

钒钛应用

铝热还原 TiO_2 制备 Ti-Al 中间合金试验研究

李 军 杨绍利 吴恩辉 侯 静 黄 平

(攀枝花学院, 四川省钒钛材料工程技术研究中心, 四川 攀枝花 617000)

摘 要: 以钛白粉为原料, 采用铝热还原法制备 Ti-Al 中间合金的冶炼工艺。采用单因素试验, 得到最佳工艺参数: 配铝系数为 1.7, 单位热效应为 2850 kJ/kg, 配石灰系数为 0.9。该工艺条件下, 冶炼效果较好, 合金收率较高。对所得 Ti-Al 中间合金进行了 XRD 衍射, 结果表明: Ti-Al 中间合金的主要物相组成为 $\text{Ti}_{3.3}\text{Al}$ 。

关键词: 钛白粉; 铝热还原; Ti-Al 中间合金

中图分类号: TF823, TG146.23 文献标志码: A 文章编号: 1004-7638(2013)06-0021-04

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2013.06.005

Experimental Study on Preparation of Ti-Al Master Alloy by Aluminothermic Reduction of TiO_2

Li Jun, Yang Shaoli, Wu Enhui, Hou Jing, Huang Ping

(Panzhihua University, Sichuan Technology Engineering Research Center for Vanadium & Titanium Materials, Panzhuhua 617000, Sichuan, China)

Abstract: Taking titanium pigment as raw material, experiments were conducted to prepare Ti-Al master alloy by aluminothermic reduction. Through single factor experiments, the optimum result was obtained with aluminum adding coefficient of 1.7, unit thermal effect of 2850 kJ/kg and lime adding coefficient of 0.9. Under this process condition, good smelting results and high yield of alloy were achieved. Analyzed by XRD diffraction, the phase compositions of the Ti-Al master alloy mainly consisted of $\text{Ti}_{3.3}\text{Al}$.

Key words: titanium pigment, aluminothermic reduction, Ti-Al master alloy

0 引言

Ti-Al 合金具有密度轻、强度高、耐热性好、抗蠕变能力强、优异高温力学性能和抗氧化性等特点, 因此 Ti-Al 基合金成为各国研究的重点及热点^[1]。Ti-Al 合金广泛用于航空航天、汽车用材、日常生活用品等领域, 具有广阔的市场前景。

目前制备 Ti-Al 合金的方法主要有粉末冶

金^[2-4]、铸造(铸锭)冶金及钛铝重熔法^[5]冶炼等方法, 这些方法都是采用纯金属 Ti 和纯金属 Al 为原料制备 Ti-Al 合金, 而纯金属 Ti 生产成本高, 价格昂贵, 使制备 Ti-Al 合金的成本非常高, 严重影响 Ti-Al 合金工业化发展。铝热还原技术制备 Ti-Al 合金突破传统的“先提炼纯金属钛, 再熔化进行合金化”的思路, 提出了不经过纯钛提炼工序而直接冶炼 Ti-Al 合金的新工艺。该工艺原料来源广泛, 工艺简单, 设

收稿日期: 2013-05-17

基金项目: 国家自然科学基金(编号 51174122)资助。

作者简介: 李 军(1986—), 男, 重庆人, 硕士研究生, 主要从事有色金属及冶金工艺研究。

备要求低,节省能耗,生成成本低,具有广阔的应用前景。笔者对此进行了尝试。

1 试验原料与设备

本试验选用钛白粉,铝粉,石灰,氯酸钾为原料,其中钛白粉粒度为 0.1~0.7 μm,铝粉粒度为 0.6~1.5 mm,石灰粒度小于 0.35 mm,氯酸钾粒度小于 0.35 mm,原料主要化学成分见表 1~4。

表 1 钛白粉主要化学成分
Table 1 Main chemical compositions of titanium pigment %

TiO ₂	TFe	SiO ₂	MnO
94.6	0.004	0.028	<0.01

表 2 铝粉主要化学成分
Table 2 Main chemical compositions of aluminum powder %

Al	Fe	Si
99.65	0.887	1.06

表 3 石灰主要化学成分
Table 3 Main chemical compositions of lime %

CaO	SiO ₂
80.59	7.49

表 4 氯酸钾主要化学成分
Table 4 Main chemical compositions of potassium chlorate %

KClO ₃	其它成分
99.5	0.5

试验设备主要为烘箱,配料、混料机,竖炉等。

2 试验方法

先将钛白粉和石灰在远红外干燥箱里面预热,除去钛白粉、石灰的水分和增加一部分物理热,再将钛白粉、还原剂(铝粉)、造渣剂(石灰)、发热剂(氯酸钾或过氧化钡)按一定比例混合均匀,之后将混好的物料放入竖式冶炼炉内,采用调压器将过氧化钡和铝粉组成的点火剂点燃(点火方式为上部点火)随后物料利用化学热自蔓延进行还原反应,还原出的钛与铝结合生成 Ti-Al 中间合金,反应中得到的渣可以用于制备耐火材料。其工艺流程见图 1。

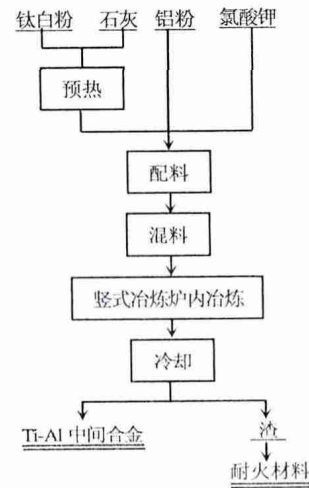


图 1 铝热还原法制备 Ti-Al 中间合金工艺流程
Fig. 1 Technological process of Ti-Al alloy preparation by aluminothermy reduction

3 试验结果与分析

3.1 石灰配入量对合金收率的影响

石灰的配入降低了炉渣的熔点,降低了炉渣在某一给定温度下的黏度,增加炉渣的反应能力,利于渣金分离。过多地加入石灰,会降低系统可能达到的最高温度,使单位炉料热量降低。因为,在还原过程中产生的部分热量被用来提高 CaO 的温度,从而增加 Al 和发热剂的用量,钛回收率低。但过少的石灰配入量,对降低炉渣熔点和黏度不明显,不利于渣金分离,增加生成铝酸钛的可能,钛回收率降低。

在配铝系数为 1.7,单位热效应 2 650 kJ/kg,粒度保持不变的条件下,按照配石灰系数(配入的石灰与理论配铝量的比值)0.3、0.5、0.7、0.9、1.0 五个水平进行单因素试验。

从试验结果(图 2)可以看出:石灰配入量必须合适,过多或者过少都影响渣-金分离效果,从而影响合金收率。配石灰系数从 0.3~0.7,随着石灰配入量的增加,渣-金分离效果逐渐变好。石灰系数为 0.9,渣金分离效果较好,有合金块聚集生成,合金收率大大提高。而当石灰系数变为 1.0 时,渣又开始恶化,合金与渣几乎没有分开,合金收率大大降低。从渣-金分离看,配石灰系数为 0.9 时,渣-金分离效果最好,合金收率为 79.5%。

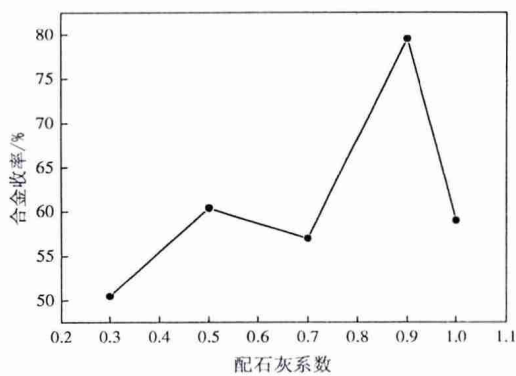


图 2 配石灰系数与合金收率的关系

Fig. 2 The relationship between adding coefficient of lime and yield of alloy

3.2 单位热效应对合金收率的影响

铝热还原钛白粉放出热量不足以维持整个反应的进行,对于难还原的氧化物(TiO₂)则需要更高的发热量。用铝热法还原金红石中的各种氧化物,其单位炉料反应热在 2 037.75 kJ/kg 左右,而炉料中的石灰和过剩的铝都会降低整个炉料的单位热效应,为了使铝热反应能自发进行,得到好的经济技术指标,就必须提高单位炉料反应热量,本试验配铝系数为 1.7,配石灰系数 0.9,粒度保持不变。选取单位热效应为 2 450、2 650、2 850、3 050 kJ/kg 四个水平进行单因素试验。

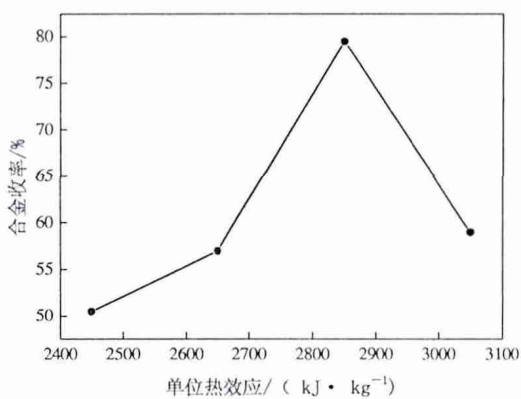


图 3 单位热效应与合金收率关系

Fig. 3 The relationship between unit heat effect and yield of alloy

从图 3 可以看出:单位热效应为 2 850 kJ/kg 时,合金的收率最高。配料过程中配入的氯酸钾过多,单位热效应为 3 050 kJ/kg 时,冶炼时的热量过大,反应剧烈进行,造成喷溅且合金与熔渣分离困难,合金收率下降。配料过程中配入氯酸钾过低,单

位热效应为 2 450、2 650 kJ/kg 时,冶炼时热量较少,熔渣流动不足,渣-金分离较困难,合金收率低。

3.3 Ti-Al 中间合金化学及物相分析

按前述最佳工艺参数(配铝系数 1.7,配石灰系数 0.9,单位热效应 2 850 kJ/kg)进行了优化试验,得到的 Ti-Al 中间合金化学成分见表 5。

表 5 Ti-Al 中间合金化学成分
Table 5 Chemical compositions of Ti-Al master alloy %

Ti	Al	Si	Mn	O
52.03	27.33	2.52	0.113	5.6

从表 5 可以看出:合金中氧含量较高,需要下一步进行真空精炼,除去合金中的氧成分。

对 Ti-Al 中间合金进行了 X 射线衍射分析,结果见图 4。由图 4 可知,Ti-Al 中间合金的主要物相为 Ti_{3.3}Al,其中还含有部分 Ti-Al、Ti-Al₃ 等物相。合金中含有杂质 Si、O,主要以物相 Al₂O₃、Ti₇Al₅Si₁₂、Al₂Ti₇O₁₅ 存在。

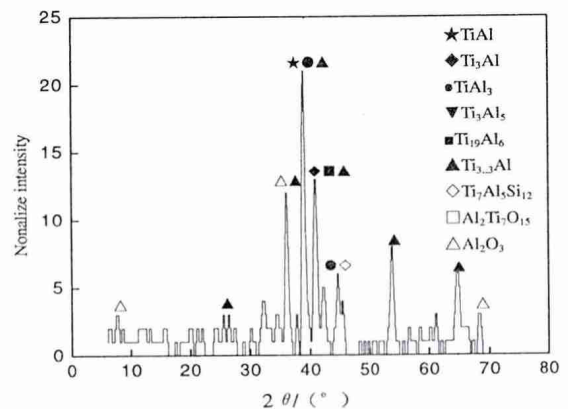


图 4 Ti-Al 中间合金 XRD 衍射图谱

Fig. 4 XRD diffraction pattern of Ti-Al master alloy

3.4 Ti-Al 中间合金微观组织分析

将合金样品 SEM 进行扫描,结果见图 5。从图 5 可以看出,铝热还原法制备的 Ti-Al 中间合金组织形态表现为结构疏松、多孔。其中 a 为 Al₂O₃ 夹杂相,b 为钛氧固溶体相,c 为 Ti-Al 的基体相。Ti-Al 中间合金的晶粒呈六边形及长条形。由于相中氧含量高,合金具有较大脆性,图像中出现许多裂纹。

由于铝热还原工艺具有冶炼温度高,反应速度快,保温性差的特点,冶炼得到的 Ti-Al 中间合金组织形态具有复杂微观组织结构的含氧夹杂物,有大量的氧残余。

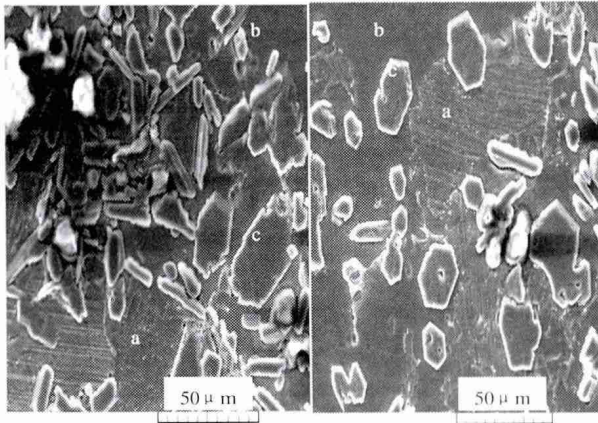


图 5 合金 SEM 扫描图
Fig. 5 SEM picture of the alloy

3.5 铝热反应的熔渣化学及物相分析

对优化试验得到的渣进行了分析,其主要化学成分如表 6 所示,X 射线衍射图谱见图 6。

表 6 渣的化学成分分析

Table 6 Chemical compositions of the slag %

Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	SiO ₂	MnO	TiO
57.96	36.59	0.101	1.74	0.058	3.55

从化学分析结果来看,渣中 Al₂O₃ 含量为 57.96%,CaO 含量为 36.59%,而相图分析结果表明 Al₂O₃ 含量为 55%左右,即化学分析和相图分析的结果基本吻合。所以在该渣系条件下合金和渣分离效果较好,合金收率较高。

由图 6 可知:该渣的主要物相为 3CaO · 5Al₂O₃,

其中渣中还含有部分钠盐和钛的氧化物。由热力学分析可知,反应过程中 TiO₂ 不能完全被还原成金属 Ti,会生成一部分 TiO,生成的 TiO 就可以与 CaO 结合进入渣中,故渣中会含有一部分钛的氧化物的相。

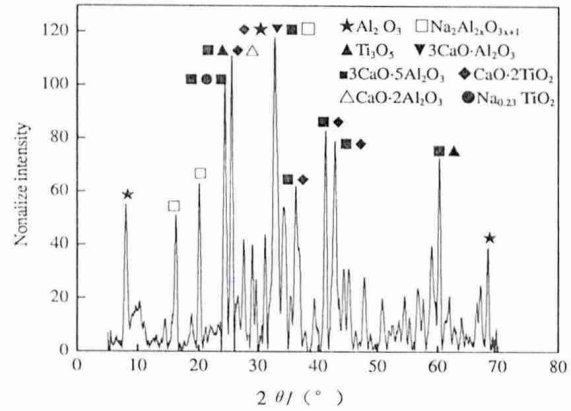


图 6 炉渣 X 射线衍射图谱
Fig. 6 XRD diffraction pattern of the slag

4 结论

1) 通过单因素试验,得到钛白粉铝热法制备 Ti-Al 中间合金最佳工艺参数:配铝系数 1.7,单位热效应 2 850 kJ/kg,配石灰系数 0.9,渣金分离效果最好,合金收率最高。

2) 通过对合金 XRD 衍射分析,Ti-Al 中间合金的主要物相是 Ti_{3,3}Al。

3) 通过对熔渣的 XRD 分析,熔渣主要物相是 3CaO · 5Al₂O₃。

参考文献

[1] Zhou Huaiying, Zhan Yongzhong. Research progress of TiAl intermetallic compounds [J]. Journal of Guangxi University, 1999, 12: 262 - 264.
(周怀营,湛永钟. TiAl 金属间化合物的研究进展 [J]. 广西学院学报, 1999, 12: 262 - 264.)

[2] Zhang Xuhu, Lang Zebao. The research of intermetallic compounds prepared by powder metallurgy technology [J]. Aerospace Materials and Technology, 2007(5): 53 - 56.
(张绪虎,郎泽保. 金属间化合物粉末冶金制备技术研究 [J]. 宇航材料工艺, 2007(5): 53 - 56.)

[3] Wen Jinhai, Huang Boyun, Lv Haibo et al. Study on TiAl alloy prepared by powder metallurgy [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 1993, 2(4): 30 - 34.
(温金海,黄伯云,吕海波,等. 粉末冶金 TiAl 合金研究 [J]. 稀有金属材料与工程, 1993, 2(4): 30 - 34.)

[4] Yang Bing, He Yuehui, Tan Xiaoqiong. The progress in research of TiAl alloys by powder metallurgy [J]. Powder Metallurgy Industry, 1998, 8(2): 26 - 28.
(杨兵,贺跃辉,谭晓琼. 粉末冶金 TiAl 合金的研究进展 [J]. 粉末冶金工业, 1998, 8(2): 26 - 28.)

[5] Volkert G. Ferroalloy metallurgy [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1978.
(福尔克特 G. 铁合金冶金学 [M]. 上海: 上海科学出版社, 1978.)

编辑 杨冬梅