

单位质量反应热对铝热法制备钛铁合金的影响

程 楚, 豆志河, 张延安, 苏建铭

(东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 考察了单位质量反应热对不同目标钛铁合金实验结果的影响. 利用 SEM 扫描电镜、EDS 能谱分析、氮/氧/氢分析仪及 ICP 对合金进行了系统分析. 结果表明: 体系单位质量反应热增加, 物料燃烧速率增大, 但随着合金中钛质量分数增加而降低. 单位质量反应热增加, 渣金分离效果变好, 有利于 Al_2O_3 夹杂去除, 合金中 Al、O 质量分数逐渐降低. 单位质量反应热一定时, 随着合金中钛质量分数增加, 渣金分离效果变差, 与 Ti 结合的 Al 质量分数增加, 合金中 Al、O 质量分数增大. 单位质量反应热增加对制备钛质量分数高的钛铁合金反应速率、渣金分离效果及合金收率影响更为显著.

关 键 词: 铝热法; 钛铁; 燃烧速率; 渣金分离; 单位质量反应热

中图分类号: TF 633

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2018)12-1732-05

Effect of Reaction Heat per Unit Mass on Preparation of Ferrotitanium by Thermite Method

CHENG Chu, DOU Zhi-he, ZHANG Ting-an, SU Jian-ming

(School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: ZHANG Ting-an, E-mail: zta2000@163.net)

Abstract: Effect of reaction heat per unit mass on the ferrotitanium prepared by thermite method was studied. The samples were analyzed by scanning electron microscope, energy spectrum analyzer, oxygen/nitrogen/hydrogen analyzer and inductively coupled plasma emission spectrometer. The results indicate that the burn rate of the ingredients gradually increases with the increasing reaction heat per unit mass, while it decreases with the increasing Ti content of the objective ferrotitanium. Meanwhile, when the reaction heat per unit mass increases, the Al and O contents of the alloy decrease. A higher reaction heat per unit mass is beneficial to the removal of Al_2O_3 inclusion because of a better slag-metal separation. Nevertheless, under the same reaction heat, the effect of slag-metal separation goes worse and Al and O contents increase with the increasing Ti content of the objective ferrotitanium. Reaction heat per unit mass has a greater effect on the burn rate, slag-metal separation and the recovery of objective ferrotitanium with high Ti content.

Key words: thermite method; ferrotitanium; burn rate; slag-metal separation; reaction heat per unit mass

钛铁是最重要的钛合金之一, 主要用作特殊钢、镇静钢、结构钢冶炼过程中脱氧精炼剂和晶粒细化剂, 在提高军用、航空等高级合金钢的质量方面有着不可替代的作用^[1-2]. 根据合金中钛的质量分数不同, 钛铁可分为 FeTi30, FeTi40, FeTi50,

FeTi60, FeTi70 以及 FeTi80, 即低钛铁 (Ti 25% ~ 35%), 中钛铁 (Ti 35% ~ 65%) 及高钛铁 (Ti > 65%). 目前, 工业上生产钛铁的方法有重熔法、铝热法、电硅热法和电碳热法^[3]. 重熔法以海绵钛或废钛材和废钢为原料重熔后产生含钛约

收稿日期: 2017-09-18

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, 51774078); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目 (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.

70% 的高钛铁,而碳热还原法、电硅热法生产的钛铁含有较多碳、硅等杂质.此外,电解还原法直接制备钛合金也是目前研究的一个热点,但该方法在工业化方面存在电解效率低等缺点^[4-6].铝热法具有工艺简单、生产成本低等优点^[7].铝热法以钛精矿、高钛渣等富钛料为原料,铝粉为还原剂,CaO 为造渣剂,KClO₃ 为发热剂,通过铝热还原反应制备钛铁合金.铝热还原是一个多相反应过程,反应温度高、速度快、时间短,还原过程难以控制^[8-9].而单位质量反应热(q , J·g⁻¹)是描述自蔓延反应的重要参量,体现了燃烧反应体系释放化学能量的大小,是表征能量释放速度的热力学参量^[10].因此,研究铝热法制备钛铁反应体系的单位质量反应热对化学反应速度控制、提高合

金收率以及安全生产具有重要意义.本文研究了单位质量反应热对铝热法制备不同钛铁合金的影响.利用 SEM、EDS、氮/氧/氢分析仪以及 ICP 对合金进行了系统分析.

1 实 验

1.1 实验原料

本文实验所用的主要原料:高钛渣(粒度≤3 mm,阜新久星实业有限公司);钛精矿(粒度≤1 mm,丹东千誉钛业有限公司);Fe₂O₃(纯度 AR,国药集团化学试剂有限公司);Al 粉(纯度 99.5%,0.1~0.3 mm,锦州铁合金有限公司).原料化学成分见表 1.

表 1 实验原料化学成分(质量分数)					
Table 1 Chemical composition of raw materials(mass fraction)					%
原料	TiO ₂	TFe	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO
高钛渣	88.42	1.66	2.24	1.49	0.17
钛精矿	44.00	33.69	1.24	3.25	0.23

1.2 实验方法

本实验考察了单位质量反应热(2 300~3 200 J·g⁻¹)对实验结果的影响,实验过程如下.

物料预处理:先将高钛渣、钛精矿、氯酸钾和氧化钙在 200℃烘干 24 h.然后将高钛渣、钛精

矿、Fe₂O₃、氯酸钾、氧化钙和铝粉按比例(如表 2 所示)称量后,用球磨混料机进行充分混合,混料 40 min;再将混好的物料放入 150℃干燥箱中预热 60 min;预热后的物料进行反应速率测定实验及自蔓延实验.

表 2 原料配比表(质量比)			
Table 2 List of ingredients(mass ratio)			
目标钛铁合金	编号	$q/(J\cdot g^{-1})$	钛精矿: Fe ₂ O ₃ /高钛渣: KClO ₃ : Al: CaO
FeTi35	1#	2 300	1:0.187(Fe ₂ O ₃):0.083:0.353:0.073
	2#	2 400	1:0.187(Fe ₂ O ₃):0.099:0.360:0.074
	3#	2 500	1:0.187(Fe ₂ O ₃):0.116:0.368:0.076
	4#	2 600	1:0.187(Fe ₂ O ₃):0.0134:0.376:0.077
	5#	2 700	1:0.187(Fe ₂ O ₃):0.0152:0.384:0.079
	6#	2 800	1:0.187(Fe ₂ O ₃):0.0171:0.392:0.081
FeTi45	7#	2 300	1:0.057(高钛渣):0.125:0.333:0.068
	8#	2 400	1:0.057(高钛渣):0.140:0.340:0.070
	9#	2 500	1:0.057(高钛渣):0.156:0.347:0.071
	10#	2 600	1:0.057(高钛渣):0.173:0.354:0.073
	11#	2 700	1:0.057(高钛渣):0.189:0.361:0.074
	12#	2 800	1:0.057(高钛渣):0.207:0.369:0.076
FeTi75	13#	2 700	1:1.699(高钛渣):0.475:1.129:0.234
	14#	2 800	1:1.699(高钛渣):0.523:1.150:0.234
	15#	2 900	1:1.699(高钛渣):0.571:1.171:0.234
	16#	3 000	1:1.699(高钛渣):0.622:1.193:0.234
	17#	3 100	1:1.699(高钛渣):0.674:1.216:0.234
	18#	3 200	1:1.699(高钛渣):0.728:1.240:0.234

反应速率测定实验.取 150 g 混合均匀的物料自由填充于石墨反应速率测量装置(长 120 mm,内径 40 mm,有效测量长度 100 mm),然后用镁粉引燃,物料开始燃烧时计时,直至反应结

束;记录燃烧反应时间,然后算出物料燃烧速率.

自蔓延反应实验.将预热好的物料倒入自制自蔓延反应器内,上层放约 3 g 镁粉引燃,使物料发生自蔓延反应,高温熔体经渣金分离后,合金熔

体从反应器底部浇铸到石墨坩埚中;待坩埚冷却后,得到合金铸锭.

1.3 测试分析

利用 SEM(SU-8010, Hitachi)扫描电镜对合金进行微观组织分析;利用 EDS 能谱分析(Quantax, Bruker)对合金进行微区分析;利用氮/氧/氢分析仪(Type G8, Bruker)对合金进行氧含量分析;利用 ICP(Model ICP-Prodigy, Optima 4300 DV, Lehman)对合金进行化学成分分析.

2 结果与讨论

2.1 单位质量反应热对物料燃烧速率的影响

图 1 是单位质量反应热对铝热法制备不同目标钛铁合金物料燃烧速率的影响. 由图 1 可以看出,随着单位质量反应热的增加,物料的燃烧速率均逐渐增大,燃烧剧烈程度逐渐增加. 实验现象表明,制备 FeTi35, FeTi45 和 FeTi75 目标钛合金时,当 q 分别小于 2 300, 2 400 和 2 900 $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ 时,物料燃烧较慢,燃烧火焰平稳,冒出白烟;当 q 分别大于 2 600, 2 700 和 3 100 $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ 时,物料燃烧剧烈,发生喷溅,冒出大量白烟. 因此,制备 FeTi35, FeTi45 和 FeTi75 目标钛合金适宜的单位质量反应热范围分别是 2 300 ~ 2 700, 2 400 ~ 2 700 和 2 900 ~ 3 100 $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$. 此外,当 q 一定时,随着制备钛铁合金中钛的质量分数增加,物料燃烧速率逐渐降低. 实验现象表明,当配料为 FeTi35 和 FeTi45 目标钛铁合金时,反应开始后能形成低熔点液态熔体,熔体浸入到未反应物料引发连续自蔓延反应并不断推进直至反应结束. 当配料为 FeTi75 目标钛铁合金时,引燃后不能形成低熔点液态熔体,而是靠固-固热量传递引发未反应物

料反应,故反应较慢. 这主要是由于随着目标钛铁中钛的质量分数增加,物料中高钛渣配比增加,而高钛渣难以与铝完全反应,产生的钛低价氧化物提高了渣的熔点;同时,体系与外界热交换使体系热量损失较多,导致燃烧后产物难以形成液态熔体. 因此,提高单位质量反应热,使物料燃烧后形成熔体,才能保证良好的渣金分离效果.

2.2 单位质量反应热对渣金分离效果的影响

图 2a ~ 2c 显示,制备 FeTi35 目标钛铁实验所制备合金中 Al_2O_3 夹杂为球形,尺寸 $< 10\text{ }\mu\text{m}$;随着单位质量反应热的增加, Al_2O_3 夹杂减少不明显. 图 2d ~ 2f 显示,制备 FeTi45 目标钛铁实验所制备合金中 Al_2O_3 夹杂为不规则球形或短棒状,尺寸为 $10\sim 50\text{ }\mu\text{m}$;随着单位质量反应热的增加, Al_2O_3 夹杂逐渐减少. 图 2g ~ 2i 显示,制备 FeTi75 目标钛铁实验所制备合金中 Al_2O_3 夹杂物形状为长条状,尺寸为 $50\sim 250\text{ }\mu\text{m}$;随着单位质量反应热的增加, Al_2O_3 夹杂减少且尺寸变小. 因此,随着制备钛铁合金钛的质量分数增加,渣金分离效果变差;而提高反应体系单位质量反应热,渣金分离效果变好,有利于 Al_2O_3 夹杂去除.

图 3 是单位质量反应热对不同目标钛铁实验制备合金中 Ti, Fe, Al, O 元素质量分数的影响. 由图 3 可知,目标钛铁 FeTi35, FeTi45 和 FeTi75 实验制备出的合金中钛质量分数分别为 15% ~ 20%, 25% ~ 30%, 48% ~ 53%, 均低于目标合金中钛的质量分数,且钛的质量分数随着 q 增加略有提高. 这主要是由于钛铁矿、高钛渣中的钛难以被铝完全还原出来;同时,随着 q 增加,铝热自蔓延反应体系温度升高,有利于铝热还原钛的反应,从而有利于合金中钛的质量分数提高. 如图 3a 和 3b 所示,合金中 Al 的质量分数降低明显而 O 的质量分数降低不明显,同时图 2a ~ 2f 显示,随着 q 的增加,合金中 Al_2O_3 夹杂减少不明显,说明合金中 Al 的质量分数降低主要是由于 q 增加引起体系温度升高促进了铝热还原钛的反应,从而降低了合金中与 Ti, Fe 结合的 Al 残留量. 如图 3c 所示,随着 q 的增加,合金中 Al, O 的质量分数均明显降低,同时图 2g ~ 2i 显示,随着 q 的增加,合金中 Al_2O_3 夹杂明显减少,说明合金中 Al 的质量分数降低主要是由于体系温度升高导致渣流动性变好,促进渣金分离,减少了合金中的 Al_2O_3 夹杂. 此外,与图 3a 和 3b 相比,图 3c 中合金 Al, O 的质量分数高很多,主要归结于以下两个原因:图 2j 和 2l 的 EDS 能谱分析比较可知,随着合金中含钛物相中 Ti 的质量分数增加,与 Ti 结合的 Al 的

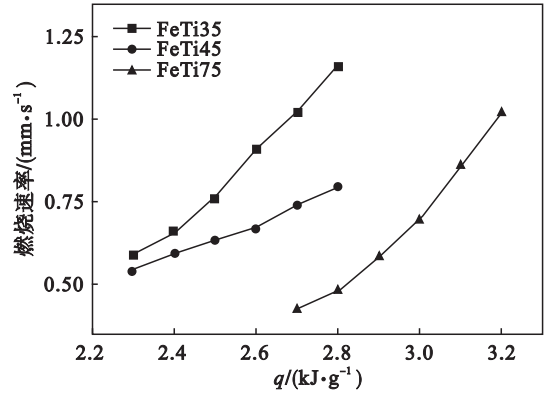


图 1 单位质量反应热对不同目标钛铁实验燃烧速率的影响
Fig. 1 Effects of q on the burn rate of experiments of different objective ferrotitaniums

质量分数也增加,生成钛铝金属间化合物增多. 另一方面,图 2c,2f 和 2g 显示,在 q 相同条件下,随着合金中钛的质量分数增加,合金中 Al_2O_3 夹杂增多,这主要是由于原料中配入高钛渣比例增大,合金中钛难以彻底还原,反应后熔体中低价钛氧化物增多,导致渣熔点升高,渣金分离困难.

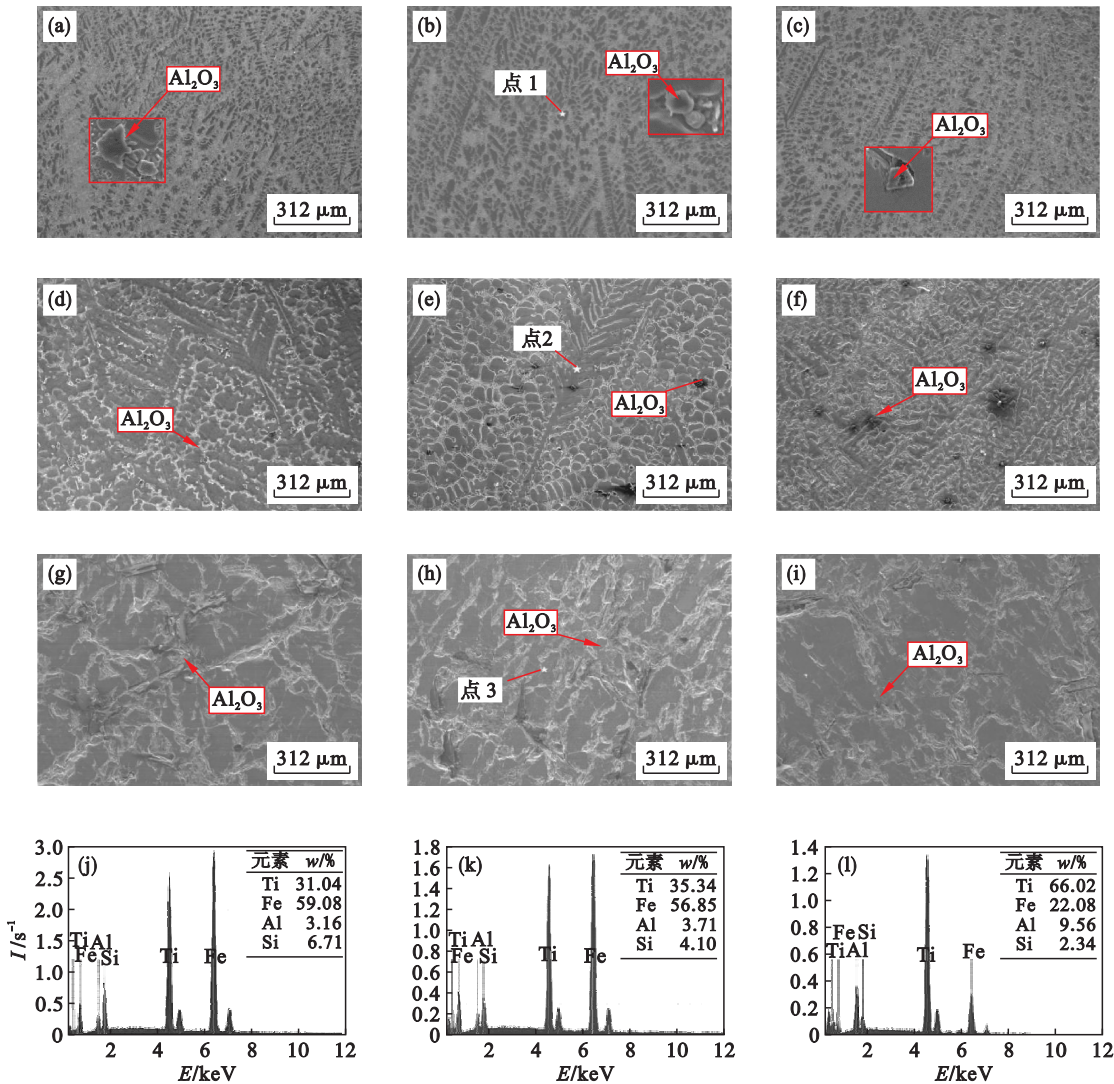


图 2 不同单位质量反应热条件下不同目标钛铁合金实验制备合金的 SEM 图及 EDS 能谱

Fig. 2 SEM photos and EDS analysis of alloys of different objective ferrotitaniums with different q

(a) ~ (c)—FeTi35 2 400, 2 600, 2 800 $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$; (d) ~ (f)—FeTi45 2 400, 2 600, 2 800 $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$;
(g) ~ (i)—FeTi75 2 800, 3 000, 3 100 $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$; (j)—点 1; (k)—点 2; (l)—点 3.

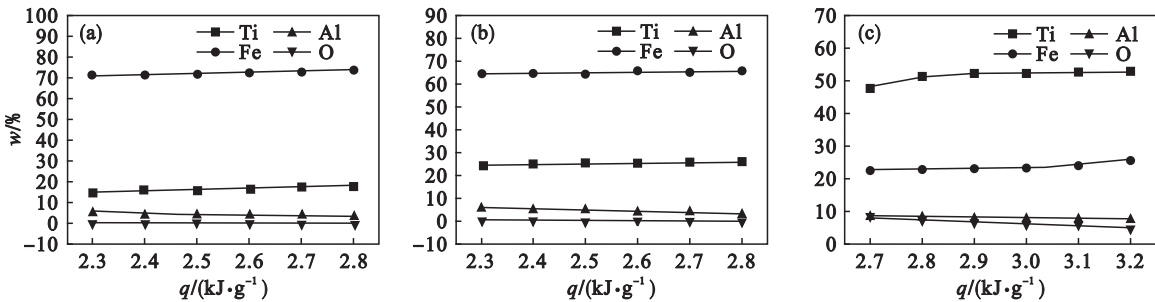


图 3 单位质量反应热对不同目标钛铁实验制备合金中元素质量分数的影响

Fig. 3 Effects of q on the element contents of different objective ferrotitaniums

(a)—FeTi35; (b)—FeTi45; (c)—FeTi75.

2.3 单位质量反应热对合金收率的影响

图 4 是单位质量反应热对制备不同目标钛铁

合金收率的影响曲线. 由图 4 可知,随着 q 的提高,不同目标钛铁合金收率均逐渐增大,这主要是

由于反应体系的 q 越大,自蔓延反应体系能达到的温度越高,反应熔体的流动性越好,越有利于渣金分离,合金收率就越大.而随着单位质量反应热的提高,目标钛铁 FeTi35, FeTi45 实验制备合金收率较高但增加趋势不明显,而目标钛铁 FeTi75 实验制备合金收率较低且明显增加.这主要是由于目标钛铁合金中钛的质量分数低时,物料中钛氧化物质量分数较低,易于还原,反应后得到熔体熔点较低,形成良好的渣-金界面,易于渣金分离;因此, q 对渣金分离效果影响较小.而目标钛铁合金中钛质量分数高时,物料中钛氧化物的质量分数较高且不易还原,反应后产生低价钛氧化物导致渣熔点、黏度升高,渣金分离效果差;因此,增加 q 对渣金分离效果影响显著.

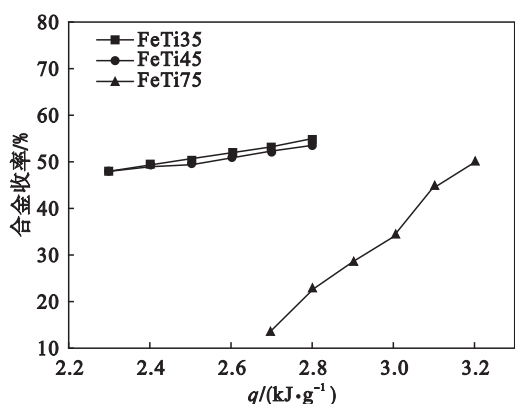


图 4 单位质量反应热对制备钛铁合金收率的影响
Fig. 4 Effect of q on the recovery of the objective ferrotitaniums

3 结 论

1) 随着体系单位质量反应热的增加,物料的燃烧速率增大,燃烧剧烈程度增加;随着制备钛铁合金中钛的质量分数增加,物料燃烧速率降低.

2) 提高体系单位质量反应热,渣金分离效果变好,有利于 Al_2O_3 夹杂去除,合金中 Al、O 质量分数逐渐降低,对制备钛质量分数高的合金效果更为明显.在单位质量反应热相同条件下,随着制备合金中钛质量分数增加,渣金分离效果变差,与 Ti 结合的 Al 也增多,合金中 Al、O 质量分数增大.

3) 体系单位质量反应热越高,自蔓延反应体系能达到的温度越高,反应熔体的流动性越好,越有利于渣金分离,越有利于提高合金收率;对制备钛质量分数高的合金收率影响更为显著.

参考文献:

- [1] 关跃,张延安,豆志河,等. 钛铁合金制备的现状与发展趋势[C]//第十七届全国冶金反应工程学术会议. 太原, 2013:465-469.
(Guan Yue, Zhang Ting-an, Dou Zhi-he, et al. The preparation status and development tendency of ferrotitanium alloy[C]// Proceedings of the Chinese 17th Metallurgical Reaction Engineering. Taiyuan, 2013:465-469.)
- [2] 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.)
- [3] Qi C C, Hua X Y, Chen K H, et al. Preparation of ferrotitanium alloy from ilmenite by electrochemical reduction in chloride molten salts[J]. *Journal of the Minerals, Metals & Materials Society*, 2016, 68(2):668-674.
- [4] Shi R, Bai C, Hu C, et al. Experimental investigation on the formation mechanism of the FeTi alloy by the molten-salt electrolytic ilmenite concentrate [J]. *International Journal of Minerals Metallurgy and Materials*, 2011, 47(2):99-104.
- [5] Tan S, Örs T, Aydnol M K, et al. Synthesis of FeTi from mixed oxide precursors [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 475(1/2):368-372.
- [6] Hu M, Bai C, Liu X, et al. Deoxidization mechanism of preparation FeTi alloy using ilmenite concentrate [J]. *International Journal of Minerals Metallurgy and Materials*, 2011, 47(2):193-198.
- [7] Chumarev V M, Dubrovskii A Y, Pazdnikov I P, et al. Technological possibilities of manufacturing high-grade ferrotitanium from crude ore[J]. *Russian Metallurgy*, 2008, 12(6):459-463.
- [8] Pourabdoli M, Raygan S, Abdizadeh H, et al. A new process for the production of ferrotitanium from titanium slag[J]. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 2007, 46(1):17-23.
- [9] 豆志河,张延安,张含博,等. 金属热还原法制备低氧高钛铁的基础研究[J]. 过程工程学报, 2010, 10(6):1119-1125.
(Dou Zhi-he, Zhang Ting-an, Zhang Han-bo, et al. Basic research on preparation of high titanium ferroalloy with low oxygen content by thermit reduction[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2010, 10(6):1119-1125.)
- [10] Azizova S T, Kachina A R, Loryana V E, et al. Aluminothermic SHS of ferrotitanium from ilmenite: influence of Al and $KClO_4$ content of green composition[J]. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 2014, 23(3):161-164.