钛材在国外各个领域的应用	138
4.6.2 美国钛材在各领域的应用	139
4.6.3 日本钛材在各领域的应用	139
4.6.4 俄罗斯钛材在各领域的应用	140
4.6.5 各地区国家钛材应用领域的差异	140
4.7 各国在世界钛行业中的地位及影响	141
4.7.1 各国地位综述	141
4.7.2 各国主要海绵钛和钛材生产企业概述	141
4.8 世界钛行业发展分析	146
4.8.1 全球6次大的波动情况分析	146
4.8.2 全球钛材企业的上、下游合作情况	147
参考文献	147
5 钛资源及钛矿的采选	149
5.1 钛矿类型	149
5.2 国外钛资源	151
5.3 国外钛矿的生产状况	152
5.4 我国钛资源	154
5.5 我国钛矿的生产状况	155
5.6 钛矿的开采和选矿	156
5.6.1 钛矿的开采及应用	156
5.6.2 钛铁矿及相关矿物的物理性质	157
5.6.3 矿物的选矿方法	158
5.6.4 钛矿的选矿	160
5.7 【例1】提高钛粗精矿品位的研究	163
5.7.1 试验研究方法及技术路线	163
5.7.2 试验的主要设备	164

5.7.3	原矿工艺矿物学研究	164
5.7.4	主要矿物的选矿工艺特征	166
5.7.5	粗精矿工艺矿物学研究	173
5.7.6	选矿试验研究	176
5.7.7	验证试验	197
5.7.8	主要结论	199
5.8	【例2】钛选厂的流程考察及改进研究	200
5.8.1	试验研究方法	200
5.8.2	钛选厂流程考察	201
5.8.3	验证试验及现场改造	216
5.8.4	选钛工艺试验研究	222
5.9	钛选厂尾矿的综合回收利用研究	235
5.9.1	试验研究方法及矿样工艺矿物学分析	235
5.9.2	选矿试验研究	239
	参考文献	263
6	富钛料的生产	269
6.1	富钛料概述	269
6.2	还原锈蚀法生产人造金红石	270
6.3	稀硫酸浸出法生产人造金红石	270
6.4	稀盐酸浸出法生产人造金红石	271
6.5	选择氯化法生产人造金红石	272
6.6	电炉熔炼法生产钛渣	272
6.6.1	国外钛渣生产状况	273
6.6.2	国内钛渣生产状况	276
6.7	钛精矿直接制取富钛料工艺研究	277
6.7.1	研究内容	277
6.7.2	试验原理	277
6.7.3	试验材料及方法	285
6.7.4	试验结果及讨论	291
6.7.5	小结	303
6.8	大型密闭直流电弧炉冶炼钛渣研究	304
6.8.1	直流电弧炉概述	304
6.8.2	钛渣冶炼工艺流程概述	306
6.8.3	DC炉的结构	308
6.8.4	DC炉还原冶炼原理分析	309
6.8.5	DC炉冶炼钛渣半工业试验	315
6.8.6	DC炉工业试生产	320
6.8.7	DC炉烟气处理系统分析及利用	345

6.8.8	DC 炉熔炼酸溶渣工艺控制	360
6.8.9	小结	370
6.9	大型密闭直流电弧炉冶炼钛渣烟尘回收利用研究	371
6.9.1	钛渣烟尘	371
6.9.2	钛渣烟尘的酸浸试验	373
6.9.3	钠化焙烧-浸出-煅烧制取富钛料试验研究	378
6.10	电炉钛渣制备富钛料研究	386
6.10.1	电炉钛渣制备富钛料的研究现状	386
6.10.2	电炉钛渣的相组成和形成机理研究	388
6.10.3	电炉钛渣常压酸浸试验研究	390
6.10.4	试验结果与讨论	391
6.10.5	电炉钛渣高压酸浸试验研究	394
6.10.6	电炉钛渣高压碱浸酸浸试验研究	399
6.10.7	小结	414
	参考文献	415
7	高品质钛渣 (UGS) 的制备	426
7.1	绪论	426
7.2	UGS 渣的研究现状	426
7.3	UGS 钛渣生产工艺机理研究的研究内容及难点	427
7.3.1	主要研究内容	427
7.3.2	技术难点	428
7.4	技术指标及工艺路线	428
7.4.1	技术指标	428
7.4.2	工艺路线	428
7.5	钛渣焙烧-酸浸工艺研究	429
7.5.1	钛渣性质	429
7.5.2	钛渣焙烧试验参数的影响	430
7.5.3	钛渣酸浸试验条件的影响	432
7.5.4	过程机理研究	433
7.5.5	钛渣品位	436
7.5.6	小结	438
7.6	钛渣焙烧-酸浸过程的热力学	438
7.6.1	热力学机理	438
7.6.2	钛渣焙烧热力学	441
7.6.3	不同碱渣比对钛渣改性效果的影响	442
7.7	钛渣焙烧-酸浸过程中的动力学	446
7.7.1	动力学机理	446
7.7.2	焙烧动力学	449

7.7.3	动力学计算	450
7.7.4	试验验证	453
7.8	酸浸动力学	454
7.8.1	不同酸浸温度对酸浸效果的影响	454
7.8.2	不同酸浓度对酸浸效果的影响	454
7.8.3	不同搅拌速度对酸浸效果的影响	455
7.8.4	酸浸动力学计算	456
7.8.5	试验验证	457
7.8.6	小结	459
7.9	制粒工艺及机理研究	459
7.9.1	制粒机理	459
7.9.2	制粒工艺	460
7.9.3	制粒评价体系	462
7.10	技术总结	462
	参考文献	463
8	钛生产及成型工艺技术	465
8.1	海绵钛生产	465
8.2	熔炼	469
8.2.1	真空电弧重熔 (VAR)	470
8.2.2	冷床熔炼 (CHM)	473
8.2.3	与熔炼相关的缺陷	476
8.3	主要工艺	479
8.4	部件成型	484
8.4.1	锻造	484
8.4.2	环形轧制	486
8.4.3	金属切削 (机加工)	489
8.5	近净成型工艺	490
8.5.1	铸造	490
8.5.2	粉末冶金	493
8.5.3	激光成型	496
8.5.4	传统片材的成型	498
8.5.5	超塑成型和扩散黏结	499
8.6	常规连接方法	503
8.6.1	熔焊	503
8.6.2	摩擦焊	508
8.7	表面处理	511
8.7.1	喷射硬化	511
8.7.2	激光冲击工艺	514

8.7.3 化学铣削 (蚀刻)	516
8.7.4 电化学加工	517
8.8 检测方法	518
8.8.1 超声波检测	519
8.8.2 射线检测	522
8.8.3 表面侵蚀检测	522
8.8.4 涡流探伤	523
8.8.5 染色探伤	524
8.8.6 表面复型法	525
8.9 表征方法	526
8.9.1 光学显微镜	526
8.9.2 电子显微镜	528
8.9.3 X 射线衍射	534
8.9.4 机械测试	535
8.10 一些新的进展	536
8.10.1 钛的新生产方法	536
8.10.2 摩擦搅拌处理	538
8.10.3 低塑性抛光	540
8.10.4 聚焦离子束仪的应用	543
8.10.5 用于结构/性能相关性的神经网络	547
参考文献	551
9 工业纯钛 (CP 钛) 和 α 合金	555
9.1 加工和微观结构	556
9.1.1 材料加工	556
9.1.2 零件加工工艺	560
9.2 微观结构及组成和性质	561
9.3 性质和应用	570
参考文献	573
10 ($\alpha+\beta$) 合金	575
10.1 加工工艺和微结构	575
10.1.1 完全片状微结构	575
10.1.2 双相微结构	578
10.1.3 完全等轴微结构	581
10.2 微结构和力学性能	585
10.2.1 完全片状微结构	586
10.2.2 双相微结构	592
10.2.3 全等轴微结构	597

10.2.4	时效和氧含量的影响	601
10.2.5	β 相中次生 α 相的作用	604
10.2.6	晶体织构的作用	606
10.3	性质和应用	609
	参考文献	614
11	高温钛合金	617
11.1	加工工艺和微结构	618
11.2	微结构和力学性能	619
11.3	性质和应用	624
11.4	新的进展	626
11.4.1	静态疲劳强度	626
11.4.2	Ni杂质对蠕变强度的影响	632
	参考文献	634
12	β钛合金	636
12.1	加工工艺和微结构	636
12.1.1	β 退火微结构	636
12.1.2	β 加工工艺微结构	640
12.1.3	完全转变加工工艺微结构	642
12.1.4	双相微结构	644
12.2	微结构和力学性能	647
12.2.1	加工工艺路线的影响	648
12.2.2	时效硬化影响	657
12.2.3	β 晶粒尺寸影响	660
12.3	性能和应用	662
12.4	一些新的进展	667
12.4.1	屈服应力对Ti-6246性能的影响	667
12.4.2	Ti-5553性能的优化	671
12.4.3	β 21S中 α 析出物分布	672
	参考文献	675
13	钛基金属间化合物	678
13.1	合金化和微结构	678
13.2	微结构和性能	687
13.2.1	α_2 合金和斜方晶系合金	687
13.2.2	γ 合金	692
13.3	应用	693
13.4	γ 合金LPT叶片	696

参考文献	700
14 钛基复合物	703
14.1 加工工艺	703
14.2 性质	707
14.2.1 拉伸性能	707
14.2.2 疲劳性能	708
14.2.3 蠕变性能	710
14.3 应用	711
参考文献	714
15 氢化钛及合金粉的制备	716
15.1 概述	716
15.1.1 技术原理及创新点	716
15.1.2 创新点分析	719
15.2 与国内外相关技术比较	719
15.3 技术分析	721
15.3.1 技术目标	721
15.3.2 技术目标实现情况	721
15.3.3 试验方案确定	721
15.4 氢化工艺研究	722
15.4.1 钛吸氢机理研究	722
15.4.2 氢化工艺研究	724
15.4.3 球磨工艺研究	727
15.4.4 破碎分级工艺研究	729
15.4.5 脱氢工艺研究	732
15.5 生产线的建设	738
15.5.1 主要建设内容	738
15.5.2 安全防爆措施	739
15.5.3 生产线主要设备	740
15.5.4 生产线运行效果	740
15.5.5 高品质氢化钛及钛粉制备	742
15.6 氢化合金粉末制备研究	745
15.6.1 氢化铌及氢化锆制备工艺研究	745
15.6.2 Ti-13Nb-13Zr 氢化合金粉的研究	747
15.6.3 铝合金添加剂的制备	750
参考文献	753

16 钛眼镜型材和加工工艺	754
16.1 概述	754
16.2 生产工艺流程确定	754
16.3 钛眼镜型材加工工艺	754
16.3.1 试验主要设备	754
16.3.2 原料选择	756
16.3.3 辊拉模及压力模的设计和制作	756
16.3.4 润滑剂的选择	758
16.3.5 清洗、碱洗、酸洗工艺条件确定	759
16.3.6 热处理工艺条件确定	760
16.3.7 焊接工艺确定	761
16.3.8 产品的表面处理	762
16.3.9 产品的校直	763
16.3.10 各工序型材质量检验	763
16.4 试验结果和讨论	764
16.4.1 钛槽形丝产品	764
16.4.2 α 型钛铰链产品	765
16.4.3 电焊丝产品	765
16.4.4 主要工序讨论	766
16.4.5 小结	772
16.5 β 钛合金眼镜型材研制	772
16.5.1 新型 β 钛合金的成分设计和制备工艺条件	772
16.5.2 β 钛合金的金相组织	777
16.5.3 β 钛合金断口分析	778
16.6 β 钛合金眼镜型材加工工艺	778
参考文献	780
17 生物医用钛及钛合金的粉末冶金制备工艺	783
17.1 绪言	783
17.1.1 生物医用金属材料	783
17.1.2 生物医用钛及钛合金	786
17.2 钛及钛合金的传统粉末冶金制备方法	792
17.3 钛及钛合金的新型粉末冶金制备方法	793
17.4 国内外采用粉末冶金工艺制备钛及钛合金的研究状况	794
17.4.1 国内研究进展	794
17.4.2 国外研究进展	795
17.5 试验方法及基本工艺	797
17.5.1 试验原料、仪器及设备	797

17.5.2	试验方案	801
17.5.3	样品特性测量与表征	801
17.6	烧结过程中氢化物脱氢热力学和动力学分析	803
17.6.1	引言	803
17.6.2	氢化物脱氢的热力学	804
17.6.3	氢化钛压坯脱氢动力学分析	809
17.6.4	小结	814
17.7	氢化钛烧结脱氢规律研究	815
17.7.1	引言	815
17.7.2	Ti-H 体系	815
17.7.3	TiH ₂ 脱氢规律研究	817
17.7.4	TiH ₂ 烧结脱氢工艺的选择	824
17.7.5	小结	824
17.8	氢化钛烧结制备纯钛及 Ti-6Al-4V 合金研究	825
17.8.1	引言	825
17.8.2	试验过程	825
17.8.3	TiH ₂ 烧结制备纯钛工艺影响因素研究	827
17.8.4	纯钛烧结样的性能测试分析	837
17.8.5	氢化钛烧结制备 Ti-6Al-4V 合金研究	841
17.8.6	纯钛及 Ti-6Al-4V 合金烧结样压力加工	848
17.8.7	小结	851
17.9	粉末冶金法制备 Ti-13Nb-13Zr 合金的研究	853
17.9.1	引言	853
17.9.2	合金配制及粉末混合	854
17.9.3	冷等静压成型	854
17.9.4	脱氢-烧结工艺选择	856
17.9.5	Ti-13Nb-13Zr 合金烧结工艺研究	859
17.9.6	近净成型生物医用人体骨骼的研制	872
17.9.7	Ti-13Nb-13Zr 合金烧结样品相分析	873
17.9.8	Ti-13Nb-13Zr 合金烧结组织和性能	875
17.9.9	小结	879
	参考文献	881
18	钛的特殊性质和其他一些应用	887
18.1	超导性	887
18.2	阻燃性	890
18.2.1	钛燃烧现象学	891
18.2.2	降低燃烧危险的合金选择	892
18.3	储氢	893

18.4 形状记忆效应	894
18.4.1 形状记忆效应现象	894
18.4.2 形状记忆合金的应用	897
18.5 汽车上的应用	898
18.6 与体育相关的应用	899
18.7 外观上相关应用	901
18.8 钛的一些新进展	903
18.8.1 生物医学材料	903
18.8.2 外观上应用的相关问题	905
参考文献	907
附录	909
附录 A 相关元素相对原子质量一览表	909
附录 B 相关化合物相对分子质量一览表	909
附录 C 相关物质的焓	910

1 概 论

1.1 钛发展简史

钛一直被认为是一种稀有金属，但它在地球中的含量并不稀有，它约占地壳质量的0.63%。地壳中的元素按丰度排列，钛占第十位，仅次于氧、硅、铝、铁、钙、钠、钾、镁和氢，比铜、锌、锡等普通有色金属要丰富得多，而且在岩石、砂粒、土壤、矿物、煤炭和许多动植物中都含有钛。

钛的最重要矿物是金红石 (TiO_2) 和钛铁矿 (FeTiO_3)。

钛的主要工业制品有：金属钛及钛合金、二氧化钛颜料（俗称钛白粉）。

1791年，英国传教士兼业余矿冶学家威廉·规格勒 (Gregor) 牧师首先提出猜测：一种新的未知元素可能存在于他所居住的村庄附近康沃尔郡 (Cornwal) (英国) 的黑色磁铁砂 (钛铁矿) 中，经过一系列的试验，测到其中含量为59%，但在当时并未发现的金属元素。规格勒以所居住的区域，将其命名为 Menacearlite，所以，钛矿又称为 Menacearlite 矿。1795年，德国化学家马丁·克拉普斯 (M. H. Klaproth) 分析了来自匈牙利的金红石并且鉴别出一种与规格勒报道一致的未知元素的氧化物。马丁·克拉普斯以希腊神话中宙斯王的第一个儿子 Ti-tans 之名，将其所发现的金属命名为 Titanic Earth。这两处所发现的金属，后来被证明属于同一种元素，学术界仍以 Titanium 命名，但将发现者之名归于规格勒，以尊重其贡献。该矿砂以俄罗斯境内的 Ilmen 山区为主要蕴藏地，因此将含有钛金属的矿物泛称为 Ilmenite。

钛金属元素虽然早在18世纪就被发现，但由于钛的化学活性强，难以提取，当时并没有引起人们的重视。直到20世纪初期，钛金属的潜力及钛氧化物的利用才逐渐被发掘出来。

为了从钛矿中分离出金属钛，人们用四氯化钛 (TiCl_4) 作为一个中间步骤做了许多尝试。由于钛与氧和氮反应强烈，实践证明，很难生产出这种具有延展性的高纯钛。早期的实践表明，用 Na 或 Mg 还原四氯化钛 (TiCl_4) 可产出小批量的脆性金属钛。

1910年，美国科学家亨特 (M. A. Hunter) 首次用“钠法”提取出了可锻的纯钛。

1940年，卢森堡科学家克劳尔 (W. J. Kroll) 又用“镁法”还原 TiCl_4 提取了纯钛。该工艺是用镁在惰性气氛中还原 TiCl_4 生产钛，得到的钛因多孔且具有海绵外观而被称为“海绵钛”。“镁法”较“钠法”安全，还原物海绵钛更适于后续熔炼。美国首先用此法开始了工业规模的生产，随后，英国、日本、前苏联和中国也相继进入工业化生产。Kroll 法至今仍是主导钛的生产工艺。

值得注意的是，在研究金属钛的开发之前， TiCl_4 的工业生产已经存在了，这是因为 TiCl_4 是生产涂料用的高纯二氧化钛的原料。时至今日，仍然只有5%的 TiCl_4 用于生产金