

# 金属热还原法制备钛铝中间合金

宋玉来, 豆志河, 张延安, 刘燕, 牛丽萍

(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:** 以  $\text{TiO}_2$  为原料,  $\text{KClO}_3$  为发热剂, Al 为还原剂和合金化剂, Ca 为深度还原剂, 通过金属热还原法制备钛铝中间合金, 考察了单位质量热效应、造渣剂配比和还原剂加入量及组成对反应过程稳定性、合金成分及收率的关系。研究表明: 用 Ca 和 Al 作为还原剂时, 体系绝热温度分别是 2426 和 1806 K, 反应制得的钛铝中间合金由  $\text{TiAl}$ 、 $\text{Ti}_3\text{Al}$  和少量的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  夹杂相组成, 化学分析合金中 Ti、Al、O 质量分数分别为 58.36%、40.19% 和 1.41%。

**关键词:** 钛铝中间合金; 单位质量热效应; 绝热温度; 金属热还原

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)03-1015-05

钛铝中间合金具有密度低、比强度高、高温力学性能和抗腐蚀、抗氧化性能好等优点, 已被广泛应用于航空航天、舰船、高端汽车装备及核电领域<sup>[1-4]</sup>。在 600~800 °C 范围内, 钛铝中间合金的比强度与当前普遍应用的镍基高温合金非常接近, 而密度仅为镍基合金的 1/2, 作为结构材料, 可以大幅降低产品质量, 提高能源效率, 是最有可能取代镍基合金的结构材料。此外, 由于钛铝中间合金的无磁性, 还可以用于军事领域, 具有广泛的应用前景。

当前钛铝中间合金的制备方式主要有粉末冶金法、熔盐电解法、电铝热法和炉外铝热还原法<sup>[5-10]</sup>。自从 Chen 等<sup>[5]</sup>在 2000 年发表于 Nature 上的一篇以熔盐电解的方式制取金属钛的论文以来, 许多研究者都对熔盐电解制备金属钛的冶金过程进行了大量研究, 并拓展到钛合金的制备过程<sup>[11-15]</sup>, 但由于电解过程中电流效率低, 且稳定性较差, 制备过程中需要更换电极, 使该方法难以用于大规模、连续性地制备钛及其合金。此外, Maeda、鲁雄刚等<sup>[7,9]</sup>通过电铝热的方法制备得到钛铝中间合金, 制备合金中氧质量分数为 1.5%, 且为了降低渣系熔点, 改善熔渣流动性, 在制备过程中添加了适量的  $\text{CaF}_2$ , 由于铝热反应过程极短, 很难用于大批量制备钛铝中间合金。Feng 等<sup>[8]</sup>以含钛的氟盐为原料, 通过真空铝热还原法制备得到海绵状钛铝中间合金。Kamali 等<sup>[6]</sup>以二氧化钛为原料, 高氯酸钾为发热剂, 通过铝热还原法制备得到钛铝中间合金, 整个反应在一个密闭的反应罐中进行, 难以实现连续性制备钛铝合金。黄伯云等<sup>[10]</sup>以预合金粉末或元素粉末为原料, 通过真空烧结

或热压成型的方法制备得到钛铝中间合金, 而作为合金最重要的成分之一——海绵钛的制备仍是以传统的克劳尔法 (Kroll method) 为主, 原料经历了氯化、电解、精馏等过程, 使得粉末冶金过程的原料成本昂贵, 这也是当前钛铝中间合金成本居高不下的主要原因。因此, 如何降低原料和制备成本是拓展钛铝中间合金应用的重要研究方向。

本研究以  $\text{TiO}_2$  为原料,  $\text{KClO}_3$  为发热剂, 通过金属热还原法制备钛铝中间合金, 通过调整物料配比可以使反应连续稳定进行, 获得成分均匀的钛铝中间合金铸锭。最后, 采用 X 射线衍射 (XRD) 仪、扫描电子显微镜 (SEM)、Profile 型全谱直读光谱 (ICP) 仪和氧氮氢分析仪分别对合金的物相组成、微观形貌和化学成分进行分析和表征。

## 1 实验

实验原料如表 1 所示。

金属热还原制备钛铝中间合金经历了烘料、配料、混料工序, 然后再将混合料移入自制的自蔓延反应器中, 混合料顶部放置 0.3 g 的镁粉作为引燃剂, 点火进行自蔓延反应, 待反应结束后将金渣破碎分离得到合金锭, 最后分别取样进行检测分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 绝热温度计算

对于任意一个化学反应, 反应过程中所释放的热量 ( $Q$ ) 可以用下式表示:

收稿日期: 2019-03-25

基金项目: 重点基础研发计划(2017YFB0305401-2); 中央直属高校基本科研业务费(N170908001, N172506009)

作者简介: 宋玉来, 男, 1988 年生, 博士, 东北大学冶金学院, 辽宁 沈阳 110819, E-mail: songyulajinyou@163.com

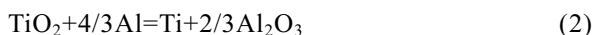
表 1 金属热还原制备钛铝中间合金原料

Table 1 Preparation of TiAl master alloy by metallothermic reduction

Ingredient	Granularity	Purity/%
TiO <sub>2</sub>	0.1~0.3 μm	99.5
Al	0.2~2.5 mm	99.5
Ca	0.1~3 mm	99.5
KClO <sub>3</sub>	≤2 mm	99.5
CaO	≤0.25 mm	99.5
Mg	≤0.2 mm	99.5

$$Q = \Delta_r H_m^\theta + \int_{298.15}^{T_{ad}} \sum (V_i C_{pi}) dT \quad (1)$$

式中,  $\Delta_r H_m^\theta$  为该反应的标准摩尔生成焓,  $\sum (V_i C_{pi})$  为生成物热容的和,  $T_{ad}$  为该反应的绝热温度。当一个化学反应处于绝热条件下时, 反应过程与环境的热量交换为零 ( $Q=0$ ), 即反应过程释放的热量全部用来加热物料自身。对于分别用 Al 和 Ca 还原 TiO<sub>2</sub> 时, 反应方程式如下所示:



通过计算可以得到反应式(2)、(3)的绝热温度分别为 1533 °C (1806 K) 和 2153 °C (2426 K)。苏联学者 Merzhanov<sup>[16]</sup>认为, 当某一个化学反应的绝热温度不低于 1527 °C (1800 K) 时, 反应一经引燃就不需要额外补充能量即可自发进行下去。据此判据可以看出, 当单独采用 Al 或 Ca 作还原剂时, 反应发生后均能自发进行。

### 2.2 不同单位质量热效应对合金收率的影响

单位质量热效应 (heat effect per unit mass) 是自蔓延反应的另一个重要考察参数, 其值越大, 反应越剧烈, 反之则趋于平缓。此部分考察了单位质量热效应为 3000 ~ 3400 J/g 时合金收率的变化趋势, 结果如图 1 所示。

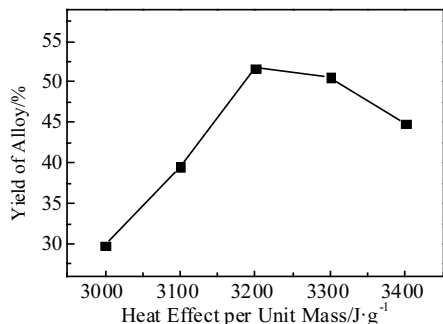


图 1 合金收率与单位质量热效应的关系

Fig.1 Relationship between yield of alloy and heat effect per unit mass

从图 1 可以看出, 在 3000 ~ 3400 J/g 范围内, 随着单位质量热效应增大, 合金收率先增大后逐渐减小, 这主要是由于单位质量热效应在前期增加时, 反应过程的发热量迅速增大, 使物料的熔化更为充分, 这为二者的分离提供了良好的前提条件, 金属收率增大; 而当单位质量热效应增大到一定程度时, 由于此后反应过于剧烈, 发生喷溅, 使部分反应物料还没来得及反应就被先发生的反应生成的气体冲出炉外, 造成炉料损失, 合金收率降低。因此, 自蔓延反应需要一个合适的单位质量热效应来使反应过程平稳高效进行, 对于钛铝中间合金的制备, 较适合的单位质量热效应为 3200 J/g, 此时对应的合金收率为 51.7%。

### 2.3 不同配渣系数对熔渣成分的影响

自蔓延反应后生成含 Ti、Al、O 之间相互化合形成化合物为主要物相的高温熔体, 而氧化铝作为生成物的重要成分之一, 由于熔点高, 难以自行上浮去除, 这就要配入适量的造渣剂进行造渣来降低渣系熔点, 改善流动性。实验考察理论配渣系数 (CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的比值) 分别为 0.2、0.4、0.6、0.8 时的渣相成分变化, 结果如图 2 所示。

从图中可以看出, 当改变配渣系数时, 渣相中主要物相出现了由 CaO·(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>6</sub> → CaO·(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub> → CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → (CaO)<sub>12</sub>·(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>7</sub> → (CaO)<sub>3</sub>·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的转变, 且变化趋势较为明显。查阅文献可知, CaO·(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 和 CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的熔点分别为 1765、1604 °C<sup>[17]</sup>, 而 (CaO)<sub>12</sub>·(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>7</sub> 与 CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 最低共熔温度为 1395 °C, (CaO)<sub>3</sub>·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 (CaO)<sub>12</sub>·(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>7</sub> 的最低共熔温度为 1400 °C<sup>[18]</sup>, 结合 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 二元相图<sup>[19]</sup>, 保证熔渣有较好的流动性, 控制 CaO 含量占总渣量的 45% 或 52% 左右为宜。调整物料配比使反应后渣相产物尽可能趋向于 (CaO)<sub>12</sub>·(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>7</sub> 和 CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相, 比较合理的配渣系数为 0.6 左右。

### 2.4 合金的微观形貌和组成

当用 Al 作为还原剂制备钛铝中间合金时, 由于钛铝之间极易生成金属间化合物, 导致按化学计量比进行配料时, 合金的铝含量超标。因此, 为控制合金的铝含量在合理的范围内, 物料配铝均不足, 实验考察配铝系数在 0.6~1.0 范围内时合金铝含量的变化, 合金的 XRD 图谱如图 3 所示。

由图 3 可以看出, 合金的物相组成主要有 TiAl、Ti<sub>3</sub>Al 和 TiAl<sub>2</sub>, 且随配铝系数增大, 合金中逐渐出现 TiAl<sub>2</sub> 相, Ti<sub>3</sub>Al 相消失。合金的扫描电镜照片和化学成分分析分别如图 4<sup>[20]</sup>和表 2 所示。

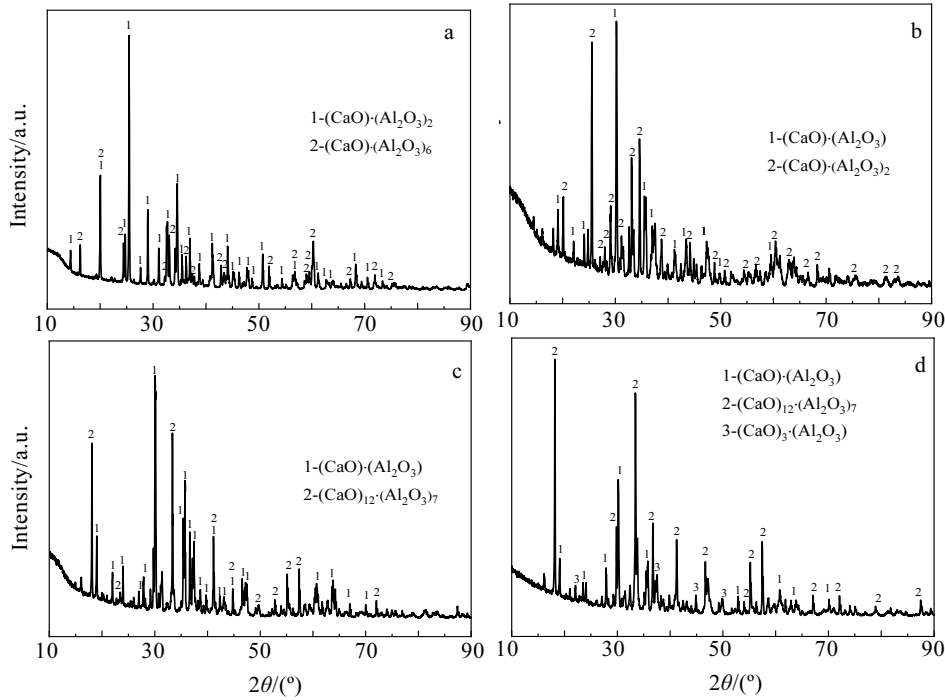


图 2 熔渣成分随配渣系数的变化趋势

Fig.2 Variation trend of composition of slag with different slag addition coefficients: (a) 0.2, (b) 0.4, (c) 0.6, and (d) 0.8

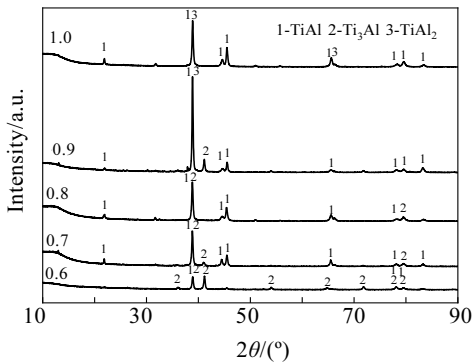


图 3 不同配铝系数下合金的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of alloy with different Al addition coefficients

由图 4 可以看出，合金主要由 TiAl 相基底和少量的 Ti<sub>3</sub>Al、TiAl<sub>2</sub> 以及 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相组成。结合表 2 可知，随着铝粒配入量的增加，体系还原能力增强，钛的氧化物还原更彻底，合金氧含量明显降低，同时由于铝粒加入的增多，合金中钛含量出现降低趋势。当配铝系数为 0.8 时，合金中 Ti 质量分数为 56.93%，Al 质量分数为 39.85%，O 质量分数为 2.92%，Ti 的还原率达到最高的 37.96%，剩余的钛仍以氧化物形式存在于熔渣中，继续提升配铝量已不能起到更好的还原效果反而会增加合金中的含

铝量。当控制合金铝含量一定时，采用单一的铝还原剂还原 TiO<sub>2</sub> 存在还原极限，若要进一步还原钛氧化物，需要采用还原能力更强的还原剂，在下一小节将讨论采用复合还原剂对钛铝中间合金制备的影响。

### 2.5 复合还原剂对制备钛铝中间合金的影响

当采用钙铝的混合物作为制备钛铝中间合金的复合还原剂时，本组实验中还原剂配入量为理论配入量的 80%，钙占还原剂的比（钙占比  $R_{Ca}$ ）为 5% ~ 30%，从反应过程来看，随着还原剂中钙占比提高，反应的剧烈程度加强，当还原剂中钙占 30% 时，反应过程难以控制，有喷溅现象发生。对反应后合金的成分检测分析，结果如表 3 所示。

由表 3 可以看出，采用复合还原剂时，钛的收率显著提高，这是由于 Ca 的还原能力强于 Al，当同时将二者添加到混合料中还原 TiO<sub>2</sub> 时，原位生成的部分钛低价氧化物会进一步被加入的 Ca 还原，之后又与部分铝结合生成钛铝中间合金；而当  $R_{Ca}$  为 30% 时，钛的收率大幅下降，这主要是由于反应过程的喷溅损失。当复合还原剂中钙占比增加时，合金中氧含量升高，而铝含量下降。此外，还原剂中部分铝被钙取代后，由于钙还原的绝热温度远大于铝还原 TiO<sub>2</sub> 的绝热温度，相当于提高了反应体系的单位质量热效应，使反应过程趋于剧烈，当超过极限范围后，过于快速的反应过程并不能强

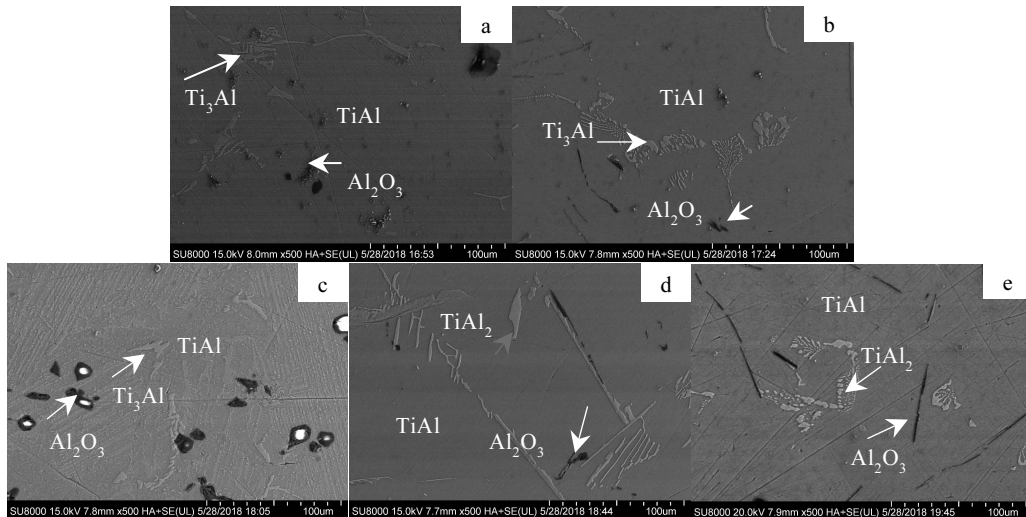


图 4 不同配铝系数下合金的 SEM 照片

Fig.4 SEM images of alloys under different Al addition coefficients: (a) 0.6, (b) 0.7, (c) 0.8, (d) 0.9<sup>[20]</sup>, and (e) 1.0

化动力学条件，不利于合金的产出。与采用 Al 作为还原剂时相比，合金氧含量下降，钛的收率提高，说明复合还原剂更有利于脱氧过程。因此，为了使反应能够平稳连续进行，当采用复合还原剂时，应适当降低体系的单位质量热效应。

表 2 不同配铝系数下合金的成分

Table 2 Composition of alloy with different Al addition coefficients

Al addition coefficient	Yield of Ti/%	Element content, ω/%		
		Ti	Al	O
0.6	16.40	67.51	26.27	6.10
0.7	23.68	60.43	36.87	2.67
0.8	37.96	56.93	39.85	2.92
0.9	35.47	58.68	40.02	1.21
1.0	34.59	57.36	41.52	1.10

表 3 不同复合还原剂制备合金的成分

Table 3 Composition of alloy with different compound reducing agents

$R_{Ca}/\%$	Yield of Ti/%	Element content, ω/%		
		Ti	Al	O
5	37.31	48.36	50.10	1.00
10	43.41	50.97	47.69	1.25
15	49.36	58.36	40.19	1.41
20	50.25	55.09	42.88	1.99
25	51.46	58.04	39.69	2.26
30	43.37	61.83	35.50	2.61

### 3 结 论

1) 通过调整原始物料成分可以使金属热还原反应连续稳定进行。实验得到钛铝中间合金物相主要由 TiAl 和 Ti<sub>3</sub>Al 相组成，此外还含有少量的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 夹杂；在配铝还原剂系数为 0.8 的条件下，采用复合还原剂且钙占还原剂的比( $R_{Ca}$ )为 15%时，合金中 Ti、Al、O 质量分数分别为 58.36%，40.19%和 1.41%。

2) 采用钙和铝组成的复合还原剂可以降低合金中 Al 和 O 含量，提高 Ti 的收率；此外为控制反应平稳连续进行，提高复合还原剂中钙占比的同时还应当适当降低体系的单位质量热效应。

#### 参考文献 References

[1] Yang Chao (杨超). *Foundry Technology*(铸造技术)[J], 2014, 35(9): 1933

[2] Bewlay B P, Nag S, Suzuki A *et al. Materials at High Temperatures*[J], 2016, 44(4-5): 549

[3] Yang Guanjun (杨冠军). *Titanium Industry Progress*(钛工业进展)[J], 2001, 18(3): 1

[4] Feng Yingfang (冯颖芳). *China Titanium Industry*(中国钛业)[J], 2014, 31(3): 8

[5] Chen G Z, Fray D J, Farthing T W. *Nature*[J], 2000, 407: 361

[6] Kamali A R, Razavizadeh H, Hadavi S M M. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2007, 23(3): 367

[7] Maeda M, Yahata T, Mitugi K *et al. Materials Transactions, JIM*[J], 1993, 34(7): 599

[8] Zhao Kun, Feng Naixiang, Wang Yaowu. *Intermetallics*[J],

- 2017, 85: 156
- [9] Li Jun(李 军), Lu Xionggang(鲁雄刚), Yang Shaoli(杨绍利) *et al. Iron Steel Vanadium Titanium(钢铁钒钛)*[J], 2017, 38(5): 46
- [10] Liu Yong(刘 咏), Huang Boyun(黄伯云), Zhou Kechao(周科朝) *et al. Journal of Aeronautical Materials(航空材料学报)*[J], 2001, 21(4): 50
- [11] Liu Meifeng(刘美凤), Guo Zhancheng(郭占成), Lu Weichang(卢维昌). *Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报)*[J], 2004, 14(10): 1752
- [12] Wang Bixia(王碧侠), Lan Xinzhe(兰新哲), Zhao Xicheng(赵西成) *et al. Chinese Journal of Rare Metals(稀有金属)*[J], 2006, 30(5): 671
- [13] Liu Meifeng, Guo Zhancheng, Lu Weichang. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*[J], 2013, 114(2): 87
- [14] Du Jihong(杜继红), Xi Zhengping(奚正平), Li Qingyu(李晴宇) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2008, 37(12): 2240
- [15] Ma M, Wang D H, Hu X H *et al. Chemistry-A European Journal*[J], 2006, 12: 5075
- [16] Merzhanov A G. *Journal of Materials Chemistry*[J], 2004, 14: 1779
- [17] Xie Senlin(谢森林). *Thesis for Master(硕士论文)*[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2012
- [18] Dou Zhihe(豆志河), Zhang Ting'an(张延安), Yao Jianming(姚建明) *et al. The Chinese Journal of Process Engineering(过程工程学报)*[J], 2009, 9(1): 246
- [19] Hallstedl B. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 1990, 73(1): 15
- [20] Song Yulai, Dou Zhihe, Zhang Ting'an *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 789: 266

## Preparation of TiAl Master Alloy by Metallothermic Reduction

Song Yulai, Dou Zhihe, Zhang Ting'an, Liu Yan, Niu Liping

(Key Laboratory of Ecological Metallurgy of Multi-metal Intergrown Ores of Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

**Abstract:** TiAl master alloy was prepared by metallothermic reduction method, using  $\text{TiO}_2$  as raw material,  $\text{KClO}_3$  as heating agent, Al as reducing agent and alloying agent, Ca as deep reducing agent. The influence of heat effect per unit mass, the proportion of slag-making agent, the amount and composition of reducing agent on the stability of the reaction process, the composition and yield of alloy were investigated. The results show that when Ca and Al are used as reducing agents, the adiabatic temperature of the system is 2426 and 1806 K, respectively. The TiAl master alloy is composed of TiAl,  $\text{Ti}_3\text{Al}$  and a small amount of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  inclusions. The contents of Ti, Al and O in the alloy are 58.36wt%, 40.19wt% and 1.41wt%, respectively.

**Key words:** TiAl master alloy; heat effect per unit mass; adiabatic temperature; metallothermic reduction

---

Corresponding author: Dou Zhihe, Ph. D., Processor, School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, P. R. China, Tel: 0086-24-83686283, E-mail: douzh@smm.neu.edu.cn