

铝热还原工艺条件对 Al-Ti-Ce 中间合金物相结构和合金元素浓度的影响

李森^{1,2}, 高峰^{1,2}, 沈东东^{1,2}, 龙文元^{1,2}, 李新生^{1,2}, 王开拓^{1,2},
王友彬^{1,2}, 藤田丰久^{1,2}, 韦悦周^{1,2}

(1. 广西有色金属及特色材料加工重点实验室, 广西 南宁 530004)

(2. 广西大学 资源环境与材料学院, 广西 南宁 530004)

摘要: 在 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-NaCl-KCl}$ 氟氯混合电解质体系中, 通过铝热还原法以 TiO_2 和 CeO_2 为 Ti 源和 Ce 源, 制备 Al-Ti-Ce 中间合金。研究反应时间、反应温度、电解质构成 (Na_3AlF_6 含量)、 K_2TiF_6 添加量 4 种工艺条件对 Al-Ti-Ce 中间合金物相结构和合金元素浓度的影响。结果表明, 在所有实验工艺参数范围内, 制备的 Al-Ti-Ce 中间合金均由 $\alpha\text{-Al}$ 、 Al_3Ti 和 $\text{Ti}_2\text{Al}_{20}\text{Ce}$ 三相构成。制备的最佳单因素工艺参数为: 反应时间 90 min, 反应温度 850 °C, Na_3AlF_6 质量分数 40%、 K_2TiF_6 添加量 20mol%。热力学分析结果从理论上进一步证明了在实验条件下几种主要化学反应的可行性。

关键词: $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-NaCl-KCl}$ 电解质体系; 铝热还原; Al-Ti-Ce 中间合金; 物相结构; 化学成分

中图分类号: TG146.21

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)05-1805-08

铝及铝合金中加入少量 Ti, 可以细化晶粒、提高强度和耐磨性, 并改善其加工性能^[1-4]。纯金属 Ti 价格昂贵, 且其熔点高 (1668 °C), 与铝的熔点 (660 °C) 相差很大, 直接在高温下加入铝熔体中制备细化合金, 容易造成合金元素的烧损、偏析等问题, 影响细化效果^[5-9]。稀土也是一种重要的合金添加剂, 加入铝及铝合金中可以细化晶粒, 生成弥散的稀土化合物, 提高其综合力学性能^[10-15]。Ce 在稀土中的丰度最高, 且相对容易提取, 因此比其它稀土价格便宜。由于稀土金属密度和活性也较大, 因此通常也是以中间合金的形式加入^[16-21]。常见的含 Ti 和 Ce 的中间合金主要有 Al-Ti、Al-Ce 二元中间合金^[4,14], Al-Ti-C、Al-Ti-B 三元中间合金^[2,3,6,7]以及 Al-Ti-C-Ce^[15-19]和 Al-Ti-B-Ce^[20,21]四元中间合金, 这些二元中间合金和含 C、B 的三元中间合金, 尽管形式较为简单, 易于合成, 但功能单一, 起不到 Ti 与 Ce 复合强化的作用; 而在这些三元和四元合金中, C 和 B 在中间合金中常以高硬度的 TiC 或 TiB 物相结构形式存在, 以细小块状的颗粒分散在铝基体中, 起着强化作用。然而, 对于 TiC, 在加热或凝固过程中, 有时会与 Al 基体作用在结合面处产生缺陷, 导致结合强度变弱。通常在界面处发生化学反应生成 Al_4C_3 层, 该层厚度与制备条件有关, 有文献指出通过 SEM 观察在反应层中形成微小的

孔穴, Al_4C_3 在晶界处呈现不连续分布的状态^[22], 在铝合金 7075/TiC 与 6061/TiC 界面上润湿性很差^[23]。此外, Al_4C_3 为密排六方结构, 其晶格常数 $a=0.3329\text{ nm}$, $c=2.4933\text{ nm}$ ^[24], 而纯铝为面心立方结构, 晶格常数 $a=b=c=0.4050\text{ nm}$ ^[25], 它们的晶格失配度大于 15%。对于 TiB_2 , 其在铝熔体中容易产生聚集、下沉现象, 且容易被铝合金中 Zr、Cr、Mn、V 等多种元素毒化而失去细化能力^[20,21], 从而限制其应用范围。而且在 Al-Ti-C(B)-Ce 四元中间合金合成过程中, 使反应体系更加复杂, 合成的工艺参数控制难度增加。本研究的 Al-Ti-Ce 三元中间合金, 以 Ce 替代 C 和 B, 既可使中间合金中含有 Ti、Ce 两种细化合金元素, 又能降低合金中 C、B 含量, 有望成为一种制备高强度、高塑性铝合金的形式简单的中间合金。目前, 关于 Al-Ti-Ce 三元合金的报道很少, J. F. Nie 等人^[26]曾以 Al-Ti 和 Al-Ce 二元中间合金为原料, 在氩气保护下采用熔体反应法通过急冷方式制备出 Al-Ti-Ce 三元合金, 实验结果表明: 在 Al-3Ti-Ce 合金样品中, Al、Ti、Ce 之间除了形成稳定的 Al_3Ti 相和亚稳定的 Al_4Ti 相以外, 还生成 $\text{Al}_{20}\text{Ti}_2\text{Ce}$ 金属间化合物, 而在制备的 Al-5Ti-5Ce 合金样品中除了发现这些相之外, 还发现了 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 相。

中间合金的主要制备方法除了熔体反应法以外, 还

收稿日期: 2021-06-17

基金项目: 广西创新驱动重大专项 (AA18118030); 广西自然科学基金 (2019GXNSFAA185013, 2017GXNSFAA198206)

作者简介: 李森, 男, 1990年生, 硕士生, 广西大学资源环境与材料学院, 广西 南宁 530004, E-mail: 1815391016@st.gxu.edu.cn

包括电解法、氟盐法和铝热还原法。熔体反应法使用纯金属与铝反应，因纯金属价格昂贵，生产成本低；电解法是在含有合金元素氧化物的熔盐体系中，以铝熔体作为阴极，通过电解使合金元素在阴极析出，形成中间合金，能够减少氧化物夹杂和合金元素偏析，但反应装置复杂，反应时间长，生产效率低；氟盐法是在铝熔体中加入合金氟盐制备中间合金，该方法操作简单，但合金元素利用率较低，反应温度高时会导致氟盐挥发；铝热还原法是在熔盐体系中，使用合金元素的氧化物与铝熔体反应制备中间合金，与其它制备方法相比，铝热还原反应可在常压、非真空条件下进行，减少了设备投资，反应过程中熔盐往往浮在熔融金属上面，起着很好的保护作用，有利于提高产品质量和金属收率，此外，该方法还具有工艺流程短、生产成本低等优点。

本实验采用铝热还原法，以铝作为铝源和还原剂，与 TiO₂ 和 CeO₂ 反应制备 Al-Ti-Ce 三元中间合金。通过设计 1 种较低熔点的新型 Na₃AlF₆-NaCl-KCl 氟氯混合电解质体系，研究铝热还原反应的工艺条件对 Al-Ti-Ce 三元中间合金的物相结构和合金元素浓度的影响，同时研究合成过程中的主要化学反应的热力学，为制备钛和稀土中间合金提供工艺参考。在中间合金制备过程中，混合熔盐作为溶剂分解 TiO₂ 和 CeO₂，同时保护中间合金不被氧化。在混合熔盐体系中，Na₃AlF₆ 既能促进 TiO₂ 和 CeO₂ 的溶解，减少熔盐挥发，又能溶解铝表面的氧化膜以及反应生成的 Al₂O₃。NaCl 和 KCl 能够降低混合熔盐的熔点以及同铝液之间的界面张力，改善熔盐与铝液之间的润湿性，有利于铝热还原反应的进行。目前国内外鲜见关于不同工艺参数条件对 Al-Ti-Ce 中间合金物相结构和合金浓度影响规律报道。

1 实验

1.1 实验原料及设备

实验原料：高纯铝粒（99.99%）、TiO₂（99%）、CeO₂（99.99%）、Na₃AlF₆（99%）、NaCl（99.5%）、KCl（99.5%）；添加剂：K₂TiF₆（99.5%）；主要热还原设备：SG2-5-12 型坩埚电阻炉；物相结构检测设备：日本理学公司 Rigaku D/MAX 2500V X 射线衍射仪（Cu 靶辐射，波长为 0.154 nm）；元素浓度检测设备：日本岛津公司 ICPS-7510 电感耦合等离子体发射光谱仪；显微组织结构检测设备：日本电子 JSM-7800F 场发射扫描电子显微镜（配有牛津 X-max 80 能谱仪）。

1.2 实验方案

通过单因素实验，在其它条件不变的情况下，分别研究反应时间、反应温度、熔盐配比（即 Na₃AlF₆ 在 Na₃AlF₆-NaCl-KCl 混合电解质中的质量分数）、K₂TiF₆

添加量 4 种工艺条件对 Al-Ti-Ce 中间合金物相结构和 Ti、Ce 浓度（ ω ）的影响。在时间单因素实验中，反应时间分别设置为 15, 30, 45, 60, 90 min。在温度单因素实验中，反应温度分别设置为 700, 750, 800, 850, 900 °C。在熔盐配比单因素实验中，Na₃AlF₆ 的质量分数分别为 20%, 30%, 40%, 50%, 60%。参考 NaCl 和 KCl 二元相图共晶点处的成分，熔盐体系中 NaCl 和 KCl 的摩尔比选为 1:1。在 K₂TiF₆ 添加量单因素实验中，K₂TiF₆ 添加量分别为 TiO₂ 加入量的 0mol%（不加），10mol%（1.33 g），20mol%（2.66 g），50mol%（6.64 g）和 80mol%（10.62 g）。采用的具体实验工艺参数如表 1 所示。

1.3 实验步骤

(1) 将 Na₃AlF₆、NaCl、KCl、TiO₂、CeO₂ 和 K₂TiF₆ 药品分别放入 120 °C 的真空干燥箱中干燥 4 h，冷却到室温，称取 100 g 由 Na₃AlF₆、NaCl 和 KCl 构成的混合电解质以及一定量的 TiO₂、CeO₂ 和 K₂TiF₆ 放入石墨坩埚中，具体加入量见表 1。

(2) 将石墨坩埚置于电阻炉中升温至 850 °C 使混合熔盐熔融，保温 60 min，期间用刚玉棒通过炉盖上加料孔每隔 5 min 搅拌一次，使反应物 TiO₂ 和 CeO₂ 与熔盐充分混合。

表 1 单因素实验中的工艺参数

Table 1 Technical parameters used in these single-factor experiments

Technical factors	No.	Na ₃ AlF ₆ /g	NaCl/g	KCl/g	t/min	T/°C	K ₂ TiF ₆ dosage/g
Reaction time	1	40	26.36	33.64	15	850	2.66
	2	40	26.36	33.64	30	850	2.66
	3	40	26.36	33.64	45	850	2.66
	4	40	26.36	33.64	60	850	2.66
	5	40	26.36	33.64	90	850	2.66
Reaction temperature	1	40	26.36	33.64	90	700	2.66
	2	40	26.36	33.64	90	750	2.66
	3	40	26.36	33.64	90	800	2.66
	4	40	26.36	33.64	90	850	2.66
	5	40	26.36	33.64	90	900	2.66
Na ₃ AlF ₆ dosage	1	20	35.15	44.85	90	850	2.66
	2	30	30.76	39.24	90	850	2.66
	3	40	26.36	33.64	90	850	2.66
	4	50	21.97	28.03	90	850	2.66
	5	60	17.58	22.42	90	850	2.66
K ₂ TiF ₆ dosage	1	40	26.36	33.64	90	850	0
	2	40	26.36	33.64	90	850	1.33
	3	40	26.36	33.64	90	850	2.66
	4	40	26.36	33.64	90	850	6.64
	5	40	26.36	33.64	90	850	10.62

(3) 通过加热或自然冷却将炉温调至指定的温度后, 通过加料孔向坩埚内加入 50 g 高纯铝粒, 保温指定时间, 期间每隔 5 min 搅拌一次, 保温结束后立即取出坩埚, 在空气中自然冷却至室温, 将坩埚破碎后机械分离得到完整的、银白色的中间合金块体, 用水清洗干净、低温干燥后, 制成最终的中间合金样品, 用于各项检测。

(4) 使用电感耦合等离子体发射光谱 (ICP) 检测 Al-Ti-Ce 中间合金样品的 Al、Ti、Ce 的质量分数; 使用 X 射线衍射 (XRD) 检测中间合金样品的物相结构; 使用配有能谱装置 (EDS) 的扫描电子显微镜 (SEM) 检测中间合金样品的显微组织结构及微区成分; 采用 HSC 6.0 软件计算中间合金制备过程中主要化学反应的吉布斯自由能 (ΔG) 的变化。

2 结果与分析

2.1 反应时间对 Al-Ti-Ce 中间合金物相结构和合金元素浓度的影响

图 1 为单因素实验中不同反应时间制备的 Al-Ti-Ce 中间合金的物相结构和合金中 Ti、Ce 浓度, 由图 1a 可知, 在不同反应时间的单因素实验中, 制备的 Al-Ti-Ce 中间合金均由 α -Al、 Al_3Ti 和 $\text{Ti}_2\text{Al}_{20}\text{Ce}$ 三相组成, 其中 α -Al 为基体成分, Ti 在中间合金中以 Al_3Ti 和 $\text{Ti}_2\text{Al}_{20}\text{Ce}$ 2 种形式存在, Ce 在中间合金中仅以 $\text{Ti}_2\text{Al}_{20}\text{Ce}$ 的形式存在。这一结果与 J. F. Nie 等人的研究结果不同, 所有样品中均未观察到 AlTi_4 相和 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 相, 主要原因是 AlTi_4 相和 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 相均为介稳相, 只有采用急冷的方式才能保留在中间合金中^[26]。

由图 1b 可知, 随着反应时间的增加, 中间合金中 Ti 和 Ce 的含量逐渐增加。在反应初期, Ti、Ce 浓度随时间增加较快, 当反应时间为 15 min 时, 中间合金中 Ti 和 Ce 的含量分别为 3.66% 和 4.35%, 延长反应时间, 中间合金中 Ti 和 Ce 的含量逐渐升高, 30 min 后合金

元素浓度增加速度放缓, 当反应时间为 90 min 时, Ti 和 Ce 浓度达到最高, 分别为 5.08% 和 5.59%。反应初期, 由于熔体中反应物浓度较高, 因此其向反应界面扩散的速度较快, 界面上聚集的反应物浓度较高, 铝热还原反应进行较快, 从而中间合金产物中 Ti、Ce 浓度增加幅度较大, 然而, 随着时间的延长, 当熔体中反应物浓度降低时, 合金中 Ti、Ce 浓度增加速度开始放缓。Poknam Jang 等人在 NaF-NaCl-KCl 熔盐体系中采用铝热还原 La_2O_3 制备 Al-La 中间合金, 结果显示, 合金中 La 浓度随反应时间的延长而单调增加^[13], 与本实验结果一致。

2.2 反应温度对 Al-Ti-Ce 中间合金物相结构和合金元素浓度的影响

图 2 为单因素实验中不同反应温度条件下制备的 Al-Ti-Ce 中间合金的物相结构和 Ti、Ce 浓度。由图 2a 可知, 在所有考察的温度范围内, 制备的 Al-Ti-Ce 中间合金均由 α -Al、 Al_3Ti 和 $\text{Ti}_2\text{Al}_{20}\text{Ce}$ 三相组成, 主相仍为 α -Al 相, 其次是 $\text{Ti}_2\text{Al}_{20}\text{Ce}$ 相, 还有少量的 Al_3Ti 相。

由图 2b 可知, 随着反应温度的增加, 中间合金中 Ti 和 Ce 浓度先增加后减小, 当反应温度为 700 °C 时, 中间合金中 Ti 浓度仅为 2.30%, Ce 在中间合金中的浓度为 4.11%, 当反应温度为 850 °C 时, 中间合金中 Ti 和 Ce 的浓度最高, 分别为 5.08% 和 5.59%, 当反应温度提高至 900 °C 时, 中间合金中 Ti 和 Ce 的浓度下降, 分别为 3.92% 和 4.82%。适当提高反应温度有助于降低熔体粘度, 提高离子的热运动, 有利于铝热还原反应的进行和中间合金中 Ti、Ce 浓度的增加, 但当温度过高时, 熔盐体系中的氯化物 (NaCl 和 KCl) 由于饱和蒸气压较大, 挥发较严重, 导致电解质化学成分变化以及熔盐粘度增大 (从搅拌所需力度, 可明显感受到这一点), 从而阻碍了反应质点在熔盐中的扩散和迁移, 使中间合金中 Ti 和 Ce 的浓度降低。

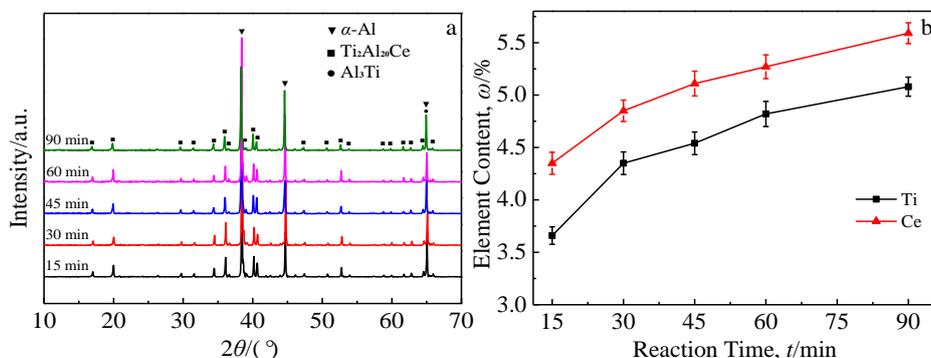


图 1 不同反应时间制备的 Al-Ti-Ce 中间合金的 XRD 图谱和合金中 Ti、Ce 浓度

Fig.1 XRD patterns of Al-Ti-Ce master alloy (a) and contents of Ti and Ce in the master alloy (b) fabricated with different time

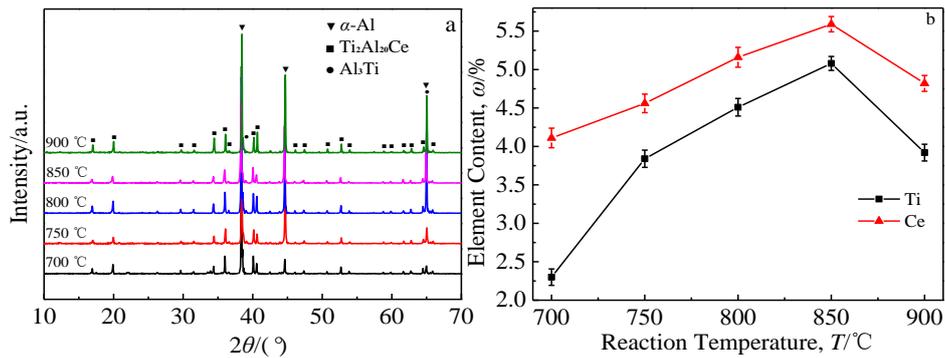


图 2 不同反应温度时制备的 Al-Ti-Ce 中间合金 XRD 图谱和合金中 Ti、Ce 浓度

Fig.2 XRD patterns of Al-Ti-Ce master alloy (a) and contents of Ti and Ce in the master alloy (b) fabricated at different temperatures

2.3 熔盐配比对 Al-Ti-Ce 中间合金物相结构和合金元素浓度的影响

图 3 为不同熔盐配比 (Na₃AlF₆ 质量分数) 条件下制备的 Al-Ti-Ce 中间合金物相结构和 Ti、Ce 浓度。由图 3a 可知, 在所有不同熔盐配比的条件下, 所得的 Al-Ti-Ce 中间合金样品均由 α-Al、Al₃Ti 和 Ti₂Al₂₀Ce 三相组成。由图 3b 可知, 随着电解质体系中 Na₃AlF₆ 质量分数的增加, 中间合金中 Ti 和 Ce 的含量先增加后减少。当 Na₃AlF₆ 质量分数为 20% 时, 中间合金中 Ti 和 Ce 的浓度分别为 3.60% 和 4.28%, 随着 Na₃AlF₆ 配比的增加, 中间合金中 Ti 和 Ce 的含量明显增加, 当 Na₃AlF₆ 配比为 40% 时, 中间合金中 Ti 和 Ce 的浓度最高, 分别为 5.08% 和 5.59%。继续增加 Na₃AlF₆ 的配比至 60% 时, 中间合金中 Ti 和 Ce 的浓度明显下降, 分别为 4.33% 和 4.82%。在适宜的熔盐配比条件下, 熔盐具有较小的共晶温度, 在相同的温度下, 熔盐粘度低, TiO₂ 和 CeO₂ 在熔盐中较易溶解, 反应质点迁移率增大, 此时有利于铝热还原反应的进行, 制备出的中间合金具有较高的合金元素浓度。Poknam Jang 等人采用类似的方法在

NaF-NaCl-KCl 熔盐体系中制备 Al-La 中间合金时, 结果表明当熔盐中 NaF 质量分数从 15% 提高到 50% 时, 中间合金中 La 含量从 1.2% 提高到最大值 7.6%^[13], 与本实验结果 Ti、Ce 浓度的变化趋势相近。

2.4 K₂TiF₆ 添加量对 Al-Ti-Ce 中间合金物相结构和合金元素浓度的影响

图 4 为 K₂TiF₆ 添加量单因素实验中, 在原料中加入不同量 K₂TiF₆ 制备的 Al-Ti-Ce 中间合金的物相结构和 Ti、Ce 浓度。由图 4a 可知, 在所有制备的 Al-Ti-Ce 中间合金样品中, 均由 α-Al、Al₃Ti 和 Ti₂Al₂₀Ce 三相组成。

由图 4b 可知, 随着 K₂TiF₆ 添加量的增加, 中间合金中 Ti 和 Ce 的浓度均增加, 但增加幅度不同。当没有添加 K₂TiF₆ 时, 合金中 Ti 和 Ce 的含量分别为 3.51% 和 4.71%, 当 K₂TiF₆ 摩尔分数为 20% 时, 合金中 Ti 和 Ce 的浓度分别为 5.08% 和 5.59%, 继续增加 K₂TiF₆ 的加入量, 中间合金中 Ti 的浓度开始超过 Ce 浓度, 并且两者的差值越来越大, 当 K₂TiF₆ 的加入量为 80mol% 时, 中间合金中 Ti、Ce 浓度分别为 8.01% 和 5.73%。随着

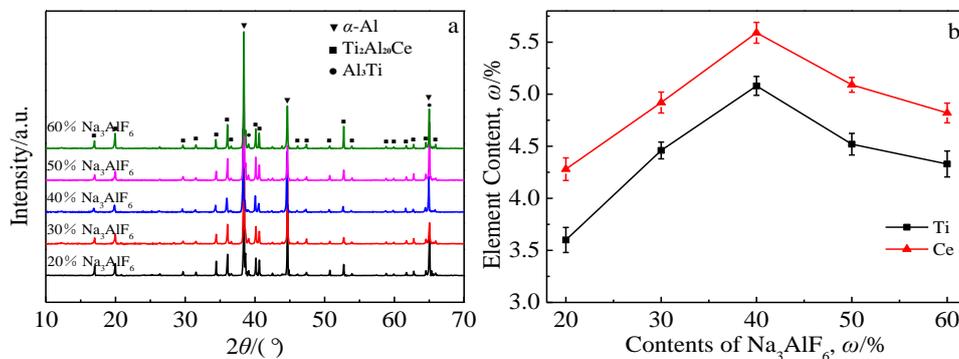


图 3 不同熔盐配比时制备的 Al-Ti-Ce 中间合金 XRD 图谱和合金中 Ti、Ce 浓度

Fig.3 XRD patterns of Al-Ti-Ce master alloy (a) and contents of Ti and Ce in the master alloy (b) fabricated with various Na₃AlF₆ mass fraction

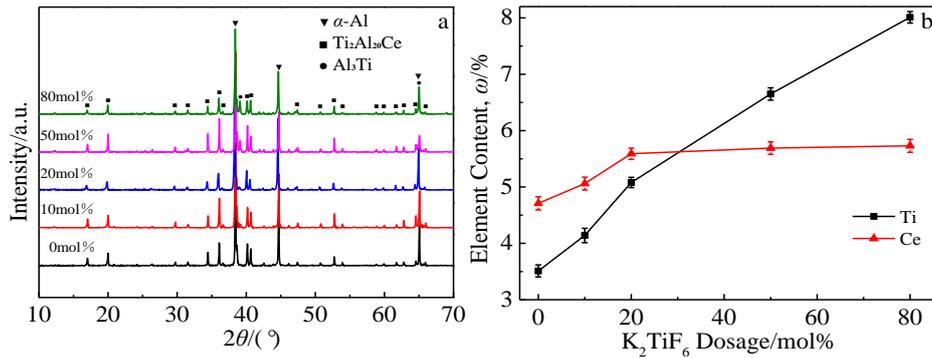


图4 不同 K₂TiF₆添加量时制备的 Al-Ti-Ce 中间合金的 XRD 图谱和合金中 Ti、Ce 浓度

Fig.4 XRD patterns of Al-Ti-Ce master alloy (a) and contents of Ti and Ce in the master alloy (b) with different K₂TiF₆ dosages

K₂TiF₆的加入量的提高,一方面, K₂TiF₆可作为一种 Ti 源,增加反应物浓度,同时也提高了 TiO₂与 CeO₂在熔盐中的溶解速率和溶解度,促进了铝热还原反应的进行,从而有利于中间合金中 Ti、Ce 浓度的增加;然而,另一方面,随着 K₂TiF₆加入量的提高,熔盐体系中氟化物和氯化物的比值增加,使电解质的成分发生改变,熔体粘度明显增加(同上,搅拌时可以明显察觉到阻力增大),且对电解质中反应物 CeO₂浓度具有稀释的作用。在这两方面因素的共同作用下,中间合金中的 Ti 浓度增加速率较 Ce 快得多,当 K₂TiF₆添加量达到 50mol% 以后,合金中 Ti 浓度仍然几乎呈线性增加,而合金中 Ce 的浓度增加幅度很小,逐渐趋于稳定值。

值得注意的是:在所有的中间合金样品的 XRD 图谱中, α-Al、Al₃Ti 和 Ti₂Al₂₀Ce 三相的衍射强度与其元素浓度的变化趋势并不完全一致,原因是样品各物相的 XRD 衍射强度除了与该物相在中间合金中的浓度有关以外,还与其晶粒大小、结晶形态以及晶粒取向等诸多因素有关。

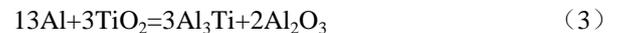
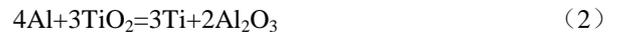
2.5 Al-Ti-Ce 中间合金的显微组织及能谱分析

图 5 为反应时间 90 min、反应温度 850 °C、Na₃AlF₆ 配比为 20%、K₂TiF₆ 添加量 20mol% 工艺条件下制备的 Al-5.08Ti-5.59Ce 中间合金的显微组织及能谱图。选取该中间合金样品是因为其 Ti、Ce 浓度均较高。图 5a 是合金样品中具有普遍性特征的微观区域,可以看出,在基体(显示黑色)上嵌布着粒度较大的块状物(显示白色)和粒度较小的块状物或板条状(显示灰色)构成的第二相和第三相,图中 A、B、C 分别代表铝基体和第二相、第三相上的位点,其 EDS 能谱如图 5b、5c 和 5d 所示,结果表明黑色基体的化学成分几乎完全由 α-Al 相构成,白色较大的块状物由 Al、Ti、Ce 3 种元素构成,其原子比约为 20:2:1,为 Ti₂Al₂₀Ce 相;灰色块状或板条状的小块由 Al、Ti 2 种元素构成,其原子比约为 3:1,为

Al₃Ti 相。图中各点元素的实际含量与 ICP 测试结果存在一些差异,原因是 EDS 测试属于半定量分析,误差较大,合金元素实际浓度应以 ICP 测试结果为准。其它成分 Al-xTi-yCe 中间合金的 SEM 和 EDS 结果(由于篇幅原因,图略)表明,与 Al-5.08Ti-5.59Ce 中间合金相同,均由 α-Al、Al₃Ti 和 Ti₂Al₂₀Ce 三相构成,未观察到其它任何相,这与 XRD 分析结果相符。

2.6 热力学分析

在制备中间合金过程中可能发生的主要化学反应有:



在这些反应中,式(1)和(2)是铝直接还原 CeO₂和 TiO₂生成对应单质 Ce 和 Ti 的化学反应。式(3)和(4)分别是铝热还原 TiO₂和 K₂TiF₆生成 Al₃Ti 相的化学反应。式(5)表示由反应(3)和(4)生成的 Al₃Ti 与由反应(1)生成的单质 Ce 和 Al 液发生化合反应生成 Ti₂Al₂₀Ce 相。式(6)表示通过反应(1)和(2)还原出的单质 Ce 与 Ti 同 Al 液之间发生化合反应生成 Ti₂Al₂₀Ce 相。

根据热力学计算,反应(1)~(4)的 ΔH、ΔG 与温度之间的关系如图 6 所示,由图 6a 可知,在考察的温度范围内(650 °C ≤ T ≤ 950 °C),各反应焓变 ΔH 值均小于 0,由于所有实验均在常压下进行的,表明这些反应均为放热反应。由图 6b 可知,在同样的温度范围内,反应(1)~(4)的吉布斯自由能变化(ΔG 值)均为负值,表明这些反应在考察温度范围内均可自发进行。从反应(1)~(3)的 ΔG 值可以看出,反应(3)的 ΔG 值比反应(1)和(2)小很多,说明生成 Al₃Ti 的铝热还原反应比生成单质 Ti 和

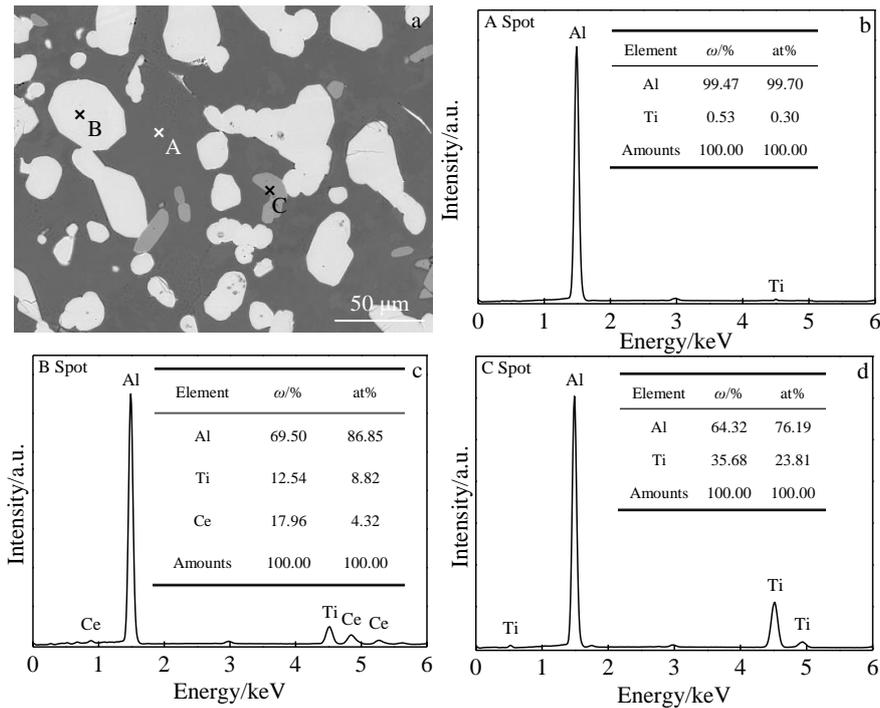


图 5 Al-Ti-Ce 中间合金的显微形貌及 A 点、B 点和 C 点的 EDS 能谱

Fig.5 Micrographs (a) of Al-Ti-Ce master alloy and EDS spectra of spot A (b), spot B (c) and spot C (d) in Fig.5a

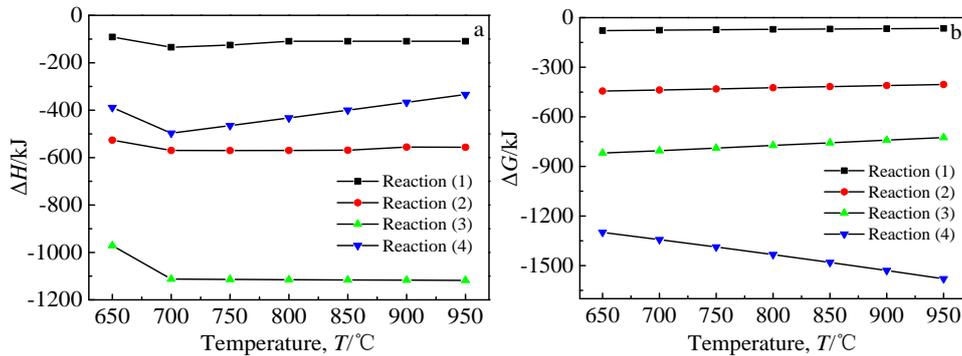


图 6 反应(1)、(2)、(3)和(4)的焓变(ΔH)和吉布斯自由能变化(ΔG)与温度(T)的关系

Fig.6 Relationship between ΔH (a), ΔG (b) and T in chemical reaction equations of (1)-(4)

Ce 的反应容易得多, 而反应(4)的 ΔG 值比反应(3)更低, 而且其 ΔG 值与反应(1)~(3)的变化趋势不同, 随着温度的升高, ΔG 值不断降低, 这说明原料中添加 K₂TiF₆ 后有利于产物 Al₃Ti 相的生成。由于缺乏 Ti₂Al₂₀Ce 化合物的热力学数据, 没能计算出反应(5)与(6)的 ΔG 与 T 之间的关联, 然而从反应(3)与(4)的优先性以及 XRD 结果中 Ti、Ce 元素仅以 Al₃Ti 和 Ti₂Al₂₀Ce 相存在, 而无单质 Ti、Ce 存在, 以及反应生成 Ti₂Al₂₀Ce 相所需质点的配位数, 可以推测反应(6)发生的可能性大于反应(5), 而反应(1)很可能是生成 Ti₂Al₂₀Ce 相的速率控制环节。王连登等人研究采用氟盐法制备 Al-Ti-Ce 四元中间合金的热力学时, 分析论证了反应(4)和(5)的存在^[19]。

上述列举的化学反应主要从合成 Al-Ti-Ce 三元中间合金过程中起始反应物与生成物的角度提出的, 并不能包含所有中间过渡的化学反应, 特别是原料 TiO₂、CeO₂、中间产物 Al₂O₃ 与混合电解质之间的各种分解、氟化、氧化、置换等反应。由于高温熔盐体系的复杂性, 目前人们对 Na₃AlF₆-Al₂O₃ 二元熔盐体系的构成和实际发生的化学反应尚不清楚, 然而普遍认为 Na₃AlF₆ 熔融后的电解质体系中阳离子是以简单 Na⁺形式存在, 而阴离子主要是以 AlF₆³⁻和 AlF₄⁻的形式存在。由于 O²⁻半径(0.140 nm)与 F⁻半径(0.133 nm)相近, 而与 Cl⁻半径(0.181 nm)差别较大, 氧化物溶质易溶解于氟盐电解质中, O²⁻常占据 F⁻的位置。福兰德根据 Al₂O₃ 在冰晶石中的偏摩尔热焓和

冰点降低的测试结果, 认为低浓度 Al_2O_3 与 Na_3AlF_6 之间的反应主要与熔盐中的 AlF_6^{3-} 反应生成 $\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$ 离子^[27], 而在本研究中, 根据反应(1)~(3)和原料中氧化物的量, 可以判断生成 Al_2O_3 的量较少, 符合低浓度 Al_2O_3 与 Na_3AlF_6 之间的反应, 生成的 Al_2O_3 主要以 $\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$ 离子形式溶解于电解质中, 因此中间合金产物中没有测量出任何 Al_2O_3 成分。TiO₂ 和 CeO₂ 的情况与 Al_2O_3 类似, 它们除了与电解质 Na_3AlF_6 -NaCl-KCl 反应之外, 还会同添加剂 K_2TiF_6 发生反应, 中间产物可能为 Ti、Ce 的氟氧化物和氯氧化物, 之后进一步反应生成最终的中间合金相。

3 结 论

1) 在所有实验条件下, 制备的 Al-Ti-Ce 中间合金均由 α -Al、 Al_3Ti 、 $\text{Ti}_2\text{Al}_{20}\text{Ce}$ 三相组成, α -Al 是基体成分, Ti 在中间合金中以 Al_3Ti 和 $\text{Ti}_2\text{Al}_{20}\text{Ce}$ 的形式存在, Ce 在中间合金中仅以 $\text{Ti}_2\text{Al}_{20}\text{Ce}$ 的形式存在。

2) 单因素实验结果表明中间合金中 Ti、Ce 浓度随着反应时间的延长和 K_2TiF_6 添加量的增加单调增加, 随着反应温度、 Na_3AlF_6 配比的增加先增加后降低, 在这 4 种工艺因素中, 反应温度的影响最为显著。最佳的单因素条件为: 反应时间 90 min, 反应温度 850 °C, Na_3AlF_6 质量分数 40%, K_2TiF_6 添加量 20mol%。

3) 热力学分析结果表明, 利用 Na_3AlF_6 -NaCl-KCl 混合电解质体系, 采用铝热还原法制备 Al-Ti-Ce 中间合金过程中, 反应(1)~(4)均可能发生, 反应(3)、(4)生成的 Al_3Ti 即可作为中间相生成 $\text{Ti}_2\text{Al}_{20}\text{Ce}$, 又可作为剩余相保留在中间合金中。

参考文献 References

- [1] Li Pengting, Liu Sida, Zhang Lili *et al. Materials & Design*[J], 2013, 47: 522
- [2] Wang Enzhao, Gao Tong, Nie Jinfeng *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 594: 7
- [3] Wang Tongmin, Fu Hongwang, Chen Zongning *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2012, 511(1): 45
- [4] Zhao Jianhua(赵建华), He Jiansheng(何建生), Li Pu(李 璞) *et al. Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2017, 48(3): 3127
- [5] Li Shimin, Sadayappan Kumar, Apelian Diran. *Metallurgical and Materials Transactions B*[J], 2013, 44(3): 614
- [6] Tang Peng, Li Wenfang, Wang Kang *et al. Materials & Design*[J], 2017, 115: 147
- [7] Cui Xiaoli, Wu Yuying, Liu Xiangfa *et al. Materials & Design*[J], 2015, 86: 397
- [8] Wang Tao, Gao Tong, Zhang Ping *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 589: 19
- [9] Ghadimi H, Hossein Nedjhad S, Eghbali B. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2013, 23(6): 1563
- [10] Pramod S L, Prasada Rao A K, Murty B S *et al. Materials & Design*[J], 2015, 78: 85
- [11] Ma Tengfei, Chen Ziyong, Nie Zuoren *et al. Journal of Rare Earths*[J], 2013, 31(6): 622
- [12] Ding Wanwu, Xu Chen, Hou Xingang *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 776: 904
- [13] Jang Poknam, Li Hyonmo, Kim Wenjae *et al. JOM*[J], 2015, 67(5): 1130
- [14] Cheng Changxue(程昌学), Yang Xiangjie(杨湘杰), He Yi(何毅) *et al. Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2018, 42(11): 1127
- [15] He Yongdong(贺永东), Zhou Xinfeng(周新锋), He Lei(何 蕾) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(9): 2965
- [16] Zhao Hongliang, Song Yong, Li Miao *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2010, 508(1): 206
- [17] Zhao Hongliang, Yue Jinsheng, Gao Ya *et al. Rare Metals*[J], 2013, 32(1): 12
- [18] Xu Cong, Xiao Wenlong, Zhao Weitao *et al. Journal of Rare Earths*[J], 2015, 33(5): 553
- [19] Wang Liandeng(王连登), Wei Zheliang(魏喆良), Yang Xiaobao(杨小宝) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2013, 23(10): 2928
- [20] Wang Xuejiao, Xu Cong, Muhammad Arfan *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2014, 24(7): 2244
- [21] Wang Zhengjun(王正军), Si Naichao(司乃潮). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(6): 1494
- [22] Contreras A, Bedolla E, Pérez R. *Acta Materialia*[J], 2004, 52(4): 985
- [23] Aguilar E A, León C A, Contreras A *et al. Composites Part A*[J], 2002, 33(10): 1425
- [24] Zhang M X, Kelly P M, Ma Q *et al. Acta Materialia*[J], 2005, 53(11): 3261
- [25] Wang X J, Xu C, Muhammad A *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2014, 24(7): 2244
- [26] Nie J F, Sridhara S, Muddle Bs C. *Metallurgical Transactions A*[J], 1992, 23(12): 3193
- [27] Qiu Zhuxian(邱竹贤). *Metallurgy of the Nonferrous Metals*(有色金属冶金学)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1988: 39

Effect of Aluminothermic Reduction Conditions on the Phase Structure and Chemical Composition of Al-Ti-Ce Master Alloy

Li Sen^{1,2}, Gao Feng^{1,2}, Shen Dongdong^{1,2}, Long Wenyuan^{1,2}, Li Xinsheng^{1,2}, Wang Kaituo^{1,2},
Wang Youbin^{1,2}, Toyohisa Fujita^{1,2}, Wei Yuezhou^{1,2}

(1. Guangxi Key Laboratory of Processing for Non-Ferrous Metals and Featured Materials, Nanning 530004, China)

(2. School of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: Al-Ti-Ce master alloy was prepared by aluminothermic reduction of TiO_2 and CeO_2 in Na_3AlF_6 - NaCl - KCl electrolytic system. The effects of reaction time, reaction temperature, electrolytic composition (mass fraction of Na_3AlF_6) and K_2TiF_6 dosage on the phase structure and chemical composition of Al-Ti-Ce master alloy were studied. The experimental results show that there are only three phases in the Al-Ti-Ce master alloy, which are α -Al, Al_3Ti and $\text{Ti}_2\text{Al}_{20}\text{Ce}$, at the range of process parameters used in each experiment, and the optimal single-factor parameters in preparing Al-Ti-Ce master alloy by aluminothermic reduction are as follows: reaction time 90 min, reaction temperature 850 °C, content of Na_3AlF_6 40wt%, K_2TiF_6 dosage 20mol%. The results of thermodynamic analysis further show that the main several chemical reactions proposed in this study are feasible on the checked experimental conditions.

Key words: Na_3AlF_6 - NaCl - KCl electrolytic system; aluminothermic reduction; Al-Ti-Ce master alloy; phase structure; chemical composition

Corresponding author: Gao Feng, Ph. D., Associate Professor, School of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning 530004, P. R. China, E-mail: gaofeng@gxu.edu