

钛及钛合金的新型多级深度热还原技术

张延安, 豆志河

(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: 提出了“多级深度热还原”的理念, 即镁/铝热自蔓延-多级深度还原制备钛及钛合金技术, 利用该技术成功制备出纯度为 99.69% 的高纯还原钛粉, 氧含量 < 0.15% 的 Ti6Al4V 合金粉; 制备出 20 kg 级的 TiAl 合金铸锭, 其 Ti/Al 原子比为 1:1, 氧含量为 0.09%。该研究成果已在山东淄博傅山企业集团推广应用, 所建成的 200 t/a 钛粉生产线于 2019 年 12 月全线贯通投产。实践证明, 该技术有效解决了传统金属热还原无法彻底还原 TiO₂ 直接制备钛及钛合金的难题, 可使钛材生产成本降低 30% 左右, 为钛材低成本清洁制备与应用奠定了工业化基础。

关键词: 钛; 低成本制备; 清洁制备; 多级深度热还原

中图分类号: TF823

文献标识码: A

文章编号: 1009-9964(2020)02-043-06

A Novel Multi-stage Deep Thermal Reduction Technology for Titanium and Its Alloys

Zhang Tingan, Dou Zhihe

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

Abstract: The concept of ‘multi-stage deep thermal reduction’ was proposed, the technology of magnesium/aluminum thermal self-propagating high-temperature synthesis (SHS) multi-stage deep reduction to prepare titanium and its alloys. The high purity reduced titanium powder with purity of 99.69%, Ti-6Al-4V powder with oxygen content less than 0.15% and TiAl alloy ingot of 20 kg scale (the atomic ratio of Ti/Al was 1:1) with oxygen content 0.09% were successfully prepared with this technology. The achievements have been successfully transformed and applied in Shandong Fushan Group. The 200 t/a reduced titanium powder industrial demonstration line was successfully put into operation on December, 2019. This technology solves the problem that traditional metallothermic reduction can not completely reduce TiO₂ to directly prepare titanium and its alloys, which can reduce the production cost of titanium by about 30%, and lay an industrial foundation for low-cost clean preparation and application of titanium materials.

Key words: titanium; low cost preparation; clean preparation; multi-stage deep thermal reduction

结构金属中, 钛在地壳中的含量中仅次于铝、铁、镁, 比铜、镍、铅、锌总储量还多, 被誉为“全能金属”、“海洋金属”、“太空金属”。现有钛材利用仍以 Kroll 法^[1]生产海绵钛为基础, 存在工艺流程长、能耗高、污染大等缺点, 尤其是海绵钛生产成本较高, 已成为限制钛材大规模应用的瓶颈。为降

低生产成本, ITP 公司开发了 Armstrong 法^[2], 即将 TiCl₄ 蒸气喷射到流动的钠流中, 通过还原得到金属钛。另一种是 TiCl₄ 熔盐电解法^[3], 该法一度被认为最有可能替代 Kroll 法, 但至今未能实现工业化。上述 2 种方法仍以 TiCl₄ 为原料, 难以从根本上解决 Kroll 法面临的成本及环境问题。2000 年 Chen 等人在《Nature》上公开报道了“CaCl₂ 熔盐中直接电解还原 TiO₂ 制备金属钛”的 FFC 工艺^[4], 英国 BTi 公司联合美国 TIMET 公司共同推进 FFC 的工业化, 国内中科院等机构也对 FFC 法进行了大量研究, 但均停留在实验室阶段^[5,6]。京都大学提出 CaCl₂ 熔盐中电

收稿日期: 2019-11-19

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

通信作者: 张延安(1960—), 男, 教授。

解 CaO 获得金属钙从而还原 TiO_2 制备金属钛的 OS 工艺^[7], 上海大学提出利用固体透氧膜制备海绵钛的 SOM 工艺^[8], 北京科技大学提出电解可溶性阳极 Ti_2O_3 制备金属钛的 USTB 工艺^[9,10], 以上工艺均亦未见工业化应用的报道。近年来, 金属热还原 TiO_2 制备金属钛作为一种短流程清洁制备方法日益受到关注, 东京大学 Okabe 等人提出利用钙蒸气直接还原 TiO_2 的 PRP 工艺^[11], 但在规模化制备上一直未取得突破。镁热还原 TiO_2 制备金属钛工艺一直无法突破 2% 的脱氧极限限制。铝热还原 TiO_2 制备金属钛具有充分的热力学条件, 但是在还原过程中会形成钛铝金属间化合物, 导致产品中铝含量超标。为解决上述问题, 实现钛的清洁制备, 东北大学张延安教授团队结合 TiO_2 还原过程中逐级相转变规律和相热力学平衡浓度演变规律, 提出了多级深度还原制备钛的新思路, 目前已成功制备出超低氧的高钛铁、钛铝合金、还原钛粉及钛合金粉, 突破了单一金属(铝/镁/钙)直接热还原钛氧化物时存在的脱氧极限限制, 解决了传统金属热还原无法直接制备金属钛及钛合金的难题^[12-16]。

1 多级还原理论

根据不同价态金属离子与电子的亲合力大小不同, 张延安教授团队提出不同价态氧化物采用电负性强弱不同的还原剂进行还原的“多级还原”概念^[12-14]。即首先用电负性较弱的铝/镁等做还原剂对 TiO_2 进行适度还原得到组成为非化学计量比的低价钛氧化物中间产物; 然后采用电负性较强的钙做还原剂对中间产物进行多级深度还原得到深度还原产物; 最后将深度还原产物进行净化提纯得到金属钛/钛合金。

多级还原理论的创新和突破^[13-16] 在于以下 2 个方面。首先, 快速制备非化学计量比的低价钛氧化物中间体, 即一次还原。先在还原剂不充分的条件下将 TiO_2 进行镁热或铝热自蔓延快速反应, 得到非化学计量比的低价钛氧化物中间体, 然后在热力学不充分条件下进行快速还原, 从而避免了传统高温还原或熔盐电解中强还原条件下因 Ti-Me-O 复合钛酸盐副产物大量形成而导致热力学和动力学条件变差的难题。例如利用 FFC 法电解 TiO_2 制备钛的过程中会生成 CaTiO_3 副产物, 电解 Ta_2O_5 制备 Ta 的过程中会生成 $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ 副产物, 而且在后续的提纯净化

过程中无法分离去除。当前工业化制备海绵钛的方法是将钛氧化物经过高温氯化得到 TiCl_4 , 然后再对 TiCl_4 进行镁热还原获得海绵钛, 其根本目的就是为了克服氧化钛直接还原过程中 Ti-Me-O 复合钛酸盐副产物的生成。

一次还原后, 将非化学计量比的低价钛氧化物中间体进行深度还原, 在此过程中 Ti-Me-O 复合钛酸盐相会被进一步还原去除, 实现彻底脱氧的目的。以此从根本上突破了钛加工材生产对 Kroll 法的依赖, 大大降低了钛合金深加工过程中的精炼负担, 对实现钛材的低成本绿色生产和应用具有重要意义。

2 铝热自蔓延还原-钙热深度还原技术

目前, 钛加工材的生产基本是以 Kroll 法生产的海绵钛为原料, 经过重熔精炼和合金化熔炼得到钛锭, 再经深加工得到钛材, 或者以海绵钛粉为原料经过粉末冶金得到钛材, 但无论哪种路线均无法摆脱 Kroll 法生产海绵钛的过程。针对以 Kroll 法为基础的钛材生产过程中存在的能耗高、污染大以及生产成本高等缺陷, 以多级还原理论为指导, 提出了铝热自蔓延还原-钙热深度还原技术制备钛合金的新思路, 实现了钛合金低成本清洁制备技术的突破。首先在欠铝条件下进行铝热自蔓延快速反应, 制备出组成为非化学计量比的低价钛氧化物熔体, 即一次还原产物; 然后进行辅助保温强化金渣分离, 得到 Al 含量符合钛合金成分设计要求的低氧钛合金熔体; 最后对合金熔体喷吹钙蒸气进行深度还原脱氧得到纯净的钛合金熔体, 浇铸凝固得到钛合金铸锭。

图 1 为一步强化铝热还原和多级还原工艺制备的钛铝钒合金的 SEM 照片。由图 1 可知, 一步强化铝热还原制备的钛铝钒合金中存在明显的 Al_2O_3 夹杂, 但采用多级还原即铝热自蔓延-钙热深度还原

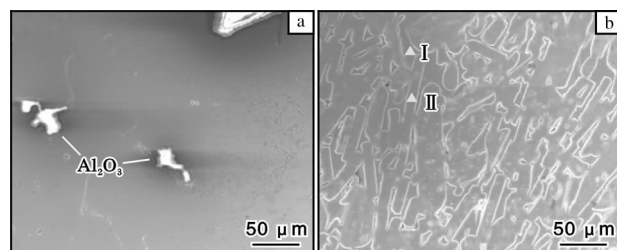


图 1 不同工艺制备的钛铝钒合金 SEM 照片

Fig. 1 SEM photographs of titanium-aluminum-vanadium alloy prepared by different processes: (a) one-step strengthening reduction; (b) multi-stage reduction

制备的钛铝钒合金中夹杂物彻底消失。能谱分析结果显示，多级还原法制备的钛铝钒合金基体相(图 1b 中区域 I)中 Ti 含量为 49.25%，Al 含量为 47.63%，V 含量为 3.12%。析出相(图 1b 中区域 II)中 Ti 含量为 75.84%，Al 含量为 18.87%，V 含量为 2.31%，O 含量为 2.88%。

图 2 是一步强化还原和多级还原工艺制备的高钛铁合金 SEM 照片。从图 2 可以看出，采用一步强化还原制备的高钛铁合金中存在明显的氧化物夹杂和气孔缺陷，这是因为一步还原金渣分离效果不理想。此时合金中 Ti 含量为 72.10%，O 含量为 0.59%，但 Al 残留高达 7.8%，明显超过标准要求。而先在还原剂不足的条件下进行铝热自蔓延还原，然后进行二次深度还原精炼制备的高钛铁合金中，无氧化物夹杂和气孔缺陷，且 Ti 含量进一步提高到 73.25%，Al 残留仅为 1.5%，O 含量降至 0.23%。

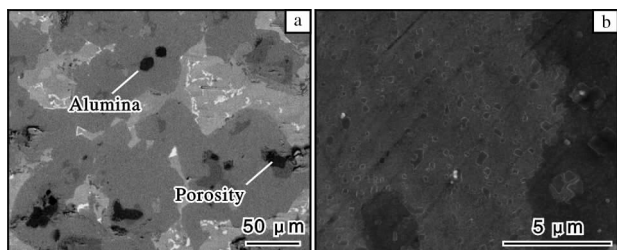


图 2 不同工艺制备的高钛铁合金 SEM 照片

Fig. 2 SEM photographs of high ferrotitanium alloy prepared by different processes: (a) one-step strengthening reduction; (b) multi-stage reduction

图 3 是采用多级还原 + 冷坩埚精炼制备的 20 kg 级 TiAl 合金铸锭及其组织的照片。该 TiAl 合金铸锭中 Ti/Al 原子比为 1:1，O 含量为 0.09%，实现了由 TiO₂ 直接制备 TiAl 合金的技术突破。

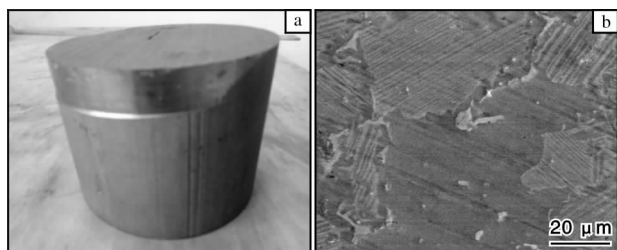


图 3 多级还原 + 冷坩埚精炼制备的 TiAl 合金铸锭及其组织的照片

Fig. 3 Photo of TiAl alloy ingot prepared by multi-stage reduction and cold crucible refining: (a) macro-photograph; (b) SEM photograph

图 4 为采用多级还原 + 冷坩埚精炼制备的 TiAl 合金压缩应力-应变曲线。表 1 为 TiAl 合金在不同温度下的力学性能测试结果。与文献[17]报道的 TiAl 合金性能相比，多级还原 + 冷坩埚熔炼制备的 TiAl 合金在 900 °C 下的屈服强度是文献值的 2.5 倍，断裂强度是文献值的 2.2 倍，杨氏模量是文献值(160 ~ 176 GPa)的 5.3 ~ 5.8 倍。

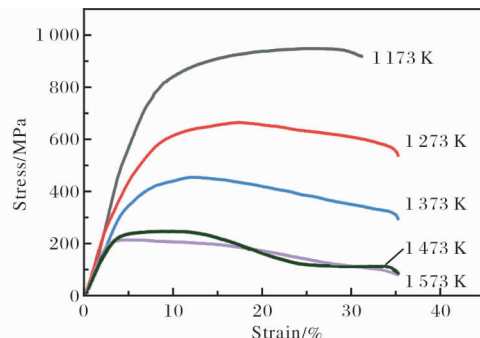


图 4 多级还原 + 冷坩埚精炼制备的 TiAl 合金压缩应力-应变曲线

Fig. 4 Compressive strain-stress curves of TiAl alloy prepared by multi-stage reduction and cold crucible refining

表 1 多级还原 + 冷坩埚精炼制备的 TiAl 合金在不同温度下的力学性能

Table 1 Mechanical properties of TiAl alloy prepared by multi-stage reduction and cold crucible refining at different temperatures

Test temperature /°C	Young's modulus /GPa	Yield strength /MPa	Fracture strength /MPa	Fracture strain /%
900	941.6	834.1	946.0	30.0
1 000	732.8	576.1	663.5	34.0
1 100	641.0	398.1	447.7	34.7
1 200	393.9	226.3	247.5	35.1

3 镁热自蔓延还原 - 钙热深度还原技术

多级深度还原法制备钛粉或钛合金粉技术的核心是：①采用 TiO₂ (制备钛合金粉时还有相应的金属氧化物) 进行镁热自蔓延快速制备出组成为非化学计量比的低价钛氧化物，即一次还原产物；②将一次还原产物进行钙热多级深度还原得到深度还原产物；③将深度还原产物密闭强化浸出，除去其中的副产物相，过滤洗涤干燥得到高纯还原钛粉或钛合金粉；④将浸出过程中产生的金属氯化物浸出液进行喷雾

热解处理,从而实现盐酸的循环再生利用及全流程清洁生产,并得到 MgO 和 CaO 副产物。

3.1 多级深度还原法制备还原钛粉

以 TiO_2 与 Mg 质量比为 1:0.72 时引发自蔓延反应得到的自蔓延产物为原料,添加钙进行深度还原。为探究不同对比对产物组成和微观形貌的影响,研究了钙与自蔓延产物质量比分别为 0.75:1、1:1、1.5:1 时的产物组成及微观形貌。

图 5 为不同配比还原产物浸出后的 XRD 图谱。由图 5 可知,当钙与自蔓延产物质量比为 0.75:1 时,浸出产物的主要相为 Ti ,但还有明显的 TiO 衍射特征峰;当钙与自蔓延产物质量比为 1:1 时, TiO 的衍射特征峰消失;当钙与自蔓延产物质量比为 1.5:1 时,浸出产物中同样只有 Ti 的衍射特征峰,与质量比为 1:1 的产物相比,没有明显变化。

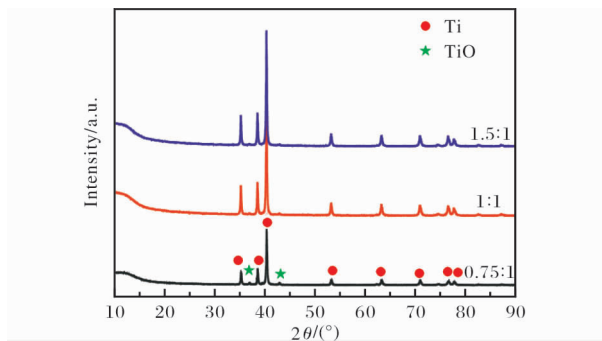


图 5 不同配比还原产物浸出后的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of reduction products after leaching at different ratios

图 6 为还原产物(浸出后)中杂质成分随还原剂配比的变化曲线。分析图 6 可知,当钙与自蔓延产物质量比为 0.75:1 时, O 残余量很高,随着还原剂

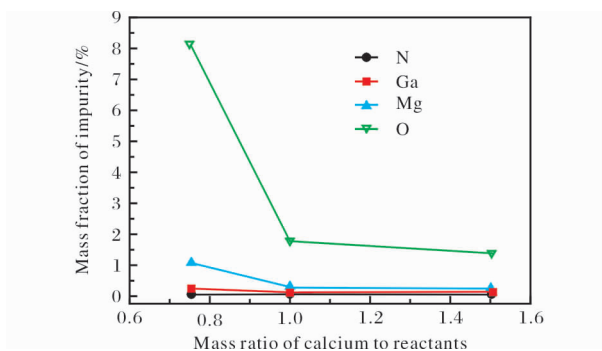


图 6 还原产物(浸出后)中杂质成分随还原剂配比的变化曲线

Fig. 6 Curves of impurity composition in reduction products (after leaching) change with the reducing agent ratio

添加量的增加,产物中的 O 含量降低,当钙与自蔓延产物质量比为 1.5:1 时,产物中的 O 含量为 1.35%。产物中 O 含量明显较高是因为 MgO 的存在在阻碍了传质过程,抑制了还原反应进行,同时与 Ca 发生反应消耗了大量的还原剂。随着还原剂添加量的增加,产物中的 Ca 、 Mg 含量保持在很低的水平基本不变。

图 7 为不同配比还原产物浸出后的 SEM 照片。分析图 7 可知,配比不同时,产物的形貌有很大的差异。当钙与自蔓延产物质量比为 0.75:1 时,产物为块状多面体,并有明显的烧结现象;当钙与自蔓延产物质量比为 1:1 时,产物形貌变为片层状;当钙与自蔓延产物质量比为 1.5:1 时,相对于质量比为 1:1 时的颗粒尺寸和形貌没有明显变化。这是由于 $Ti-Ti_xO$ 颗粒外的包裹层更厚,钙液和钙蒸气的流动难以完全破坏 $Ti-Ti_xO$ 颗粒外部的包裹,同时 MgO 基体的存在导致颗粒内部孔隙率小,使晶粒的长大和颗粒的烧结受到物理空间的限制。

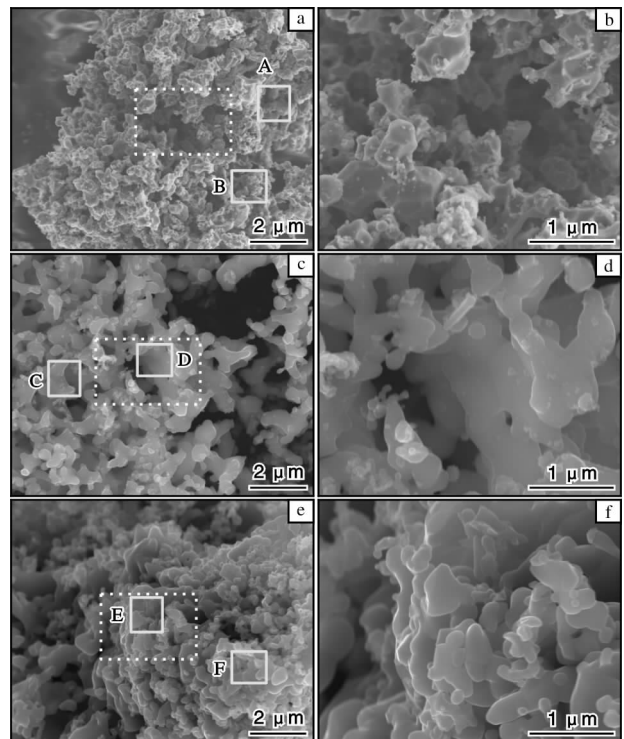


图 7 不同配比还原产物浸出后的 SEM 照片

Fig. 7 SEM images of reduction products after leaching at different ratios: (a, b)0.75:1; (c, d)1:1; (e, f)1.5:1

表 2 为图 7 中不同区域还原产物(浸出后)的能谱分析结果。由表 2 可知,不同配比下各产物中颗粒成分比较均匀。结合图 6 可知,在实验温度条件下,

当还原剂 Ca 与反应物之间的质量比为 0.75:1 时，产物中的 O 含量为 8.06%，这是因为原料中有大量 MgO，与 Ti_xO 形成竞争关系，消耗了一定量的 Ca，阻碍还原反应的进行；当质量比上升到 1:1 时，产物中 O 含量明显下降，这是因为补充的还原剂弥补了 MgO 消耗的缘故。随着还原剂配比的进一步增加，产物中 O 含量无明显变化，这是由于 Ti-Ti_xO 颗粒外的包裹层很厚，钙液和钙蒸气的流动难以完全破坏 Ti-Ti_xO 颗粒外部的包裹，同时 MgO 基体的存在导致颗粒内部孔隙率小，抑制了还原反应的进行。

表 2 图 7 中深度还原产物(浸出后)不同区域的能谱分析结果 (w/%)

Table 2 Energy spectrum analysis results of deep reduction products(after leaching) in different region in fig. 7

Region	Ti	O	Mg	Ca
A	92.69	6.79	0.39	0.12
B	92.90	6.61	0.45	0.04
C	94.34	5.11	0.41	0.14
D	94.82	4.80	0.34	0.04
E	95.26	4.08	0.60	0.05
F	95.92	3.97	0.08	0.03

3.2 多级还原制备 Ti6Al4V 合金粉末

为了探究深度还原过程中还原剂添加量对一次还原效果的影响，在制样压力 5 MPa、温度 900 ℃ 下，将反应物与钙分别按质量比 8:6、8:7、8:8、8:9、8:10 配料，置于流动氩气反应釜中反应 3 h。该实验首先引发 100.934 g TiO₂ + 4.822 g V₂O₅ + 4.032 g Al + 58.17 g Mg 体系的自蔓延反应，酸浸后的自蔓延产物(粒径 ≤ 250 μm)作为原料和金属钙粒进行还原反应。图 8 为不同钙配比下深度还原产物

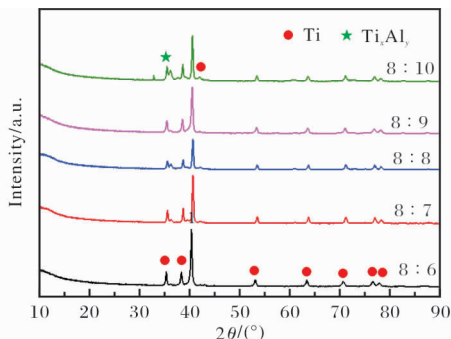


图 8 不同钙配比下深度还原产物酸浸后的 XRD 图谱

Fig. 8 XRD patterns of deep reduction products at different calcium ratios after pickling

酸浸后的 XRD 图谱。由图 8 可知，深度还原产物主要成分为金属钛，随着配钙量的提升产物中出现了 TiAl 固溶体，金属钛的主峰高度有所降低。出现 TiAl 固溶体可能是由于随着钙的增加，在液态金属钙中还原出来的 Ti 和 Al 更容易进行固溶。

图 9 为不同钙配比下深度还原产物酸浸后的 SEM 照片。由图 9 可以看出，产物形貌基本分为 2 种，一种为多个颗粒烧结在一起的网络状结构，单个颗粒尺寸在 1 μm 左右，比原料中最小的 TiO₂ 尺寸 (200 ~ 400 nm) 有所增大。另外一种为致密的块状物。

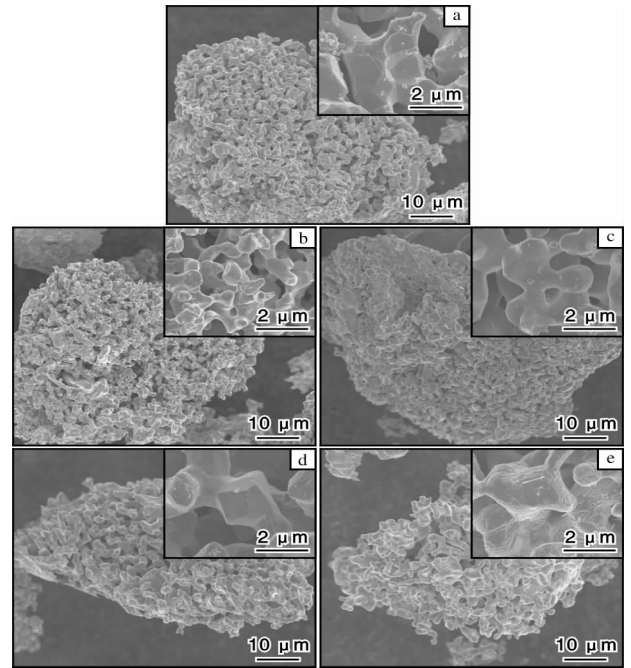


图 9 不同钙配比下深度还原产物酸浸后的 SEM 照片

Fig. 9 SEM images of deep reduction products at different calcium ratios after pickling: (a)8:6; (b)8:7; (c)8:8; (d)8:9; (e)8:10

表 3 为不同钙配比下深度还原产物酸浸后的化学成分分析结果。由表 3 可以看出，随着配钙量增

表 3 不同钙配比下深度还原产物酸浸后的化学成分 (w/%)
Table 3 Chemical composition of deep reduction products at different calcium ratios after pickling

Calcium ratio	Ti	Al	V	Mg	Ca	O	N
8:6	86.054	5.85	3.90	1.20	0.02	2.97	0.006 3
8:7	88.324	6.36	4.17	0.07	-	1.07	0.006 3
8:8	89.563	6.04	3.89	0.01	-	0.49	0.006 6
8:9	88.624	6.26	3.91	0.48	0.06	0.66	0.006 3
8:10	88.844	6.57	3.96	0.01	-	0.61	0.006 4

加,产物酸浸后 O 含量逐渐降低,但 O 含量减小到一定程度后不再减少,说明已经达到了此条件下的反应极限。

4 结 语

东北大学张延安教授团队提出并发展了多级深度还原的冶金热力学理论模型,构建了以钛氧化物为原料的“多级深度还原精炼”短流程制备钛及钛合金的理论体系与方法,发明了铝热/镁热还原-深度多级还原制备钛及钛合金短流程关键技术与核心装备。首次采用新型多级金属热还原制备出 O 含量 < 0.3% 的超低氧高钛铁、20 kg 级 TiAl 合金铸锭、纯度 > 99.0% 的高纯还原钛粉和钛铝钒合金粉,形成发明专利 15 项,国际 PCT 专利 8 项,并且成果以专利实施许可方式在山东淄博傅山企业集团推广应用,2019 年 12 月 200 t/a 钛粉生产线全线贯通投产。该技术解决了传统金属热还原无法彻底还原 TiO₂ 直接制备钛及钛合金的难题,可使钛材生产成本降低 30% 左右,为钛材低成本清洁制备与应用奠定了工业化基础。同时以该理论指导,还开发出 3D 打印用高熔点还原金属粉(W、Mo、Ta、Nb 等),纯度均大于 99.0%,解决了 3D 打印用高端金属粉体原料依赖进口的瓶颈。

参考文献

- [1] Kroll W J. The production of ductile titanium[J]. Journal of The Electrochemical Society, 1940, 78(1): 35-47.
- [2] Gerdemann S J. Titanium process technologies[J]. Advanced Materials & Processing, 2001, 159(7): 41-43.
- [3] Elliott Guy R B. The continuous production of titanium powder using circulating molten salt[J]. JOM, 1998, 50(9): 48-49.
- [4] Chen G Z, Fray D J, Farthing T W. Direct electrochemical

reduction of titanium dioxide to titanium in molten calcium chloride[J]. Nature, 2000, 407: 361-364.

- [5] Fray D J. Emerging molten salt technologies for metals production[J]. JOM, 2001, 53(10): 26-31.
- [6] Chen G Z, Fray D J, Farthing T W. Cathodic deoxygenation of the alpha case on titanium and alloys in molten calcium chloride[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2001, 32(6): 1041-1049.
- [7] Ono K, Suzuki R O. A new concept for producing Ti sponge: calciothermic reduction[J]. JOM, 2002, 54(2): 59-61.
- [8] Uday B P, Adam C P. The use of solid-oxide-membrane technology for electrometallurgy[J]. JOM, 2007, 59(5): 44-49.
- [9] Jiao S Q, Zhu H M. Electrolysis of Ti₂CO solid solution prepared by TiC and TiO₂[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 438(1-2): 243-246.
- [10] Zhang L, Wang S, Jiao S. Electrochemical synthesis of titanium oxycarbide in a CaCl₂ based molten salt[J]. Electrochim Acta, 2012, 75: 357-359.
- [11] Okabe T H, Oda T, Mitsuda Y. Titanium powder production by preform reduction process (PRP)[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 364(1-2): 156-163.
- [12] 东北大学. 一种采用自蔓延冶金法制备超细粉体的清洁生产工艺: CN201310380803.4[P]. 2013-12-25.
- [13] 东北大学. 一种分步金属热还原制备高钛铁的方法: CN201010514572.3[P]. 2012-07-04.
- [14] 东北大学. 一种基于铝热还原-喷吹深度还原直接制备金属钛的方法: CN201410345905.2[P]. 2014-11-05.
- [15] 东北大学. 一种铝热还原熔-渣精炼制备 CuCr 合金铸锭的方法: CN201410345271.0[P]. 2016-04-06.
- [16] 东北大学. 一种基于铝热自蔓延-喷吹深度还原制备钛铁合金的方法: CN201410345901.4[P]. 2014-11-05.
- [17] 彭超群. 循环热处理对 TiAl 基合金组织与性能的影响[D]. 长沙: 中南大学, 2001.

行业动态

俄罗斯 VSMPO-AVISMA 公司 2019 年经营状况

俄罗斯 VSMPO-AVISMA 公司 2019 年营业收入 901.28 亿卢布,较 2018 年增长 1.2%。由于世界范围内原材料及其他物资价格上涨使产品成本增加,导致 2019 年销售利润降至 238.07 亿卢布,较 2018 年下降 25%。

因汇率变动对资产负债的影响,在卢布升值的环境下,公司 2019 年净利润为 232.64 亿卢布,较 2018 年增长 23.8%。息税前利润(EBITDA)为 344.94 亿卢布。

何蕾摘译自俄罗斯生意新闻网