

熔盐电解脱氧制备 TiV 合金

杜继红, 李晴宇, 杨升红, 李争显, 奚正平

(西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

摘要: 在 CaCl_2 熔盐中电解混合氧化物合成 TiV 合金。电解电压为 3.0~3.2 V, 电解温度为 900 °C, 钛、钒混合氧化物作为阴极, 石墨棒作为阳极。初步研究了电解原理。结果显示, 反应过程是混合氧化物逐步还原生成组分可控的 TiV 合金。还原经历了从优先生成钛到逐步形成 TiV 合金的合金化历程。中间产物包括 CaTiO_3 、钒和钛的低价氧化物。

关键词: 熔盐电解; 钛钒合金; 合金化机制

中图分类号: TQ134.1⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)12-2230-04

随着我国经济的快速发展, 对钛合金的需求不断增加。钛合金都是采用纯金属经高温真空熔炼或粉末冶金 2 种方法制备。这些方法生产流程长、工艺复杂、成本高、能耗大且污染环境, 从而造成了钛及其合金的价格较高(约为钢的 10~100 倍), 限制了其应用。因此, 研究钛及其合金的短流程、低成本及对环境友好的制备方法很有必要。TiV 合金在熔炼中由于 Ti 和 V 的熔点和蒸气压相差较大, 钛在高温、高真空下很容易挥发。因此得到的合金成分往往与理论配比有较大差别, 合金成分很难控制, 造成合金成分偏析, 影响材料的性能。

目前研究的钛提取新方法已有 20 多种, 包括二氧化钛的直接电化学还原法、Armstrong(ITP)法、钙热还原法、金属氢化物还原法、四氯化钛熔盐电解还原法、SOM 法等。其中直接电化学还原法由于生产周期短, 生产成本低(估计是 Kroll 法的 1/3), 为钛的生产开辟了新的途径。这项新技术已在国内外引起广泛关注, 并取得了令人瞩目的研究成果, 发表了相关的研究论文^[1]。现在英、美等国都投入了大量的资金进行这项技术的研究, 希望能尽快实现工业化生产。如 2003 年 3 月, 美国国防远景研究项目局提供 1250 万美元用于该技术的研究。采用熔盐电解还原不仅可制备金属还可制备合金, 现已制造出 Nb_3Sn 、TiNi、NbTi、TiFe 等合金^[2~4], 但对合金的制备过程和机制的报道很少。 TiO_2 和 V_2O_5 在 900 °C 下还原电位存在 0.722 V 的差异, 且 V 优于 Ti 析出, 因此在相同的电解电压下, V_2O_5 的还原速度高于 TiO_2 。钒的优先析出对合金成分的均匀性、合金的性能所产生的影响尚不清楚, 因此,

研究合金形成的机制对熔盐电解还原制备合金很有意义。本实验旨在研究直接熔盐电解还原制备 TiV 合金的过程。

1 实验

采用纯度为 99% 的 TiO_2 、 V_2O_5 粉末为原料, 按金属原子 Ti:V=9:1 的摩尔比混合 TiO_2 、 V_2O_5 , 经 100 MPa 压制, 600 °C 下烧结 6 h 制备样品。以分析纯 CaCl_2 为熔盐, 混合物烧结样品为阴极, 石墨棒为阳极, 石墨坩埚为反应器进行电解。实验在氩气保护下进行。电解电压为 3.0~3.2 V, 电解温度为 900 °C, 电解时间为 10 min~8 h。电解电源为 ZDA-60A/12V 直流稳压电源。电解后将阴极产物取出, 用水及浓度 1% 的 HCl 清洗干净后, 低温烘烤。用 JSM-6460 型扫描电子显微镜(SEM)分析样品断面形貌, 用牛津 X-sight 能谱仪(EDS)进行元素分析。用日本理学 D/max-2200pc 型 X 射线衍射仪(XRD)对氧化膜层的相组成进行检测。衍射条件为: 阳极选用铜靶, 衍射角 2θ : 10°~80°, 扫描速度为 2°/min, 加速电压为 40 kV, 电流为 40 mA。

2 结果与讨论

2.1 阴极样品电解前后形貌和相组成

图 1 和图 2 显示样品电解前后的形貌。由图可见, 电解前氧化物为不规则的颗粒, 大小约为 2 μm 。在 3.0~3.2 V、900 °C 下电解 8 h 后得到的电解产物为长大至 5 μm 的海绵状颗粒, 颗粒间有烧结。图 3 是混合氧化物烧结前后的 XRD 图谱。显示混合氧化物在烧结时没有发生化学反应, TiO_2 的晶型大部分由锐钛矿

收稿日期: 2009-06-15

基金项目: 国家自然科学基金(50434030); 国家“973”计划(2007CB613801)

作者简介: 杜继红, 女, 1965 年生, 硕士, 教授, 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016, 电话: 029-86230194, E-mail: dujh@c-nin.com

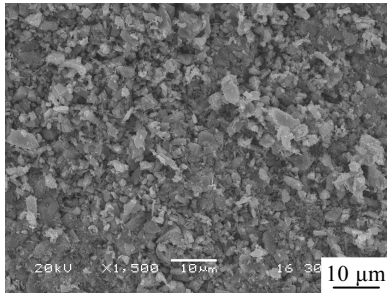


图 1 样品电解前的形貌

Fig.1 SEM image of V₂O₅ and TiO₂ mixed oxide pellet sintered at 600 °C for 6 h

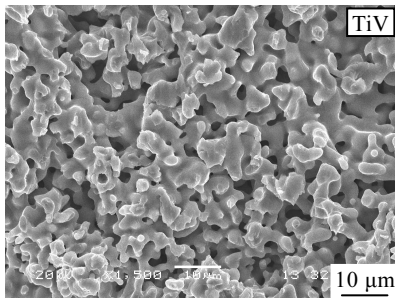


图 2 样品电解 8 h 后的形貌

Fig.2 SEM image of V₂O₅ and TiO₂ mixed oxide pellet after electrolysis

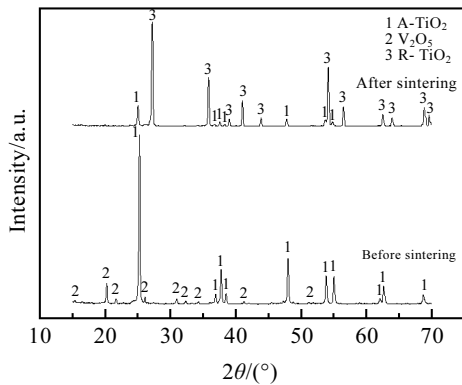


图 3 混合氧化物烧结前、后的相组成

Fig.3 XRD patterns of the V₂O₅ and TiO₂ mixed oxides before and after sintering

型转变为金红石型，且烧结后未看出 V₂O₅ 的存在，这可能是由于 V₂O₅ 的含量少或以变价的形式与 TiO₂ 形成置换型固溶体所致。图 4 显示样品电解 8 h 后的相组成。表明生成的主要产物为 TiV 合金、金属钛、CaTiO₃、Ti₂O、CaO。SEM 成分分析显示(表 1)，Ti:V(原子比)=9:1，所得合金的组成与投料保持一致，说明熔盐电解钒、钛混合氧化物，可以制备出组分可控的合金。

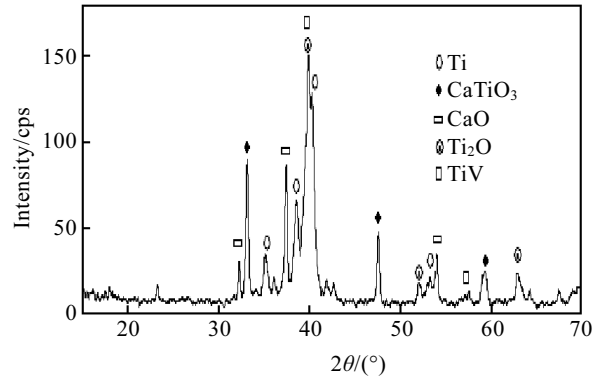


图 4 钛钒混合氧化物在 900 °C 电解 8 h 后的 XRD 图谱

Fig.4 XRD pattern of the product prepared from V₂O₅ and TiO₂ mixed oxides by electrolysis at 900 °C for 8 h

表 1 混和氧化物电解 4, 8 h 后成分分析结果

Table 1 Compositions of sample after electrolysis for 4, 8 h at 900 °C (at%)

Time/h	O	Ca	Ti	V
4	37.55	1.87	56.83	3.75
8		0.61	90.03	9.36

2.2 熔盐电解制备合金的过程

图 5 显示电解过程的电流-时间曲线。由图可见，电解刚开始，反应电流很大，随后下降，达到一个低电流平台。在 10 min 处出现第 1 个拐点，电流约为 3.8 A；在 30 min 处出现第 2 个拐点，电流约为 3 A；在 80 min 处出现第 3 个拐点，电流约为 2.6 A。随着电解时间的延长，电流缓慢下降。电流-时间曲线上出现的拐点，可能对应着合金不同的形成阶段。这说明反应开始，氧化物的还原在表面进行，因此电解反应激烈。随着表面反应的完成，反应主要受物质扩散的控制，反应趋于平和。图 6 显示 3.1 V 电压下分别电解 10, 30, 60, 240, 480 min 所得产物的 XRD 图谱。由图可见，混合氧化物的电解还原经历了从优先生成钛到逐步形成钛钒合金的合金化历程。根据电解不同阶段的产物推测其发生的主要反应如下：(1) 电解 10 min 的产物主要是 CaTiO₃、TiO、Ti、V₄O₉。在反应初始阶段，TiO₂ 和 V₂O₅ 电解还原释放出大量的 O²⁻ 向阳极扩散，而熔融盐中的 Ca²⁺ 向阴极扩散。阴极中 TiO₂ 与熔盐中 Ca²⁺ 的电化学结合，生成金属钛和熔盐电脱氧过程的中间产物 CaTiO₃ 和钛、钒的低价氧化物。没有 CaVO₃ 出现；(2) 电解 30 min 时有 TiV 合金生成。由 Ti-V 相图可知，在 900 °C 下的 TiV 合金是无限固溶的，因此钒一旦电解出来就与钛形成合金，没有出现金属钒；(3) 随电解时间的增加，钒的低价氧化物逐渐消失，TiV 合金和 Ti 的量逐渐增加。

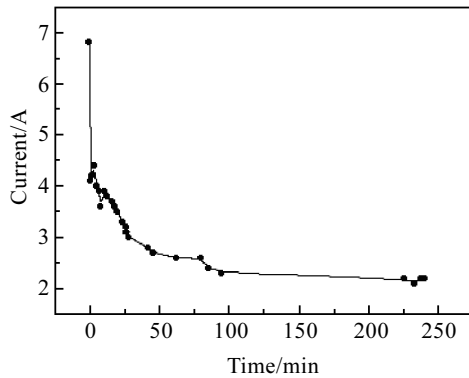


图 5 电解电流与时间的关系曲线

Fig.5 Electricity variation with time

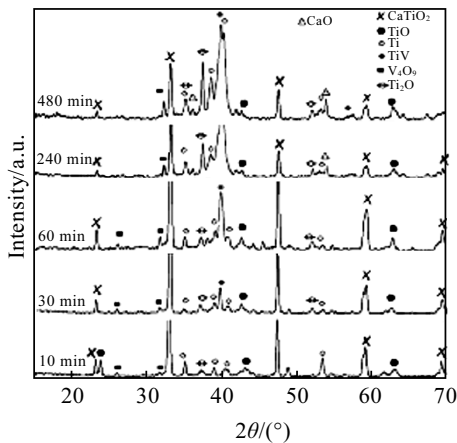


图 6 钛钒混合氧化物在 900 °C 下电解不同时间的 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of the product prepared from V_2O_5 and TiO_2 mixed oxides by electrolysis at 900 °C for different time

表 2 为 900 °C 下 TiO_2 电脱氧时的电极反应情况。由表 2 可知，钒应优于钛析出，但由图 6 可见，电解初期有金属钛出现而无金属钒出现。这是由于氧化物中钒含量很低，可能受动力学因素影响，析出速度慢。

2.3 电解电压对电解过程的影响

图 7 显示不同电压下电解 8 h 后外表面产物的 XRD 图谱。由图可见，2.0 V 电解时有 $CaTiO_3$ 和 $Ti_{0.92}V_{0.08}O$ 生成。这说明钒固溶到钛中形成固溶体氧化物，在该电位下氧无法完全脱除。随着电压的升高，氧被脱除形成 TiV 合金， $CaTiO_3$ 的量也逐渐减少。电压在 2.5 V 时已可制备合金，增加电压可以加快合金化反应。

表 2 900 °C 下 TiO_2 电脱氧时的电极反应

Table 2 Electrode reactions of TiO_2 deoxi at 900 °C

Electrode reactions	E/mV
$V_2O_5 = 2V + 5/2O_2$	+1054
$TiO_2 = Ti + O_2$	+1776
$5TiO_2 + CaO + C = Ti_4O_7 + CaTiO_3 + CO$	+266
$4Ti_4O_7 + CaO + C = 5Ti_3O_5 + CaTiO_3 + CO$	+137
$3Ti_3O_5 + CaO + C = 4Ti_2O_3 + CaTiO_3 + CO$	+33
$2Ti_2O_3 + CaO + C = 3TiO + CaTiO_3 + CO$	-342
$CaTiO_3 + C = TiO + CaO + CO$	-905
$TiO + CaTiO_3 = CaTi_2O_4$	<0
$CaO \rightarrow Ca + 1/2O_2$	+2700
$2Ca + TiO_2 \rightarrow 2CaO + Ti$	
$Ti + V \rightarrow TiV$	<0

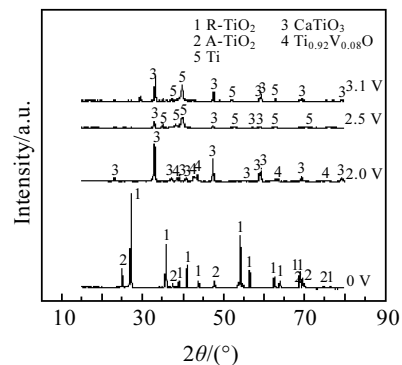


图 7 混合氧化物在 900 °C 不同电压下电解 8 h 的 XRD 图谱

Fig.7 XRD patterns of the product prepared from V_2O_5 and TiO_2 mixed oxides by electrolysis at 900 °C for 8 h under different Voltages

3 结论

1) 熔盐电解钒、钛混合氧化物，可以制备出组分可控的 TiV 合金。

2) 混合氧化物的还原经历了优先生成钛到逐步形成 TiV 合金的合金化历程，中间产物包括 $CaTiO_3$ 、钒和钛的低价氧化物。

3) 混合氧化物在 2.5 V 时就可电解出 TiV 合金。

参考文献 References

[1] Du Jihong(杜继红). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(10): 1872

[2] Liu Meifeng(刘美凤), Lu Shigang(卢世刚), Kan Surong(阚素荣) et al. *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2007, 31(4): 573

[3] Ding K, Bhagat R, Jackson M et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2006, 419(1~2): 103

[4] Golwacki B A, Fray D J, Yan X Y et al. *Physica C*[J], 2003, 387(1~2): 242

Preparation of TiV Alloy by Electrolysis-Deoxidization in Molten Salt

Du Jihong, Li Qingyu, Yang Shenghong, Li Zhengxiang, Xi Zhengping
(Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: TiV alloys were prepared by electro-deoxidization method. Using molten CaCl_2 as electrolyte, mixed oxides of sintered V_2O_5 and TiO_2 as cathode, and graphite rod as anode, the samples were electrolyzed at $900\text{ }^\circ\text{C}$ under 3.0-3.2 V. The electrolysis principle was studied. Results show the reaction process is gradual reduction of mixed oxides to produce content-controllable TiV alloys. The process is prior production of Ti subsequent to gradual production of TiV alloy. The intermediate products include CaTiO_3 , V_4O_9 and TiO et al.

Key words: electro-deoxidization; TiV alloy; alloying mechanism

Biography: Du Jihong, Master, Professor, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, Tel: 0086-29-86230194, E-mail: dujh@c-nin.com