

# 多级深度还原法制备 Ti6Al4V 合金粉体

闫基森<sup>1,2</sup>, 豆志河<sup>1,2</sup>, 张延安<sup>1,2</sup>, 牛丽萍<sup>1,2</sup>

(1. 东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

(2. 东北大学 多金属共生矿生态化冶金教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

**摘要:** 依据变价金属 Ti 和 V 的氧化物在还原过程中逐级还原的特性, 提出使用金属氧化物(TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)作为原料的多级深度还原法制备 Ti6Al4V 合金粉体的新思路。首先计算了 TiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Mg-Ca 体系的吉布斯自由能变, 结果表明先进行镁热自蔓延反应, 后进行钙热深度还原反应制备 Ti6Al4V 合金粉体在热力学上具备可行性。然后通过实验进行了验证。镁热自蔓延反应产物酸浸后除去 MgO 可得到氧含量为 15.92% 的多孔 Ti-Al-V-O 先驱体。配入金属 Ca 后进行深度脱氧可得到低氧的 Ti6Al4V 合金粉体(Al: 6.2%, V: 3.64%, O: 0.24%, Mg: 0.01%, Ca 含量<0.01%, 质量分数)。

**关键词:** 多级深度还原; 酸洗; 自蔓延反应; Ti6Al4V 合金粉体

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)08-2973-06

钛合金具有耐腐蚀性好、比强度高、耐热性好以及生物相容性好等优异特性, 广泛应用于航空航天<sup>[1]</sup>、海洋工程<sup>[2,3]</sup>、医疗行业<sup>[4,5]</sup>、核工业以及化工和能源等领域<sup>[6]</sup>。Ti6Al4V 合金作为第一款实用型钛合金, 已经问世了半个多世纪。目前世界上已经研制出了上百种钛合金, 例如 Ti-5Al-2.5Sn、Ti-32Mo、Ti-2Al-2.5Zr 等, 但应用最广泛的仍为 Ti-6Al-4V 合金, 该合金的使用量占全部钛合金的 75% 以上, 其他许多钛合金可以看作是 Ti6Al4V 合金的改型。

钛合金粉体的制备方法有雾化法、机械合金法、熔盐电解法、氢化脱氢法、金属还原法和非金属还原法等<sup>[7]</sup>。雾化法是在惰性气体(EIGA)、等离子(PA)、超声波(UA)或者离心力(CA)的作用下将熔融的钛或者钛合金变为粉体, 惰性气体雾化法得到的粉体球形度较差且行星颗粒较多<sup>[8]</sup>; 等离子雾化法可得到粒度分布窄、行星颗粒少的粉体但生产成本较高<sup>[9]</sup>; 超声波雾化法生产成本较低, 在生产铝、镍基合金等合金粉体方面已经达到工业级规模, 但对于高熔点的钛以及钛合金仍在实验阶段<sup>[10]</sup>。机械合金法(MA)是依靠钛粉体以及其他合金元素粉体与料球之间的激烈摩擦碰撞从而实现合金化的目的, 往往需要进行长达数十小时的球磨<sup>[11]</sup>。熔盐电解法(FFC)是目前最有希望大规模生产钛以及钛合金的一种方法。熔盐电解法最初是由剑桥大学的 Fray 等人研发出来的, 使用石墨作为阳极 TiO<sub>2</sub> 作为阴极, 使用熔融 CaCl<sub>2</sub> 作为电解质得到纯钛

粉<sup>[12,13]</sup>, 杜继红等人利用此方法成功制备出 TiV 合金<sup>[14]</sup>。为了解决 FFC 法中电流效率低和电解电流不稳定的问题, Ono 等人提出了“OS”法<sup>[15]</sup>, Park 等人将电子中介反应与熔盐电解结合起来提出了 EMR/MSE 法<sup>[16]</sup>, H. M. Zhu 等人提出了 USTB 法等等<sup>[17]</sup>。然而电流效率低, 熔盐难以循环利用以及产物夹盐问题依然得不到很好的解决。氢化脱氢法(HDH)是利用钛吸氢后产生氢脆的特性将氢化钛破碎, 然后在真空室中进行脱氢, 但往往会出现最终产物中氢元素含量升高的问题(例如 C. R. F. Azevedo, D. Rodrigues 等人使用氢含量 84 μL/L 的 Ti-6Al-4V 原料进行氢化脱氢后氢含量变为 270 μL/L)<sup>[18]</sup>。金属还原法(MRC)是利用碱金属或者碱土金属对含钛原料进行还原。Armstrong 法是将 TiCl<sub>4</sub> 蒸气喷入熔融的钠流体中经过分离后最终得到钛粉体<sup>[19]</sup>。有学者将钛的氯化物依据一定的比例掺入 AlCl<sub>3</sub> 和 VCl<sub>4</sub> 然后喷吹进入熔融金属钠或者金属镁的流体中最终得到 Ti6Al4V 粉体<sup>[20]</sup>。非金属还原法是利用具有还原性的气体或固体如 H<sub>2</sub>、CaH<sub>2</sub> 等来还原 TiCl<sub>4</sub> 或 TiO<sub>2</sub> 从而得到钛粉体<sup>[21,22]</sup>。

纵观以上生产钛及钛合金粉体的方法可以看出雾化法、机械合金法和氢化脱氢法等利用的原料为纯金属, 电解法和热还原法则使用钛的氧化物或者氯化物作为原料。考虑到钛和钒均为变价金属且可以与氧固溶形成非化学计量比的化合物造成还原的困难, 本研究提出了一种新工艺用来生产 Ti6Al4V 合金粉体。此

收稿日期: 2020-09-13

基金项目: 国家自然科学基金(U1908225, U1702253); 中央高校基本科研业务费专项资金(N182515007, N170908001, N2025004)

作者简介: 闫基森, 男, 1993 年生, 博士生, 东北大学冶金学院, 辽宁 沈阳 110819, E-mail: 1627496443@qq.com

工艺的核心为镁热自蔓延初级还原过程和钙热深度还原过程，通过调节反应体系化学势减少复合金属氧化物杂质相的生成并促进低价氧化物的转化。自蔓延过程决定了产物的最终形貌，深度还原过程可以有效地降低产物中的氧含量。

## 1 实验

实验所用原料为：金红石型二氧化钛（ $\text{TiO}_2$  含量  $\geq 98.5\%$ , 200~500 nm, Kemiou, China），五氧化二钒（ $\text{V}_2\text{O}_5$  含量  $\geq 99\%$ ,  $< 10 \mu\text{m}$ , Macklin, China），铝粉（Al 含量  $\geq 99\%$ ,  $< 200 \mu\text{m}$ , Macklin, China），镁粉（Mg 含量  $\geq 99\%$ ,  $< 200 \mu\text{m}$ , Sinopharm, China），钙粒（Ca 含量  $\geq 99\%$ ,  $< 200 \mu\text{m}$ , Sinopharm, China），盐酸（HCl 含量 36%, Sinopharm, China），使用时将盐酸稀释至 3.65%。

按照 Ti6Al4V 的元素组成进行配料，加入化学计量比的金属镁，以局部点火的方式引发自蔓延反应。自蔓延产物使用研钵研磨后过约  $147 \mu\text{m}$ （100 目）筛网后进行酸洗。自蔓延产物酸洗的固液比为 1:38 g/mL，酸洗温度为 308 K，酸洗时间为 150 min，搅拌速度 250 r/min。然后放于真空干燥箱中烘干，作为深度还原的原料。深度还原过程中钙和物料的质量比为 0.75，使用型号为 SK-G08143 的气氛管式炉（1173 K, 3.5 h）进行还原，还原过程中采用流动氩气保护（氩气流速 0.5 L/min）。深度还原产物使用研钵研磨后过约  $147 \mu\text{m}$ （100 目）筛网后再酸洗。深度还原产物酸洗过程中固液比为 1:26 g/mL，酸洗温度为 308 K，酸洗时间为 150 min，搅拌速度 250 r/min。酸洗实验所使用的仪器有：500 mL 玻璃三口烧瓶、HH-6 型恒温水浴锅、JJ-1A 型磁力搅拌器、叶展直径为 55 mm 的聚四氟搅拌桨。最后将产物于真空干燥箱烘干。实验具体流程如图 1 所示。

产物的物相检测采用 Bruker D8 铜靶 X 射线衍射仪，形貌和能谱分析采用日立 SU8010 型扫描电子显微镜，使用 LECO ONH836 检测产品氧含量，使用 ICP-AES 检测金属元素含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 热力学计算

分别计算了  $\text{TiO}_2\text{-Mg}$  体系、 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Mg}$  体系和  $\text{MeO-Ca}$  体系的吉布斯自由能变<sup>[23]</sup>。

钛为变价金属，镁在还原  $\text{TiO}_2$  时按照  $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Ti}_3\text{O}_5 \rightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{TiO} \rightarrow \text{Ti}$  的次序进行反应，如图 2a 所示。制约最终生成金属钛的过程为  $\text{TiO}$  的还原。在还原的过程中随着  $\text{TiO}$  中氧含量的降低，其中的金

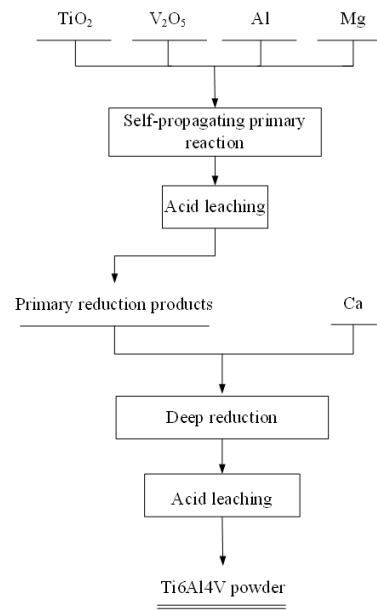


图 1 实验流程

Fig.1 Experiment process

属-金属键不断增强，并且  $\text{TiO}$  为非化学计量化合物具有广泛的非均一性范围，氧可以和  $\alpha\text{Ti}$  和  $\beta\text{Ti}$  形成稳定的  $\alpha\text{Ti-O}$  和  $\beta\text{Ti-O}$  固溶体，加大了还原的难度。镁还原  $\text{TiO}_2$  是一个放热的过程，随着温度的升高还原过程的吉布斯自由能不断增大，反应进行的可能性越来越小。在还原的过程中点火触发反应后，随着反应的向前推进，距离反应区稍近的区域温度升高，部分金属镁液化甚至变为镁蒸气，因此在反应的过程中不只涉及固固反应，还有固液甚至是固气之间的反应。随后的实验也证实了这一点，在反应后的容器壁上残留有气态金属镁的凝聚颗粒。在金属镁还原  $\text{TiO}_2$  的过程中会有一系列复合物的生成，这些复合物有  $\text{MgTiO}_3$ 、 $\text{MgTi}_2\text{O}_5$  和  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ 。其中生成  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$  的吉布斯自由能最小，发生的可能性最大，同时  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$  的稳定性也最强如图 2b 所示。其中在 1600 K 以下发生复合物反应的吉布斯自由能均大于镁与  $\text{TiO}_x$  的反应吉布斯自由能。随着温度的升高，生成复合物反应的吉布斯自由能反而减小，因此从热力学角度来看高温不利于  $\text{TiO}_2$  的还原。

金属镁与  $\text{V}_2\text{O}_5$  的反应过程类似金属镁与  $\text{TiO}_2$  的反应过程。金属钒也是变价金属，在还原其最高价氧化物的过程中也按照逐级还原的原则进行，还原产物依次是  $\text{VO}_2 \rightarrow \text{V}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{VO} \rightarrow \text{V}$ ，如图 2c 所示。通过上述多种反应的吉布斯自由能计算可以看出  $\text{VO} \rightarrow \text{V}$  的还原过程的吉布斯自由能最大，是还原  $\text{V}_2\text{O}_5$  制取金属钒的制约条件。但通过对比金属镁与  $\text{TiO}_2$  的各级反应可以看出：在同样的温度下镁还原同级金属钒的氧化

物的吉布斯自由能均较小，因此在热力学上金属钒比金属钛更容易还原。镁还原 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的反应同样是放热反应，升高温度不利于反应的进行。随着反应的进行生

成的 MgO 可能会与 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 生成复合物 MgV<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 和 Mg<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>。通过图 2d 可以看出虽然有生成复合物的可能，但是在同一温度下 VO 到 V 的还原过程吉布斯自

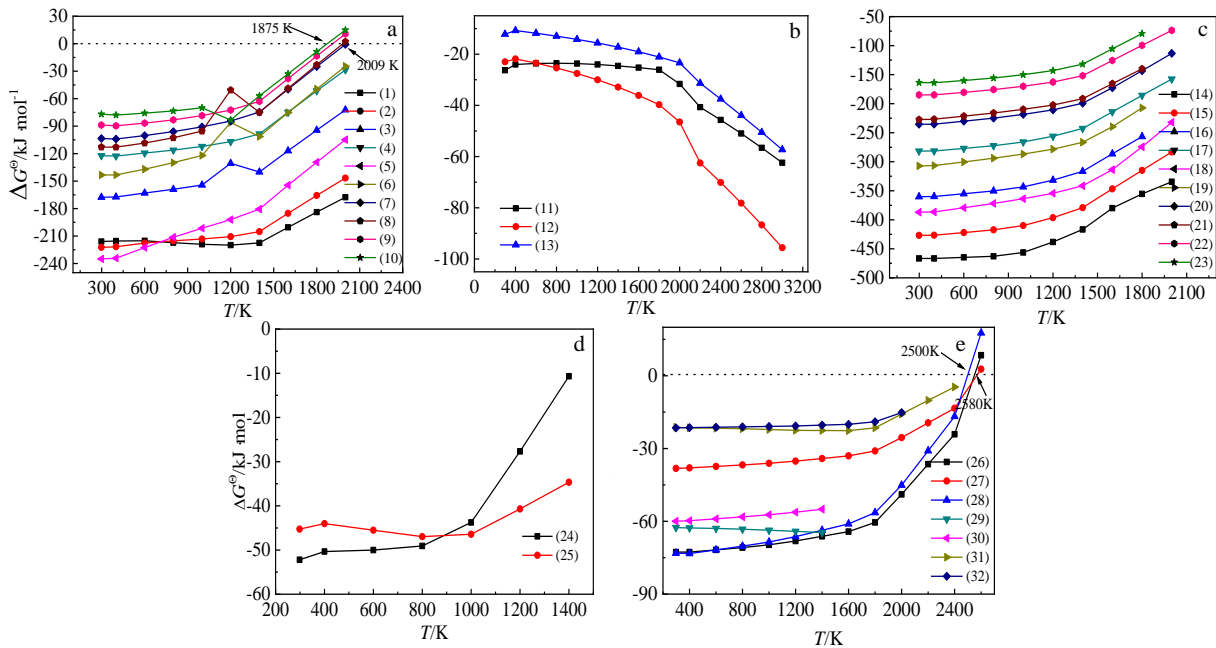


图 2 不同反应体系的吉布斯自由能

Fig.2 Gibbs free energy of the reactions that might occur in the reaction system: (a) Mg-TiO<sub>2</sub> system, (b) MgO-TiO<sub>2</sub> system, (c) Mg-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system, (d) MgO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system, and (e) Ca-MeO system

表 1 图 2 体系中对应发生的反应

Table 1 Chemical reaction that might occur in the reaction system in Fig.2

Chemical reaction			
3TiO <sub>2</sub> +Mg=Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub> +MgO	(1)	1/5V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +Mg=2/5V+MgO	(17)
2TiO <sub>2</sub> +Mg=Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +MgO	(2)	2VO <sub>2</sub> +Mg=V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +MgO	(18)
TiO <sub>2</sub> +Mg=TiO+MgO	(3)	VO <sub>2</sub> +Mg=VO+MgO	(19)
1/2TiO <sub>2</sub> +Mg=1/2Ti+MgO	(4)	1/2VO <sub>2</sub> +Mg=1/2V+MgO	(20)
2Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub> +Mg=3Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +MgO	(5)	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Mg=2VO+MgO	(21)
1/2Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub> +Mg=3/2TiO+MgO	(6)	1/3V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Mg=2/3V+MgO	(22)
1/5Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub> +Mg=3/5Ti+MgO	(7)	VO+Mg=V+MgO	(23)
Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Mg=2TiO+MgO	(8)	MgO+V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> =MgOV <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	(24)
1/3Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Mg=2/3Ti+MgO	(9)	2MgO+V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> =2MgOV <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	(25)
TiO+Mg=Ti+MgO	(10)	1/2MgTiO <sub>3</sub> +Ca=1/2Ti+1/2MgO+CaO	(26)
MgO+TiO <sub>2</sub> =MgO·TiO <sub>2</sub>	(11)	1/4MgTi <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +Ca=1/2Ti+1/4MgO+CaO	(27)
1/2MgO+TiO <sub>2</sub> =1/2 (MgO·2TiO <sub>2</sub> )	(12)	1/2Mg <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> +Ca=1/2Ti+MgO+CaO	(28)
2MgO+TiO <sub>2</sub> =2MgO·TiO <sub>2</sub>	(13)	1/5MgV <sub>2</sub> O <sub>6</sub> +Ca=2/5V+1/5MgO+CaO	(29)
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +Mg=2VO <sub>2</sub> +MgO	(14)	1/5Mg <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>7</sub> +Ca=2/5V+2/5MgO+CaO	(30)
1/2V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +Mg=1/2V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +MgO	(15)	1/3MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> +Ca=2/3Al+1/3MgO+CaO	(31)
1/3V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +Mg=2/3VO+MgO	(16)	1/5Al <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub> +Ca=2/5Al+1/5Ti+CaO	(32)

由能仍然小于复合物生成的反应的吉布斯自由能，因此从热力学上考虑产生复合物的可能性很小。由于金属钒和铝在钛中都有一定的固溶度，且金属钛会和铝生成 TiAl、Ti<sub>3</sub>Al、TiAl<sub>3</sub> 等化合物，因此可以通过添加 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 Al 作为合金元素制备 Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V 合金。

复合物的存在会影响产物纯度、形貌等，因此研究副产物的还原过程也至关重要。在自蔓延过程中可能会有 MgTiO<sub>3</sub>、MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>、MgV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>、Mg<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>、MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 等复合物生成。但在热力学上都可以被金属钙还原。当还原温度高于 2500 K 时理论上才会出现还原不了复合物的情况如图 2e 所示，但实际钙热还原温度往往在 1173~1373K 之间<sup>[24-26]</sup>。因此在热力学上证明了复合物用钙还原的可能性。

### 2.2 产物表征

通过图 3 不同阶段产物的 XRD 图谱可以看出自蔓延产物的物相组成主要为 Ti<sub>2</sub>O 和 MgO，酸洗除去氧化镁后只剩下 Ti<sub>2</sub>O 相 (Al: 4.53%, V: 3.37%, O: 15.92%, Mg: 3.84%, 质量分数)，Ti<sub>2</sub>O 属于非化学计量比化合物<sup>[27]</sup>。经过钙深度还原以后物相转变为单一的 Ti 相 (Al: 6.2%, V: 3.64%, O: 0.24%, Mg: 0.01%, Ca 含量<0.01%)。在图 3 中未发现复合物相的存在，说明通过此方法可以有效地避免副反应的发生。深度还原过程中 Ti<sub>2</sub>O 相经钙还原后物相转变为 Ti 相所涉及的化学反应 Ti<sub>2</sub>O+Ca→2Ti+CaO。由于加入的 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 Al 含量有限，且 Al 和 V 可以与金属 Ti 形成固溶体，因此 XRD 图

谱中未发现与之相关的物相。但通过与 Ti 的标准峰对比可以看出图 3 中 c 的 Ti 物相峰明显向高角度偏移，证明了 V、Al 原子已经固溶进入 Ti 中。

图 4 为不同阶段产物的形貌，所标注产物位置的能谱分析结果如表 2 所示。通过图 4 可以看出自蔓延产物酸洗前后形貌发生了很大的变化，这与反应模式

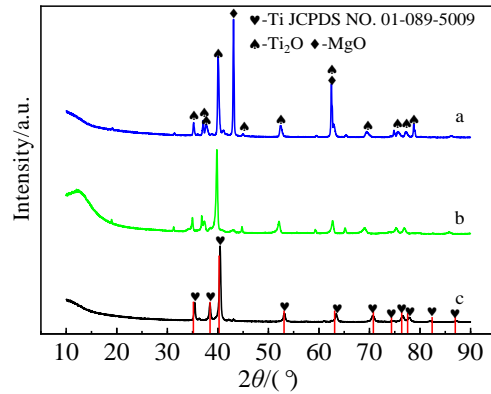


图 3 不同阶段产物的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of products at different stages: (a) self-propagating products before acid leaching, (b) self-propagating products after acid leaching, and (c) deep reduction products after acid leaching

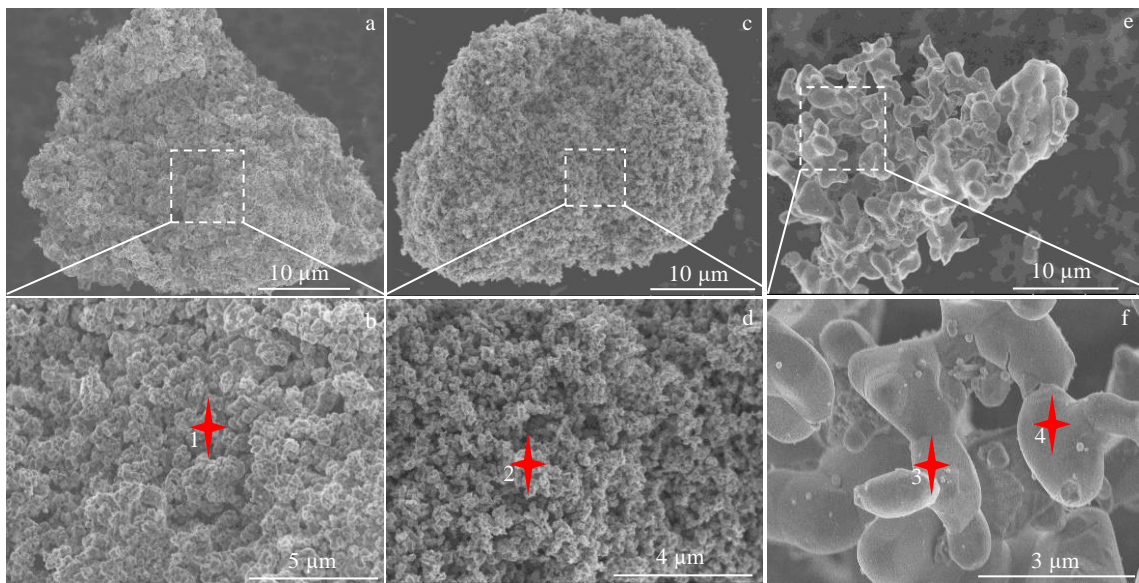


图 4 不同阶段产物的 SEM 照片

Fig.4 SEM images of products at different stages: (a, b) self-propagating products before acid leaching; (c, d) self-propagating products after acid leaching; (e, f) deep reduction products after acid leaching

表 2 图 4 中不同阶段产物能谱分析结果

Table 2 EDS results of each reaction product position marked in Fig.4 ( $\omega/\%$ )

Position	Ti	Al	V	Mg	Ca	O
1	32.26	5.79	6.24	32.04	-	23.66
2	79.35	2.63	1.44	0.14	-	16.35
3	88.57	6.22	5	0.07	0.01	-
4	90.39	6.97	2.16	0.08	0.02	-

有很大的关系。自蔓延反应一旦触发后就会以燃烧波的形式蔓延下去，体系温度远远高于镁的沸点<sup>[26]</sup>，因此反应过程中涉及固、液、气 3 种状态的 Mg 参与反应。非固态的镁会在毛细力的作用下进入原料的孔隙中或者附着在产物表面与 O<sup>2-</sup>结合生成 MgO，酸洗后除去 MgO 就会出现图 4c、4d 中的多孔形貌。深度还原后产物中的单个颗粒会聚集长大，可以明显看出彼此相互连接的边界，如图 4e、4f 所示。自蔓延产物的形貌决定了最终产物的形貌。

### 3 结 论

1) 以 TiO<sub>2</sub>、Mg、Al、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 Ca 作为原料通过多级深度还原法成功制备出多孔 Ti6Al4V 合金粉体。

2) 通过镁热快速自蔓延反应可获得低氧多孔前驱体粉体，为钙热深度还原创造了良好的热力学和动力学条件。前驱体在 1173 K 的温度下进行钙热深度脱氧，可使合金粉末中的氧含量降低至 0.24%。

3) 该工艺避免了传统 Kroll 法中氯化物的使用，具有环保和生产周期短的突出特点。

#### 参考文献 References

- [1] Tao Chunhu(陶春虎), Liu Qingquan(刘庆琰), Llu Changkui(刘昌奎) et al. *Failure and Prevention of Aviation Titanium Alloys*(航空用钛合金的失效及其预防)[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2002: 11
- [2] Chen J, Yan F Y. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2012, 22(6): 1356
- [3] Lietch L C, Lee H, Mall S. *Materials Science & Engineering A* [J], 2005, 403(1): 281
- [4] Sun Yunjie(孙昫杰), Zhou Jianzhong(周建忠), Huang Shu(黄舒) et al. *Chinese Journal of Lasers*(中国激光)[J], 2017, 44(7): 295
- [5] Xia Mujian(夏木建), Zhang Yue(章跃), Zhou Guanghong(周广宏) et al. *Corrosion and Protection*(腐蚀与防护)[J], 2016, 33(8): 645
- [6] Zai Xiongfei(宰雄飞), Chen Shiqi(陈仕奇). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(5): 1461
- [7] Xi Jian(席健), Wang Jiahui(王佳慧), Shi Qingnan(史庆南). *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2012, 41(12): 13
- [8] Guo Kuaikuai(郭快快), Liu Cjangsheng(刘常升). *Materials Science and Technology*(材料科学与工艺)[J], 2017, 25(1): 16
- [9] Liu Jun(刘军), Xu Ninghui(许宁辉), Yu Jianning(于建宁) et al. *Ningxia Engineering Technology*(宁夏工程技术)[J], 2016, 15(4): 340
- [10] Liao Xianjie(廖先杰), Lai Qi(赖奇), Zhang Shuli(张树立). *Iron and Steel Vanadium and Titanium*(钢铁钒钛)[J], 2017, 38(5): 1
- [11] Liu Yong(刘咏), Wang Haibing(王海兵), Huang Boyun(黄伯云) et al. *Journal of Central South University of Technology, Natural Science Edition*(中南工业大学学报, 自然科学版)[J], 2002, 33(3): 258
- [12] Chen G Z, Fray D J, Farthing T W. *Cheminform*[J], 2010, 32(2): 361
- [13] Chen G Z, Fray D J. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*[J], 2006, 115(1): 49
- [14] Du Jihong(杜继红), Li Qingyu(李晴宇), Yang Shenghong(杨升红) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J] 2009, 38(12): 2230
- [15] Suzuki P O, Ono K, Teranuma K. *Metallurgical and Materials Transactions B*[J], 2003, 34(3): 287
- [16] Park I, Abiko T, Okabe T H. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*[J], 2005, 66(2-4): 410
- [17] Jiao S Q, Zhu H M. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2007, 438(1-2): 243
- [18] Azevedo C R F, Rodrigues D, Neto F B. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2003, 353(1-2): 217
- [19] Weil K S, Hovanski Y, Lavender C A. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 473(1): L39
- [20] Chen W, Yamamoto Y, Peter W H et al. *Powder Technology* [J], 2011, 15(1): 194
- [21] Wei Xuemei(危雪梅), Lu Xionggang(鲁雄刚), Xiao Wei(肖玮). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2013, 23(11): 3248

- [22] Deng Bin(邓斌). *Iron, Steel, Vanadium and Titanium*(钢铁钒钛)[J], 2018, 39(1): 24
- [23] Liang Yingjiao(梁英教), Che Yinchang(车荫昌). *Handbook of Thermodynamic Data of Inorganic Materials*(无机物热力学数据手册)[M]. Shenyang: Northeastern University Press, 1993: 64
- [24] Nersisyan H H, Won H I, Won C W *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2014, 235: 67
- [25] Okabe T H, Oda T, Mitsuda Y. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2004, 364(1-2): 163
- [26] Nersisyan H H, Won H I. *Powder Technology*[J], 2014, 254: 57
- [27] Tang Renzheng(唐仁政), Tian Rongzhang(田荣璋). *Binary Alloy Phase Diagrams and Crystal Structure of Intermediate Phase*(二元合金相图及中间相晶体结构)[M]. Changsha: Central South University Press, 2009: 909

## Preparation of Ti6Al4V Alloy Powder by Multistage Depth Reduction Process

Yan Jisen<sup>1,2</sup>, Dou Zhihe<sup>1,2</sup>, Zhang Tingan<sup>1,2</sup>, Niu Liping<sup>1,2</sup>

(1. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

(2. Key Laboratory for Ecological Metallurgy of Multimetallurgical Mineral, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

**Abstract:** According to the thermodynamic characteristics of step-by-step reduction of high valent metal oxides and the thermodynamic transmutation of different equilibrium phases in the reduction process, a new idea of preparing Ti6Al4V alloy powder by multi-stage reduction of metal oxides (TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) as raw materials were put forward. Firstly, the Gibbs free energy change of TiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Mg-Ca system was calculated. The results show that it is thermodynamically feasible to obtain Ti6Al4V alloy powder by magnesium thermal self-propagating reaction and calcium thermal deep reduction reaction. Then it was verified by experiments. After acid leaching of the product of magnesium thermal self-propagating reaction, MgO can be removed to obtain a porous Ti-Al-V-O precursor with an oxygen content of 15.92wt%. Low-oxygen Ti6Al4V alloy powder (Al: 6.2wt%, V: 3.64wt%, O: 0.24wt%, Mg: 0.01wt%, Ca:<0.01wt%) can be obtained by adding metal Ca in the later stage for deep deoxidation.

**Key words:** multistage deep reduction; acid leaching; self-propagating reaction; Ti6Al4V alloy powder

---

Corresponding author: Dou Zhihe, Ph. D., Professor, School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, P. R. China, E-mail: douzh@smm.neu.edu.cn