

铝热还原制备 Ti-6Al-4V 合金的热力学和动力学

程 楚^{1,2}, 豆志河^{1,2}, 张延安^{1,2}, 易 新^{1,2}

(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: 分别对 Al-TiO₂, Al-V₂O₅, Al-V₂O₅-TiO₂ 及 Al-V₂O₅-TiO₂-CaO 体系的热力学和动力学进行了研究. 结果表明: 采用铝粉直接还原 TiO₂, V₂O₅ 粉末制备 Ti-6Al-4V 合金是可行的. 加入 CaO 会降低体系单位质量反应热, 需要补热才能维持反应进行. Al 还原 TiO₂ 的反应在 951 ℃ 发生, 表观活化能 E_1 为 166.47 kJ/mol, 反应级数 n_1 为 0.398 2; Al 还原 V₂O₅ 的反应在 946 ℃ 发生, 表观活化能 E_2 为 392.72 kJ/mol, 反应级数 n_2 为 1.061 8. Al 粉还原 V₂O₅ 和 TiO₂ 制备 Ti-6Al-4V 合金体系的反应在 1 019 ℃ 左右发生, 表观活化能 E_3 为 173.56 kJ/mol, 反应级数 n_3 为 0.472 2; 加入 CaO 后, 反应在 979 ℃ 左右发生, 体系表观活化能升高但反应级数降低. 这四个体系均属于液-固反应体系.

关 键 词: Ti-6Al-4V 合金; 铝热还原; 直接制备; 热力学; 动力学

中图分类号: TF 823 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-3026(2018)05-0638-05

Thermodynamics and Dynamics of Ti-6Al-4V Alloy Preparation by Thermite Reduction

CHENG Chu^{1,2}, DOU Zhi-he^{1,2}, ZHANG Ting-an^{1,2}, YI Xin^{1,2}

(1. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. Key Laboratory for Ecological Utilization of Multimetallic Mineral(Ministry of Education), Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: ZHANG Ting-an, professor, E-mail: zta2000@163.net)

Abstract: The thermodynamics and dynamics of Al-TiO₂, Al-V₂O₅, Al-V₂O₅-TiO₂, Al-V₂O₅-TiO₂-CaO systems were studied. The results indicate that the method for preparing Ti-6Al-4V alloy by reducing TiO₂ and V₂O₅ with Al powder is feasible. The addition of CaO can decrease the reaction heat per unit mass of the system, therefore, it requires the heat supplement to maintain the reaction. It is found that the reaction of TiO₂ reduced by Al for preparing Ti-6Al-4V alloy occurs at 951 ℃, where the apparent activation energy is 166.47 kJ/mol and the reaction order is 0.398 2, and the reaction of V₂O₅ reduced by Al occurs at 946 ℃, where the apparent activation energy is 392.72 kJ/mol and the reaction order is 1.061 8. It is also shown that the reaction of TiO₂ and V₂O₅ reduced by Al occurs at 1 019 ℃, where the apparent activation energy is 173.56 kJ/mol and the reaction order is 0.472 2, while after the addition of CaO, the reaction can occur at 979 ℃, associated with a higher apparent activation energy and lower reaction order. All the four reactions belong to the liquid-solid reactions.

Key words: Ti-6Al-4V alloy; thermite reduction; direct preparation; thermodynamics; dynamics

钛合金具有密度小、比强度高、耐高温、耐腐蚀、生物相容性好等优良的性能,被广泛应用于航空航天、医疗等领域^[1-3]. 其中, Ti-6Al-4V 合金是应用最为广泛的钛合金,应用率占 50% 以上. 目前, Ti-6Al-4V 合金生产方法主要为真空

电弧炉熔炼法^[4]和粉末冶金法^[5-7]. 这两种方法都以海绵钛和合金粉末为原料,其中海绵钛成本占钛合金成本的 60% 以上. 目前,海绵钛的主要生产方法为 Kroll 法,该方法工艺复杂、能耗高、污染大,是导致海绵钛成本高的主要原因. 因此,

收稿日期: 2016-12-23

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目(2013CB632606); 国家自然科学基金资助项目(51422403, 51274064); 中央高校基本科研业务费优秀科技人才培养基金资助项目(N162505002).

作者简介: 程 楚(1988-),男,河南周口人,东北大学博士研究生; 豆志河(1978-),男,河南周口人,东北大学教授,博士生导师; 张延安(1960-),男,河南周口人,东北大学教授,博士生导师.

在生产钛合金过程中,如果能避开工艺复杂和高成本的海绵钛生产过程,将大大降低钛合金生产成本.为此,本文提出了以 TiO_2 、 V_2O_5 为原料,采用铝热还原直接制备 Ti-6Al-4V 合金的新方法.如何实现对铝热自蔓延过程的有效控制是该方法最核心的问题之一.铝热还原是一个多相反应过程,具有温度高、速度快、时间短,还原过程难以控制等特点^[8],因此,对铝热还原法制备钛铝钒合金体系的热力学和动力学研究具有十分重要的意义.本文对铝热法直接制备钛铝钒合金体系的热力学和动力学进行了系统的研究,为短流程、低成本、清洁化生产钛合金提供理论依据.

1 热力学及动力学计算与分析

1.1 绝热温度及单位质量反应热计算

绝热温度 T_{ad} 是指假设整个反应体系没有热量交换且所有反应物质全部参加反应并将释放出来的热量全部用来加热产物时体系所能达到的温度.它是自蔓延反应能否发生的重要判据之一.Merzhanov^[9]的研究表明,只有当体系的 $T_{\text{ad}} > 1800\text{ K}$ 时,整个体系才能自发反应并维持下去.此外,计算 T_{ad} 并与产物的熔点 T_{mp} 和沸点 T_{p} 进行比较,可以判断出反应类型,对于反应控制有重要的意义.对于一个反应体系:

$$Q = \Delta H_{298.15\text{ K}}^{\ominus} + \int_{298.15\text{ K}}^{T_{\text{ad}}} \sum (v_i c_{\text{pi}}) \text{d}T. \quad (1)$$

式中: $\Delta H_{298.15\text{ K}}^{\ominus}$ 为反应的标准焓变; $\sum (v_i c_{\text{pi}})$ 为各产物的热容之和; Q 为非恒温条件下绝热反应的放热量.当体系与外界没有热交换时, $Q=0$.具体计算时,可分为以下几种情况:

当 $T_{\text{mp}} < T_{\text{ad}}$ 时:

$$-\Delta H_{298.15\text{ K}}^{\ominus} = \int_{298.15\text{ K}}^{T_{\text{ad}}} \sum (v_i c_{\text{pi}}) \text{d}T. \quad (2)$$

当 $T_{\text{mp}} = T_{\text{ad}}$ 时,则

$$-\Delta H_{298.15\text{ K}}^{\ominus} = \int_{298.15\text{ K}}^{T_{\text{ad}}} \sum (v_i c_{\text{pi}}) \text{d}T + \eta \Delta_{\text{fus}} H. \quad (3)$$

式中: $\Delta_{\text{fus}} H$ 为产物的熔化热; η 为产物处于熔融状态的分数.

若 $T_{\text{mp}} > T_{\text{ad}}$,则等式变为

$$-\Delta H_{298.15\text{ K}}^{\ominus} = \int_{298.15\text{ K}}^{T_{\text{ad}}} \sum (v_i c_{\text{pi}}) \text{d}T + \eta \Delta_{\text{fus}} H + \int_{298.15\text{ K}}^{T_{\text{ad}}} \sum (v_i c_{\text{pi}})_L \text{d}T. \quad (4)$$

若反应过程中反应产物发生相变,则

$$-\Delta H_{298.15\text{ K}}^{\ominus} = \int_{298.15\text{ K}}^{T_{\text{ad}}} \sum (v_i c_{\text{pi}}) \text{d}T + \eta \Delta_{\text{fus}} H +$$

$$\int_{298.15\text{ K}}^{T_{\text{ad}}} \sum (v_i c_{\text{pi}})_L \text{d}T + \Delta_{\text{str}} H. \quad (5)$$

其中, c_{p} 与 T 的关系式为

$$c_{\text{p}} = (a + b \times 10^{-3} T + c \times 10^5 T^{-2} + d \times 10^{-6} T^2) \text{ J} \cdot \text{mol} \cdot \text{K}^{-1}. \quad (6)$$

其中, a, b, c, d 为各阶温度系数.

单位质量反应热($q, \text{J/g}$)是另一个描述自蔓延反应的热力学参量^[10],它可以表征能量释放速度与质量燃烧速度这两个热力学参量.单位质量反应热表达式为^[11]

$$q = \frac{[\sum_i (\Delta_{\text{f}} H_{\text{m}}^{\ominus})_i^{\text{生成物}} - \sum_j (\Delta_{\text{f}} H_{\text{m}}^{\ominus})_j^{\text{反应物}}]}{\sum_i (M)_i^{\text{反应物}}}. \quad (7)$$

式中: i 为生成物; j 为反应物; M 为反应物的摩尔质量(g/mol).

1.2 热分析及动力学计算

热分析实验过程中使用的原料 Al 粉($53\text{ }\mu\text{m} \sim 74\text{ }\mu\text{m}$), TiO_2 、 V_2O_5 、CaO 均为分析纯试剂.实验过程中,先将 TiO_2 、 V_2O_5 、CaO 在 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的烘箱内烘干,除去水分;然后将 Al 粉与其他原料按比例混合均匀;混合均匀后的粉末在氩气气氛下,采用美国 TA 公司 Q600 设备在升温速率为 10 K/min 条件下进行差热分析,样品加入量约为 10 mg ,测量范围 $25 \sim 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

DSC 分析得到峰面积 S 与试样所产生的热效应成正比,即

$$\Delta H = KS. \quad (8)$$

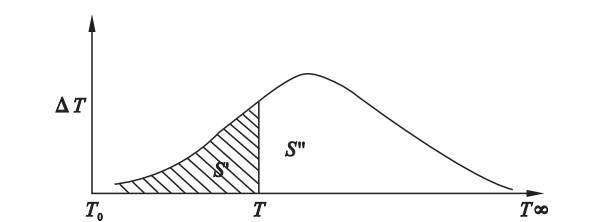


图 1 根据 DSC 曲线计算反应变化率
Fig. 1 Calculation of the reaction rate based on DSC curve

采用 Freeman - Carroll 法对测得的 DSC 曲线中放热峰进行处理,具体方法如下:按图 1 所示的方法处理图中的放热峰,设 $T_0 \rightarrow T_{\infty}$ 的 DSC 曲线总面积为 S , $T_0 \rightarrow T$ 的 DSC 曲线面积为 S' , $T \rightarrow T_{\infty}$ 的 DSC 曲线面积为 S'' .由于化学反应进行程度可用热效应来量度,所以反应的变化率 α 为

$$\alpha = \frac{\Delta H_{\text{t}}}{\Delta H_{\text{总}}} = \frac{S'}{S}, \quad (9)$$

$$1 - \alpha = \frac{S''}{S}, \quad (10)$$

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{d}{dT}\left(\frac{S'}{S}\right) = \frac{1}{S} \frac{ds'}{dT} \frac{d}{dT} \int_{T_0}^T \Delta T dT, \quad (11)$$

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{\Delta T}{S}. \quad (12)$$

根据动力学方程式:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\Phi} e^{-E/RT} (1-\alpha)^n. \quad (13)$$

将式(12)代入式(13)可得:

$$\frac{\Delta T}{S} = \frac{A}{\Phi} e^{-E/RT} \left(\frac{S''}{S}\right)^n. \quad (14)$$

对式(14)取对数,然后以差减形式表示:

$$\Delta \lg \Delta T = -\frac{E}{2.303} \Delta \left(\frac{1}{T}\right) + n \Delta \lg S'', \quad (15)$$

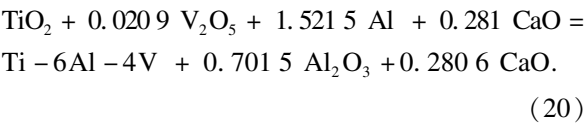
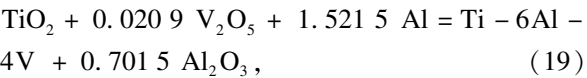
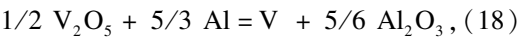
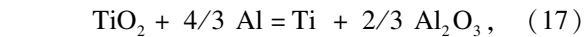
$$\frac{\Delta \lg \Delta T}{\Delta \lg S''} = -\frac{E}{2.303R} \cdot \frac{\Delta \left(\frac{1}{T}\right)}{\Delta \lg S''} + n. \quad (16)$$

作 $\Delta \lg \Delta T / \Delta \lg S'' - \Delta (1/T) / \Delta \lg S''$ 图(T 即为 DSC 值(单位 V/g), $S' = S - S''$ (单位 Vs/g), T 的单位换成 K), 应为一条直线, 其斜率为 $-E/2.303R$, 截距为 n . 因此可通过 DSC 曲线和方程式(16)计算表观活化能 E 和反应级数 n .

2 结果与讨论

2.1 绝热温度的计算

铝热还原法制备钛铝钒合金体系发生的主要反应:



计算绝热温度时的热力学参数如表 1 所示, 分别将各个化学物质相关参数代入方程式(5), 得 Al - TiO₂, Al - V₂O₅, Al - V₂O₅ - TiO₂, Al - V₂O₅ - TiO₂ - CaO 体系的绝热温度分别为 1 805, 3 021, 1 850, 1 750 K. 结果表明 Al - TiO₂, Al - V₂O₅, Al - V₂O₅ - TiO₂ 体系的 T_{ad} 均大于 1 800 K, 说明这三个体系能够发生自蔓延反应; 而 Al - V₂O₅ - TiO₂ - CaO 体系绝热温度小于 1 800 K, 说明体系不能发生自蔓延反应, 通常在体系中添加发热剂促使反应进行^[12].

2.2 单位质量反应热

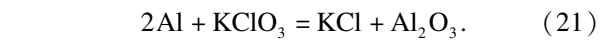
当体系 T_{ad} 大于 1 800 K 时, 自蔓延反应就可以发生. 但铝热反应要保证良好的金渣分离效果, 需要反应体系单位质量反应热 $q > 2\,700 \text{ J/g}$ ^[13]. 将表 1 中的相关热力学数据分别代入式(7), 分别计算出 Al - TiO₂, Al - V₂O₅, Al - V₂O₅ - TiO₂, Al - V₂O₅ - TiO₂ - CaO 体系的单位质量

表 1 相关热力学数据^[14]
Table 1 Relational thermodynamic data

物质名称	$\Delta_f H_{298.15 \text{ K}}^\ominus$ kJ·mol ⁻¹	ΔH_m kJ·mol ⁻¹	T_{mp} K	a	b	c	温度范围 K
Al	0	10.71	933	31.376	-16.393	-3.607	298~933
		290.78		31.748			933~2 767
				20.799			2 767~3 200
Al ₂ O ₃	-1 675.27	118.41	2 327	103.851	26.267	-29.091	298~800
				120.516			800~2 327
				144.863			2 327~3 500
TiO ₂	-944.75	66.94	2 143	62.856	11.360	-9.958	298~2 143
				87.864			2 143~3 000
Ti	0	4.14	1 933	22.158	10.284	7.924	298~1 155
		18.62		19.828			1 155~1 933
				35.564			1 933~3 000
V ₂ O ₅	-1557.70	65.27	943	194.723	-16.318	-55.312	298~943
				190.790			943~3 000
				26.489			298~600
V	0	20.93	2 175	16.711	2.632	-2.113	600~1 400
				95.320			1 400~2 175
				41.840			2 175~3 200
CaO	-634.29	79.50	2 888	49.622	-50.459	-362.887	298~2 888
				62.760			2 888~3 500
KCl	-436.68	26.28	1 044	40.016	25.468	3.648	298~1 044
				73.597			1 044~1 710

反应热分别为 1 485, 4 540, 1 586, 1 408 J/g. 结果表明, Al - V₂O₅ 体系的反应释放能量巨大, 非常剧烈, 甚至发生爆炸; Al - TiO₂, Al - V₂O₅ - TiO₂, Al - V₂O₅ - TiO₂ - CaO 体系的单位质量反应热均小于 2 700 J/g, 体系的反应放热量不足, 不能保证良好的金渣分离条件. CaO 作为造渣剂, 添加到体系中与氧化铝反应, 生成低熔点的铝酸钙, 促进渣金分离; 但加入 CaO 同时也降低了体系的单位质量反应热; 因此, 需要对体系进行补充热量才能保证自蔓延反应顺利进行.

本实验采用在原料中加入氯酸钾和铝粉来补充热量, 其反应方程式为



假设 1 mol TiO₂ 物料配入 KClO₃ 的量为 x/2 mol, 则

$$q = \frac{197\,900 + 745\,125x}{140.59 + 99.45x} \text{ (J/g)}.$$

(22)

图 2 是单位质量反应热与发热剂配入量关系图. 从图可以看出, 当不加入发热剂时 (A 点), 体系单位质量反应热仅为 1 408 J/g, 当 $x \geq 0.38$ (B 点横坐标) 时, 体系的单位质量反应热大于 2 700 J/g, 才能满足维持自蔓延反应的热量需求; 但当 $x = 0.64$ (C 点横坐标) 时, 体系单位质量反应热达到 3 400 J/g 时, 经实验证明, 体系反应剧烈, 发生严重喷溅甚至爆炸. 因此, 满足实验要求的 x 的取值范围为 $0.38 \leq x < 0.64$.

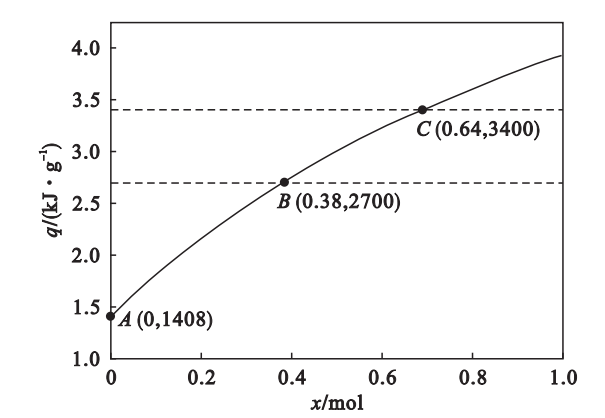


图 2 单位质量反应热与发热剂配入量关系
Fig. 2 Effects of addition amount of KClO₃ on the reaction heats per unit mass

2.3 动力学分析

铝热还原制备 Ti-6Al-4V 合金相关的 Al - TiO₂, Al - V₂O₅, Al - V₂O₅ - TiO₂, Al - V₂O₅ - TiO₂ - CaO 体系的热分析结果分别如图 3 中 L1, L2, L3 及 L4 所示. 从图中可以看出, Al - TiO₂, Al - V₂O₅, Al - V₂O₅ - TiO₂ 及 Al - V₂O₅ - TiO₂ - CaO 体系的 DSC 曲线在 660 °C 都有一

个吸热峰, 而铝的熔点是 660 °C, 这说明此峰是铝熔化的吸热峰. Al - TiO₂ 体系的 DSC 曲线在 1 019 °C 有一个较大的放热峰, 表明铝热反应在此温度发生, 属于液 - 固反应. Al - V₂O₅ 体系的 DSC 曲线在 946 °C 左右有一个较大的放热峰且比 Al 还原 TiO₂ 反应放热峰更尖锐, 表明 Al 还原 V₂O₅ 反应在此温度发生, 且放热量大, 反应易于进行, 反应剧烈. Al - V₂O₅ - TiO₂ 体系的 DSC 曲线, 在 951 °C 有一个放热峰, 表明铝热反应在此温度发生, 属于液 - 固反应, 但反应温度比 Al 还原 TiO₂ 反应提前但比 Al 还原 V₂O₅ 反应滞后. Al - V₂O₅ - TiO₂ - CaO 体系的 DSC 曲线在 405 °C 有一个吸热峰, 可能是由于 CaO 中含有部分 Ca(OH)₂ 在此温度下分解吸热所致; 在 979 °C 有一个放热峰, 比 Al - V₂O₅ - TiO₂ 体系提前, 但峰没有 Al - V₂O₅ - TiO₂ 体系放热峰尖锐, 说明 CaO 加入 Al - V₂O₅ - TiO₂ 体系以后, 反应剧烈程度降低, 主要是由于 CaO 加入降低了体系的单位质量反应热, 该结果与单位质量反应热计算结果一致.

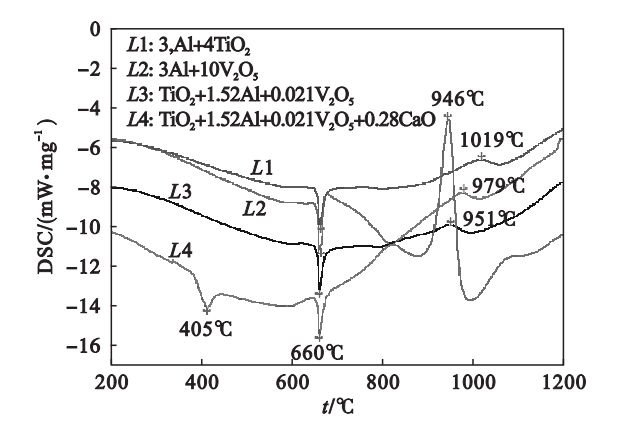


图 3 不同反应体系的 DSC 曲线
Fig. 3 DSC curves of different reaction systems

用 Freeman - Carroll 微分法分别对图 3 中 L1, L2, L3, L4 四条曲线的放热峰进行处理, 得到 Al - TiO₂, Al - V₂O₅, Al - V₂O₅ - TiO₂, Al - V₂O₅ - TiO₂ - CaO 体系的动力学方程的差减形式为

$$y_{(1)} = -8\,694.25x + 0.398\,3,$$

(23)

$$y_{(2)} = -20\,510.63x + 1.061\,8,$$

(24)

$$y_{(3)} = -9\,064.54x + 0.472\,2,$$

(25)

$$y_{(4)} = -9\,314.71x + 0.401\,1.$$

(26)

由式(23) ~ 式(26)可求出 Al - TiO₂ 体系的活化能 $E_1 = 166.47 \text{ kJ/mol}$, 反应级数 $n_1 = 0.398\,2$; Al - V₂O₅ 体系活化能 $E_2 = 392.72 \text{ kJ/mol}$, 反应级数 $n_2 = 1.061\,8$; Al - V₂O₅ - TiO₂

体系活化能 $E_3 = 173.56 \text{ kJ/mol}$, 反应级数 $n_3 = 0.4722$; $\text{Al} - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{TiO}_2 - \text{CaO}$ 体系活化能 $E_4 = 178.35 \text{ kJ/mol}$, 反应级数 $n_4 = 0.4011$.

3 结 论

1) 热力学计算结果表明:采用铝粉直接还原 TiO_2 , V_2O_5 混合粉末制备 $\text{Ti} - 6\text{Al} - 4\text{V}$ 合金是可行的. 铝热还原 TiO_2 和 V_2O_5 粉末制备 $\text{Ti} - 6\text{Al} - 4\text{V}$ 合金体系的单位质量反应热较低, 加入 CaO 以后, 体系单位质量反应热进一步降低, 需对体系进行补热.

2) DSC 分析结果表明: $\text{Al} - \text{TiO}_2$ 体系的活化能 $E_1 = 166.47 \text{ kJ/mol}$, 反应级数 $n_1 = 0.3982$; $\text{Al} - \text{V}_2\text{O}_5$ 体系活化能 $E_2 = 392.72 \text{ kJ/mol}$, 反应级数 $n_2 = 1.0618$; $\text{Al} - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{TiO}_2$ 体系活化能 $E_3 = 173.56 \text{ kJ/mol}$, 反应级数 $n_3 = 0.4722$; $\text{Al} - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{TiO}_2 - \text{CaO}$ 体系活化能 $E_4 = 178.35 \text{ kJ/mol}$, 反应级数 $n_4 = 0.4011$; 四个反应均属于液 - 固反应.

参考文献:

- [1] Faller K, Froes F H. The use of titanium in family automobiles; current trends[J]. *JOM*, 2001, 53(4): 27 - 28.
- [2] Kinichi K, Motomi M, Murayama M, et al. Development of manufacturing technology and its application in titanium[J]. *Nippon Steel Technical Report Overseas*, 2002, 85: 1 - 5.
- [3] Froes F H, Eylon D, Eichelman G E, et al. Developments in titanium powder metallurgy[J]. *JOM*, 1980, 32(2): 47 - 54.
- [4] Siwec G. Elimination of aluminum during the process of $\text{Ti} - 6\text{Al} - 4\text{V}$ alloy, smelting in a vacuum induction furnace[J]. *Archives of Metallurgy and Materials*, 2012, 57(4): 951 - 956.
- [5] Blacha L, Siwec G, Oleksiak B. Loss of aluminium during the process of $\text{Ti} - \text{Al} - \text{V}$ alloy smelting in a vacuum induction melting(VIM) furnace[J]. *Metallurgija*, 2013, 52(3): 301 - 304.

- [6] Siwec G. The kinetics of aluminum evaporation from the $\text{Ti} - 6\text{Al} - 4\text{V}$ alloy[J]. *Archives of Metallurgy and Materials*, 2013, 58(4): 1155 - 1160.
- [7] Rastegari H A, Asgari S, Abbasi S M. Producing $\text{Ti} - 6\text{Al} - 4\text{V} / \text{TiC}$ composite with good ductility by vacuum induction melting furnace and hot rolling process[J]. *Materials & Design*, 2011, 32(10): 5010 - 5014.
- [8] 喇培清, 卢学峰, 申达, 等. 铝热法制备高钒铝合金的研究[J]. 粉末冶金技术, 2012, 30(5): 371 - 375.
(La Pei-qing, Lu Xue-feng, Shen Da, et al. Study on high grade vanadium-aluminium alloy prepared by aluminothermic reaction[J]. *Powder Metallurgy Technology*, 2012, 30(5): 371 - 375.)
- [9] Yi H C, Moore J J. Self-propagating high-temperature combustion synthesis(SHS) of powder-compacted materials[J]. *Journal of Materials Science*, 1990, 25(2): 1159 - 1168.
- [10] 肖翔鸿, 刘名扬, 罗发应. 铝热法冶炼高钛铁工艺试验[J]. 钢铁钒钛, 2001, 22(4): 47 - 51.
(Xiao Xiang-hong, Liu Ming-yang, Luo Fa-ying. An investigation on melting ferrotitanium process in thermite method[J]. *Iron Steel Titanium Vanadium*, 2001, 22(4): 47 - 51.)
- [11] G 福尔克特, K - D 弗兰克. 铁合金冶金学[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1978.
(Folkert G, Frank K D. *Ferroalloys metallurgy* [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1978.)
- [12] Dou Z H, Zhang T A, Zhang Z Q, et al. Preparation and characterization of LaB_6 ultra fine powder by combustion synthesis[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, 21(8): 1790 - 1794.
- [13] 豆志河, 张延安, 张含博, 等. 采用铝热自蔓延法制备低氧高钛铁合金[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2012, 43(6): 2108 - 2113.
(Dou Zhi-he, Zhang Ting-an, Zhang Han-bo, et al. Preparation of high titanium ferrous with low oxygen content by thermit reduction-SHS [J]. *Journal of Central South University(Science and Technology)*, 2012, 43(6): 2108 - 2113.)
- [14] 梁英教, 车荫昌. 无机热力学数据手册[M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1993: 40 - 47.
(Liang Ying-jiao, Che Yin-chang. *Handbook of thermodynamic data of inorganic* [M]. Shenyang: Northeastern University Press, 1993: 40 - 47.)