

多级深度还原法制备 Ti6Al4V 合金粉体过程中的镁热自蔓延机理

闫基森^{1,2}, 豆志河^{1,2}, 张延安^{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: 对多级深度还原法制备 Ti6Al4V 合金粉体过程中的镁热自蔓延反应机理进行了探究。使用 XRD, SEM, ICP 以及激光粒度分析仪对产物进行了表征。结果表明: Al 和 V 元素会固溶进入 Ti 基体中使其衍射峰向高角度偏移; “预烧-还原-烧结”和“还原-烧结”2 种反应模式是造成产物形貌差异的主要原因; 自蔓延产物的体积平均径 $D_{[4.3]}$ 和体系的燃烧温度正相关; 残留的 Mg 主要以 MgTiO₃ 和 MgAl₂O₄ 等复合物的形式存在。使用金属 Ca 进行深度还原可以将最终产物中的 Mg 和 O 含量分别降低至 0.01% 和 0.24% (质量分数)。

关键词: 镁热自蔓延; Ti6Al4V 合金粉体; 钙热还原; 酸洗

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)08-2892-07

Ti6Al4V 合金具有密度小、机械加工性能好、生物相容性优异以及耐腐蚀的特征而被广泛应用, 成为目前应用最广泛的钛合金。Kroll 法是目前商业唯一生产金属钛的方法, 但存在生产周期长、污染环境以及能耗高等问题。为了解决生产中存在的这些问题并降低钛合金的生产成本, 学者们提出了很多新的方法。这些方法所使用的原料可分为 3 类: 1) 钛的氯化物, 常用的是 TiCl₄^[1-5]; 2) 钛的氧化物, 常用的是 TiO₂^[6-10]; 3) 氟钛酸盐, 如 Na₂TiF₆ 和 K₂TiF₆^[11-13]。由于钛的氯化物具有强烈的腐蚀性, 且制备过程中使用大量的 Cl₂ 会对环境造成污染。高纯氟钛酸盐制备成本高且具有一定的毒性。高纯 TiO₂ 的制备过程已经很完备且 TiO₂ 属于大宗商品廉价易得。因此使用钛的氧化物直接还原得到金属钛和钛合金是最具有潜力取代 Kroll 法的方法。TiO₂ 直接制备金属钛和钛合金的方法主要分为电解法和金属热还原法。电解法由于一直未能克服电流效率不稳定以及熔盐难以循环利用等问题一直未见工业化的报道^[14-18]。

金属热还原法常选择廉价易得的金属 (如 Al、Mg 和 Ca) 作为还原剂。图 1 为不同氧含量的 Ti-O 固溶体的氧势图。可知在不高于 1300 K 的温度下 Al、Mg 和 Ca 均可以将 TiO₂ 还原为 TiO, 但随着 TiO 中氧含量的减少使得脱氧行为变得更加困难。金属 Al、Mg 和 Ca 还原 TiO₂ 的能力依次减弱, 但铝在金属钛中有一定的固溶度且 Al 会和 Ti 形成多种金属间化合物,

因此使用金属铝往往得到的是钛铝合金^[19,20]。制备金属钛和高钛合金一般使用 Mg 或者 Ca 作为还原剂。但 Mg 只能将 TiO₂ 中的氧降低至 1.5% 左右, 因此往往继续使用 Ca 来进一步降低产物中的氧含量^[8]。

最早使用 Mg 还原 TiO₂ 的专利见于 1964 年^[21]。在 TiO₂、Mg 和其他物质的反应体系中会有金属钛或者其他钛的化合物生成, 引起了学者的关注^[22-24]。Lijing Yan^[6] 使用 TiO₂ 和 Mg 作为原料以自蔓延的方式进行反应得到了金属钛, 但具体氧含量并未报道, 并且探究了物料配比、制样压力和制样直径对反应过程的影响。C. W. Won^[7] 使用 TiO₂ 和 Mg 作为原料以自蔓延的反应方式到氧含量为 2.0%~7.6% 的金属钛粉。H. H. Nersisyan^[8] 使用 TiO₂、Mg 和 Ca(OH)₂ 为原料以自蔓延的反应方式到氧含量为 1.5% 的金属钛粉。Jianxun Song^[25] 在 1173 K 的温度下利用镁蒸气还原 TiO₂ 得到了金属钛粉, 但具体氧含量并未报道。镁还原 TiO₂ 得到的钛粉氧含量偏高, 为了更有效地降低产物中的氧含量 Z. Zak Fang 等人提出了氢气协同金属镁还原 TiO₂ 制取金属钛粉的方法。因为 H₂ 可以破坏 Ti-O 固溶体的稳定性, 从而可以使 Mg 将 Ti 中的氧含量降低到非常低的水平, 最终得到氧含量小于 0.15% 的金属钛粉^[26-28]。

由于金属钛对 O、C、N 等杂质有富集作用, 为了避免金属钙中的 C、N 等杂质对金属钛的品质带来

收稿日期: 2022-03-22

基金项目: 国家自然科学基金(U1908225, U1702253, U1903129); 中央高校基本科研业务费专项资金(N182515007, N170908001, N2025004)

作者简介: 闫基森, 男, 1993 年生, 硕士生, 东北大学冶金学院, 辽宁 沈阳 110819, E-mail: 1627496443@qq.com

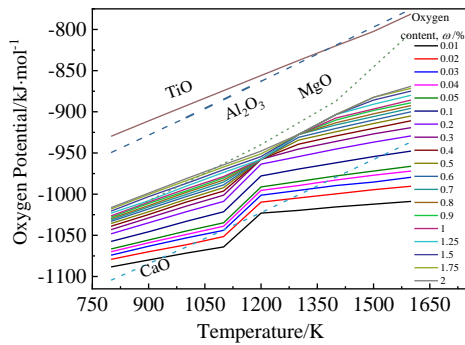


图 1 不同氧含量的物质的氧势图

Fig.1 Oxygen potential diagram of substances with different oxygen contents

不利的影响, 在使用 Ca 直接还原 TiO_2 时多采用钙蒸气作为还原剂。使用金属 Ca 蒸气还原 TiO_2 的报道见于 1985 年日本学者 K. Ono 的报道中, 作者报道了 β -Ti 中溶解氧的氧势力与温度的关系^[29]。作者又发现 CaH_2 对还原效果有积极影响, 可使产物中氧含量更加接近理论值^[30]。为了避免盛放 TiO_2 的坩埚对产物品质的影响, T. H. Okabe^[31]在钙热还原法的基础上提出了 PRP (perform reduction process)法。为了降低成本 Haiyan Zheng^[9]等又探究了在 PRP 工艺中, 使用钛精矿代替高纯 TiO_2 对产物的影响, 结果表明纯度大于 99% 的金属钛可被成功制取。为简化实验流程, Baoqiang Xu 等学者使用 CaCl_2 作为添加剂探究了 $\text{Ca}(\text{g})\text{-CaCl}_2\text{-TiO}_2$ 体系的实验效果, 并进行了 1 kg 规模级别的放大实验, 最终产物中氧含量达到 0.38%^[10,32-34]。

尽管 Lijing Yan^[6], C. W. Won^[7], H. H. Nersisyan^[8] 等人使用 TiO_2 和 Mg 为原料以自蔓延的方式进行反应得到了高氧含量的金属钛, 但对于整个反应的机理以及其中的物相转变过程缺乏深入的探索, 特别是对于镁热自蔓延产物中残留镁的存在形式没有进行深入的分析 and 研讨。PRP 以及改进后的 PRP 法钙蒸气使用效率依然很低, 而且每次需要将反应釜进行焊接密封处理, 难以扩大生产规模。本实验通过对 $\text{TiO}_2\text{-Mg}$ 、 $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-Mg}$ 、 $\text{TiO}_2\text{-Al-Mg}$ 、 $\text{TiO}_2\text{-Al-V}_2\text{O}_5\text{-Mg}$ 4 个体系的对比, 对多级深度还原法^[35-37]制备 Ti6Al4V 合金粉体过程中的镁热自蔓延机理展开研究。

1 实验

实验所用原料如表 1 所示。实验前将二氧化钛和五氧化二钒在 120 °C 的温度下烘干 24 h, 以便于除去一些挥发性的杂质以及水分。

首先将原料(如表 2 所示)充分混合, 然后将混好的物料进行压片处理。处理好的物料在氩气氛围下进行

表 1 实验原料

| Material | Manufacture | Particle size/ μm | Purity/% |
|-------------------|--|---------------------------------|-------------|
| Titanium dioxide | Kemiou Chemical Reagent Co., Ltd, China | 0.2~0.5 | ≥ 98.5 |
| Vanadic pentoxide | Macklin Biochemical Co., Ltd, China | <10 | ≥ 99 |
| Aluminium | Macklin Biochemical Co., Ltd, China | <50 | ≥ 99 |
| Magnesium | Kemiou Chemical Reagent Co., Ltd, China | <200 | ≥ 99 |
| Calcium | Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd, China | <200 | ≥ 99 |
| Hydrochloric acid | Sinopharm chemical Reagent Co., Ltd, China | Aqueous | 35.00 |
| Magnesium oxide | Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd, China | 75~380 | ≥ 99 |

镁热自蔓延反应。反应后的物料在稀盐酸(1 mol/L)中浸泡 2.5 h, 然后清水冲洗, 最后在真空干燥箱中烘干。

物相检测采用铜靶 X 射线衍射仪(XRD, Bruke, D8, Germany); 微观形貌检测采用电子扫描显微镜(SEM/EDS, SU8010, Hitachi, Japan); 产物粒度采用激光粒度仪(Mastersizer, 2000, UK); 氧含量检测采用氧氮氢分析仪(LECO, 836ONH, U.S.A.)。

2 结果与讨论

2.1 热力学计算

使用 HSC9.5 计算平衡物相组成。起始物质的量为 TiO_2 1.88 kmol, V_2O_5 0.0393 kmol, Al 0.222 kmol, Mg 3.96 kmol。计算了平衡物相与温度的关系(1473~2473 K), 如图 2 所示。由图 2a 可以看出随着温度的升高体系中 Ti 的含量降低而 TiO 的含量升高。由图 2b 可以看出产物中的主要复合物相为 Mg_2TiO_4 , MgTiO_3 和 MgAl_2O_4 , 且他们的含量都随着温度的升高而升高。金属 V 和 Ti 的化学性质较为类似, 随着温度的升高体系中 V 的含量降低而 VO 的含量升高。Al 在体系中可以作为还原剂与 O^{2-} 结合生成 Al_2O_3 , 最后形成稳定的 MgAl_2O_4 , 也可以和 Ti 形成 TiAl 化合物。由图 2b 可知当温度低于 2000 K 时复合物的含量极低均小于 1 mol。也就是说在 2000 K 以下时 TiO 是限制

表 2 4 种产物的原材料成分含量

| Product | TiO_2 | V_2O_5 | Al | Mg |
|---------|----------------|------------------------|----|------|
| 1# | 25 | - | - | 15.3 |
| 2# | 25 | - | 1 | 15.3 |
| 3# | 25 | 1.2 | - | 16.2 |
| 4# | 25 | 1.2 | 1 | 16.2 |

体系氧含量进一步降低的瓶颈。随着温度的升高 Mg/MgO 体系内氧的实际分压升高使 Ti 重新被氧化, 导致 TiO 含量的增加。当温度高于 2000 K 时由于复合物的大量生成造成体系中氧含量的进一步升高。

2.2 镁热自蔓延产物物相分析

图 3a 为酸洗前产物的物相分析, 图 3b 为酸洗后产物的物相分析, 3c 为图 3b 的局部放大图。通过图 3a 可知酸洗前产物主要为 MgO (# 00-043-1002), TiO (# 00-008-0117)和 Ti₂O (# 01-073-1116)。盐酸洗涤可将 MgO 除去如图 3b 所示。说明将 TiO₂ 还原为 Ti 的限制环节为 TiO 的还原。图 3c 为酸洗后产物 40°附近的 Ti₂O(#01-073-1116)物相衍射峰的局部放大图。通过图 3c 可知体系中有 Al 和 V 元素的存在会使 Ti₂O(#01-073-1116)的物相峰向高角度偏移, 这说明 Al 和 V 元素会固溶进入 Ti₂O 的晶格当中造成晶格畸变。表 3 为 Ti₂O(#01-073-1116)的晶体学分析。通过表 3 可知 Al 和 V 元素均会造成 40°附近的 Ti₂O(#01-073- 1116)物相衍射峰的宽化和强度降低。粉体衍射峰宽化的主要原因为晶粒细化, 因此 Al 和 V 元素固溶进入 Ti₂O 的晶格中并且造成了晶粒细化。表 4 为酸洗后产物的成分分析。由表 4 可知酸洗后产物的 O 含量为 14.51%~15.6%, Mg 含量为 0.79%~2.8%。

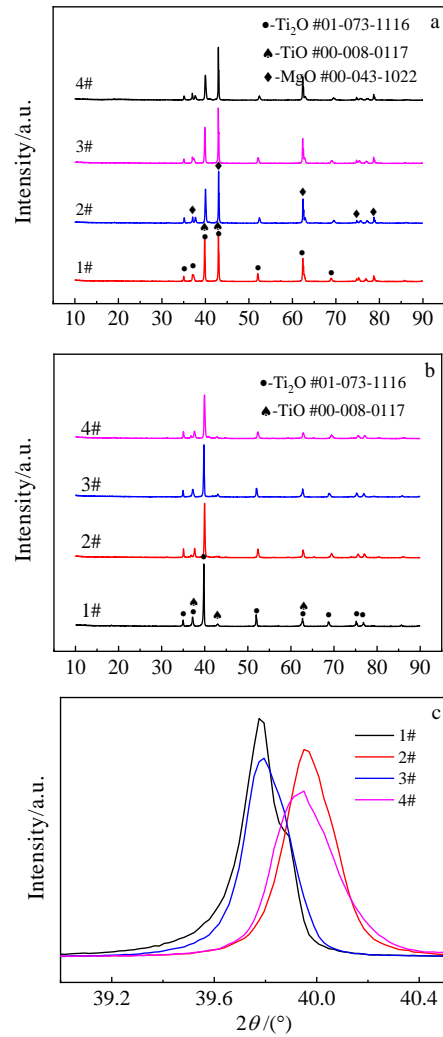


图 3 酸洗前后产物的物相分析及局部放大图

Fig.3 Phase analysis of the products before pickling (a) and after pickling (b), partial enlarged view of Fig.3b (c)

表 3 酸洗后产物的晶体学参数

Table 3 Crystallography parameters of the products after pickling

| Product | 2θ/(°) | FWHM/(°) | Intensity/cps | a=b/nm | c/nm |
|---------|--------|----------|---------------|----------|----------|
| 1# | 39.78 | 0.1386 | 20927 | 0.295911 | 0.483594 |
| 2# | 39.95 | 0.1824 | 17460 | 0.29584 | 0.478714 |
| 3# | 39.77 | 0.1596 | 17506 | 0.295885 | 0.482697 |
| 4# | 39.86 | 0.2052 | 12380 | 0.29559 | 0.47713 |

表 4 酸洗后产物的成分分析

Table 4 Composition of the products after pickling (ω/%)

| Product | Ti | Al | V | Mg | O |
|---------|------|------|------|------|-------|
| 1# | Bal. | - | - | 0.79 | 14.51 |
| 2# | Bal. | 4.40 | - | 1.86 | 14.69 |
| 3# | Bal. | - | 3.62 | 1.13 | 15.36 |
| 4# | Bal. | 4.68 | 3.47 | 2.80 | 15.60 |

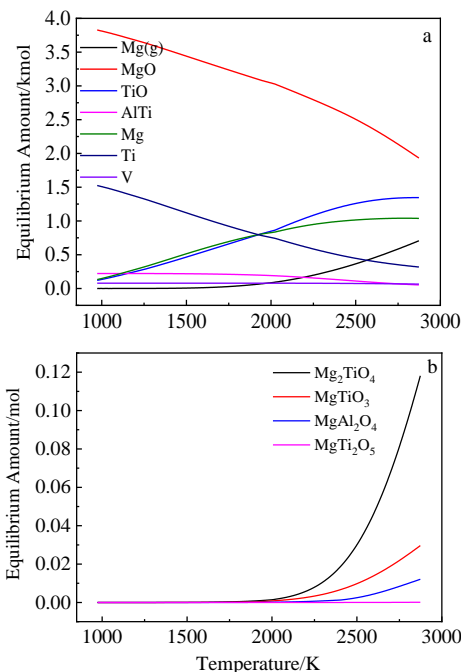


图 2 不同温度下体系的物相平衡含量

Fig.2 Phase equilibrium amount of the system at different temperatures

2.3 镁热自蔓延体系反应温度分析

图 4a 为体系的燃烧温度-时间变化曲线, 图 4b 为酸洗后产物的粒度分布曲线。由图 4a 可知 1#~4# 体系的最高燃烧温度分别为 2011, 1936, 2018, 1937 K。说明 Al 的加入会造成体系的燃烧温度降低, V_2O_5 的加入会造成体系的燃烧温度升高。这是因为一部分 Al 不参与还原反应直接固溶进入 Ti 基体中起到稀释剂的作用使体系温度降低。而 V_2O_5 会和 Mg 发生反应且释放的热量更大, 因此引起体系的燃烧温度升高。由图 4b 可知酸洗后产物的粒度分布曲线近似正态分布, 且 1#~4# 产物的粒度分布曲线十分相似。表 5 为酸洗后产物的粒度特征值。由表 5 可知 3# 产物的粒度特征值 D_{10} 、 D_{50} 和 D_{90} 均大于其他产物。说明产物的粒度分布和体系燃烧温度有很大关系, 这种“温度和粒度”的依赖关系在体积平均径 $D_{[4,3]}$ 上反应的更为明显 ($3#(D_{[4,3]}) > 4#(D_{[4,3]}) > 1#(D_{[4,3]}) > 2#(D_{[4,3]})$)。

2.4 镁热自蔓延反应机理分析

图 5 为酸洗后 4# 产物的 SEM 形貌。通过图 5 可知酸洗后产物的形貌均为多孔状, 但是却有明显的区别。图 5a 中的微观形貌则显得较为规则, 颗粒与颗粒之间烧结在了一起, 很难将单个颗粒区分出来, 而图

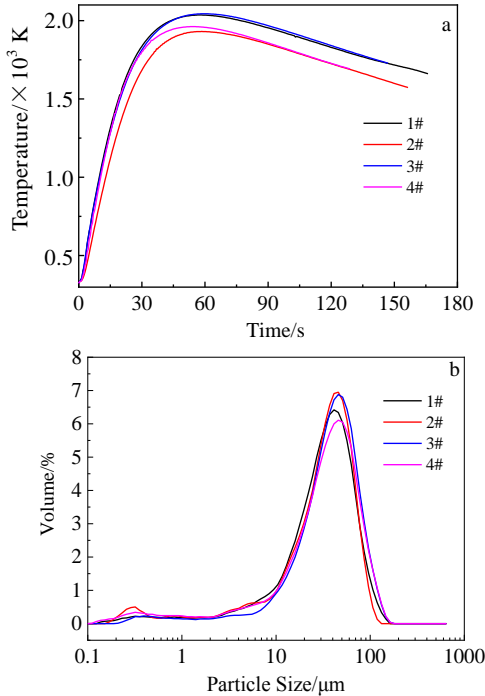


图 4 体系的燃烧温度-时间曲线及酸洗后产物的粒度分布曲线
Fig.4 Curves of combustion temperature-time of the system (a) and particle size distribution of the products after pickling (b)

表 5 酸洗后产物粒度特征值

Table 5 Characteristic values of particle size for the products after pickling (μm)

| Product | 1# | 2# | 3# | 4# |
|-------------|-------|-------|-------|-------|
| D_{10} | 8.247 | 6.283 | 12.44 | 6.442 |
| D_{50} | 35.78 | 36.57 | 41.46 | 38.31 |
| D_{90} | 75.15 | 71.15 | 83.68 | 83.08 |
| $D_{[4,3]}$ | 39.6 | 38.35 | 45.35 | 42.57 |

5b 中的微观形貌表现出来的是一种无规则较为松散状态的烧结, 单个颗粒边界较为清晰且与周围颗粒之间的颈较少。造成这 2 种形貌的原因和反应进程有很大关系。自蔓延燃烧过程是依靠热传导和 Mg 的流动所维持的, 因此在反应过程中 TiO_2 会发生还原和烧结行为。如果某一区域的自蔓延反应是由 Mg 的流动所触发的, 那么首先发生的是 Mg 与 TiO_2 接触, 在毛细力的作用下 Mg 会进入原料的缝隙之中, 对 TiO_2 颗粒接触形成局部包围的状态, 脱氧过程也随之发生, 反应所放出的热量促使反应后的低价钛氧化物颗粒之间发生烧结现象, 可以称之为“还原-烧结”模式。酸洗后的产物形貌如图 5b 所示。如果某一区域的自蔓延反应是由热传导所触发的, 那么当热量传递至反应区域时 TiO_2 颗粒之间会先发生烧结现象, 然后再发生还原反应, 还原反应释放的热量进一步促进了烧结反应的进行, 可以称之为“预烧结-还原-烧结”模式。酸洗后的产物形貌就如图 5a 所示。

表 6 为酸洗后产物的 EDS 能谱分析结果, 通过表 6 中的分析结果并结合图 5 中形貌的差异可以推断出酸洗后 Mg 的存在形式。对比图 5a 中 A 和 B 区域的能谱分析结果可知 Mg 元素在产物中的分布是不均匀的, 且 Mg 的存在会造成 O 含量的升高。由于产物经过盐酸洗涤, 因此 Mg 不可能以单质或者 MgO 的形式存在。图 5b 中 C 和 D 区域的能谱分析结果可知 Al 元素固溶进入 Ti 基体当中并不会造成产物中氧含量的升高, 区域 D 中氧含量大于区域 C 主要是低价钛氧化物引起的。图 5c 中 E 和 F 区域的能谱分析结果表明 E 区域形成了 $MgTiO_3$ 复合物(Ti, Mg 和 O 的原子比接近 1:1:3)。图 5d 中 G 和 H 区域的能谱分析结果可知 G 区域有 $MgAl_2O_3$ 生成(Al, Mg 和 O 的原子比接近 2:1:3), H 区域则有 Al-V 合金生成。因此通过 SEM 结合 EDS 分析可确定的含 Mg 复合物有 $MgAl_2O_3$ 和 $MgTiO_3$, 与热力学分析较为一致。

2.5 镁的去除

图 6 为不同温度下复合物与金属 Ca 反应式(1)~(3)的吉布斯自由能。由图 6 可知在所计算的温度范

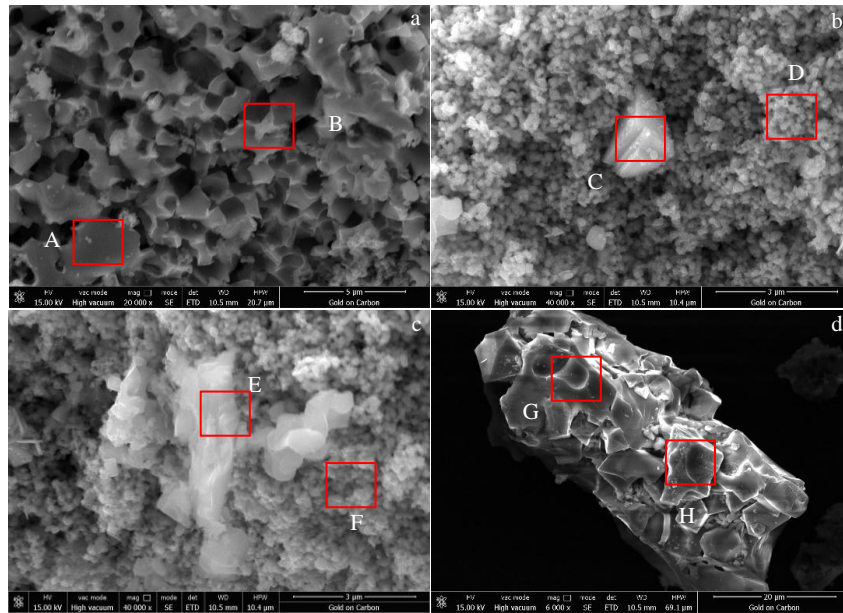


图 5 4#产物酸洗后的 SEM 形貌

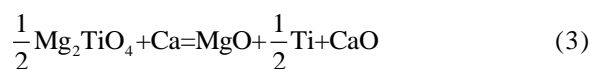
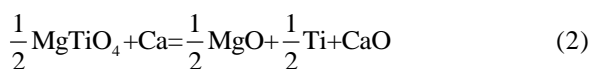
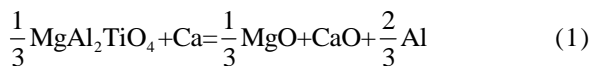
Fig.5 SEM morphologies of product 4# after pickling

表 6 图 5 中产物不同区域的 EDS 分析结果

Table 6 EDS results of the different zones for the product 4# in Fig.5 (at%)

| Zone | Ti | Al | V | Mg | O |
|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| A | 54.96 | 2.51 | 1.3 | 1.14 | 40.09 |
| B | 65.5 | 1.47 | 1.12 | - | 31.92 |
| C | 45.73 | 10.79 | - | 2.57 | 40.91 |
| D | 50.16 | 3.34 | 0.98 | 1.03 | 44.49 |
| E | 24.24 | 1.01 | - | 23.28 | 51.46 |
| F | 45.8 | 3.2 | 1.98 | 2.47 | 46.55 |
| G | - | 28.14 | - | 15.16 | 56.03 |
| H | - | 73.14 | 26.86 | - | - |

围内这些反应的吉布斯自由能均小于 0。由图 2b 可以看出复合物对温度比较敏感,当温度低于 2000 K 时复合物的含量变化不大,一旦温度超过 2000 K,他们的含量将急速增加。由图 4a 可知镁热自蔓延体系的燃烧温度十分接近 2000 K,因此产物中会有复合物的生成,这也是镁热自蔓延产物中无法将镁彻底清除的原因。



通过进一步的深度还原,使用还原能力更强的 Ca 作为还原剂,一方面可以进一步降低低价钛氧化物中的氧含量,另一方面也可以将复合物进行还原,降低产物中的 Mg 含量。使用 4#产物,配入金属 Ca

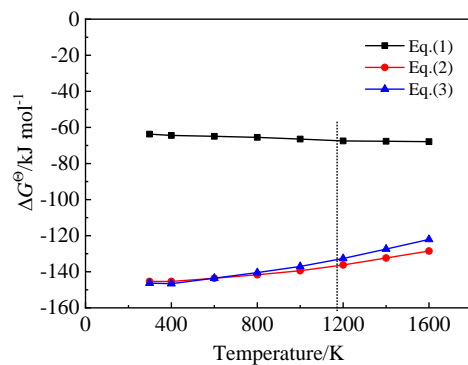


图 6 Ca 还原复合物的吉布斯自由能变化

Fig.6 Gibbs free energy change of Ca reduction complex

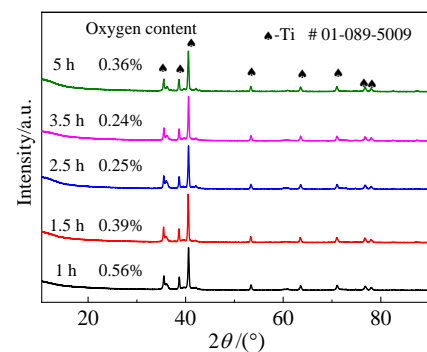


图 7 不同还原时间的产物物相分析

Fig.7 Phase analysis of products reduced for different time

表 7 不同还原时间产物成分分析

Table 7 Composition analysis of products reduced for different reduction time (wt%)

| Reduction time/h | Ti | Al | V | Mg | Ca |
|------------------|---------|------|------|------|------|
| 1 | 91.8036 | 3.11 | 3.77 | 0.06 | 0 |
| 1.5 | 90.7205 | 4.77 | 3.84 | 0.05 | 0.22 |
| 2.5 | 90.7255 | 5.06 | 3.96 | - | - |
| 3.5 | 89.7466 | 6.20 | 3.64 | 0.01 | 0.16 |
| 5 | 90.8987 | 4.86 | 3.77 | - | 0.1 |

进行进一步脱氧降镁。图 7 为 1173 K 的还原温度下保温不同时间的产物酸洗后的 XRD 图谱。可以看出产物的物相峰向高角度进行了偏移,这是因为 Al 和 V 固溶进入 Ti 的晶格中的缘故。表 7 为钙热深度还原后的产物成分分析,在 1173 K 的还原温度下保温 3.5 h 后可将最终产物中的氧和镁含量分别降低至 0.24% 和 0.01%,达到了预期效果。

3 结 论

1) 镁热自蔓延过程由于体系的燃烧温度在 2000 K 左右,因此会有含 Mg 复合物生成。

2) 引起镁热自蔓延酸洗后产物形貌的不同的原因为反应模式的不同,可以分为“预烧结-还原-烧结”和“还原-烧结”2 种模式。

3) 原料中 Al 的存在会造成体系的燃烧温度降低,而 V_2O_5 的存在却会造成体系燃烧温度的升高。由于固溶作用二者均会造成 Ti_2O 的物相峰向高角度偏移。

4) Ca 热深度还原在降低氧含量的同时也进一步降低了产物中的 Mg 含量。最终产物中的 Mg 和 O 分别为 0.01% 和 0.24%。

参考文献 References

- [1] Doblin C, Chryss A, Monch A. *Key Engineering Materials*[J], 2012, 520: 95
- [2] Van Vuuren D S, Oosthuizen S J, Heydenrych M D. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*[J], 2011, 111: 141
- [3] Martinez A M, Osen R S, Skybakmoen R *et al.* *Key Engineering Materials*[J], 2010, 436: 41
- [4] Chen W, Yamamoto Y, Peter W H. *Key Engineering Materials*[J], 2010, 436: 123
- [5] Bordbar H, Yousefi A A, Abedini H. *Polyolefins Journal*[J], 2017, 4(2): 149
- [6] Zhang Penglin, Yan Lijing, Xia Tiandong *et al.* *Nonferrous Metals*[J], 2008, 60(4): 35
- [7] Won C W, Nersisyan H H, Won H I. *Chemical Engineering Journal*[J], 2010, 157(1): 270
- [8] Nersisyan H H, Won H I, Won C W *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2014, 235: 67
- [9] Zheng Haiyan, Hiromasa Ito, Toru H Okabe. *Materials Transactions*[J], 2007, 48(8): 2244
- [10] Lei Xianjun, Xu Baoqiang, Yang Guobo *et al.* *Materials Science and Engineering C*[J], 2018, 91: 125
- [11] Jonas K. *US Patent*, US2837426A[P]. 1958
- [12] Wang Yuwu(王育武). *Chinese Journal of Rare Metals* (稀有金属)[J], 1996, 20(3): 169
- [13] Zhao Kun, Feng Naixiang, Wang Yaowu. *Intermetallics*[J], 2017, 85: 156
- [14] George Zheng Chen, Derek J Fray, Tom W Farthing. *Nature*[J], 2000, 407: 361
- [15] Shi Ruimei, Bao Longfei, Zhang Bo. *Advanced Materials Research*[J], 2014, 936: 1189
- [16] Du Jihong(杜继红), Li Qingyu(李晴宇), Yang Shenghong(杨升红) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(12): 2230
- [17] Park I, Abiko T, Okabe T H. *Journal of the Physics and Chemistry of Solids*[J], 2005, 66(2-4): 410
- [18] Jiao Shuqiang, Zhu Hongmin. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2007, 438(1-2): 243
- [19] Song Yulai, Dou Zhihe, Zhang Tingan *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 789: 266
- [20] Cheng Chu, Dou Zhihe, Zhang Tingan *et al.* *JOM*[J], 2017, 10: 1818
- [21] Henrie T A, Henry D, Kleespies E K. *US Patent*, US3140170A[P]. 1964
- [22] Ko S G, Won C W, Chun B S *et al.* *Journal of Materials Science*[J], 1995, 30(11): 2835
- [23] Touraj Adhami, Bahman Nasiri-Tabrizi, Reza Ebrahimi-Kahrizangi. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2014, 43: 227
- [24] Touraj Adhami, Reza Ebrahimi-Kahrizangi, Bahman Nasiri-Tabrizi. *Ceramics International*[J], 2014, 40(5): 7133
- [25] Song Jianxun(宋建勋), Xu Baoqiang(徐宝强), Yang Bin(杨斌) *et al.* *Light Metals*(轻金属)[J], 2009, 12: 43
- [26] Xia Yang, Fang Z Zak, Zhang Ying *et al.* *Materials Transactions*[J], 2017, 58(3): 355
- [27] Lefler Hyrum, Fang Z Zak, Zhang Ying *et al.* *Metallurgical and Materials Transactions B*[J], 2018(49): 2998
- [28] Li Qian, Zhu Xiaofang, Zhang Ying *et al.* *Chemical*

- Engineering Science*[J], 2019, 195: 484
- [29] Ono K, Miyazaki S. *Journal of the Japan Institute of Metals*[J], 1985, 49(10): 871
- [30] Ono K, Okabe T, Ogawa M *et al.* *Tetsu-to-Hagane*[J], 1990, 76(4): 568
- [31] Okabe T H, Oda T, Mitsuda Y. *Journal of Alloys & Compounds*[J], 2004, 364(1-2): 156
- [32] Jia Jingang, Xu Baoqiang, Yang Bin *et al.* *JOM*[J], 2013, 65(5): 630
- [33] Jia Jingang, Xu Baoqiang, Yang Bin *et al.* *Key Engineering Materials*[J], 2013, 551: 25
- [34] Wan Heli(万贺利), Xu Baoqiang(徐宝强), Dai Yongnian(戴永年) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2012, 22(7): 2075
- [35] Zhang Tingan, Dou Zhihe, Liu Yan *et al.* *Chinese Patent*, CN107236869A[P]. 2017
- [36] Yan Jisen, Dou Zhihe, Zhang Tingan *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2021, 50(9): 3094
- [37] Yan Jisen, Dou Zhihe, Zhang Tingan *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2021, 50(8): 2973

Mechanism of Magnesiothermic Self-Propagation During Preparation of Ti6Al4V Alloy Powder by Multistage Deep Reduction

Yan Jisen^{1,2}, Dou Zhihe^{1,2}, Zhang Ting'an^{1,2}

(1. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

(2. Key Laboratory for Ecological Metallurgy of Multimetallurgical Mineral, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: The Ti6Al4V alloy powder has been successfully prepared by the multi-stage deep reduction method. The mechanism of the magnesium thermal self-propagating reaction in the process was explored. The products were characterized by XRD, SEM, ICP and laser particle size analyzer. The results show that Al and V elements will enter the Ti matrix as a solid solution, causing the diffraction peaks to shift to high angles. The two reaction modes of “pre-sintering-reduction-sintering” and “reduction-sintering” are the main reasons for the difference in product morphology. The volume average size $D_{[4,3]}$ of self-propagating products is positively correlated with the combustion temperature of the system. The remaining Mg mainly exists in the form of complexes such as $MgTiO_3$ and $MgAl_2O_4$. These ternary composite oxides can be decomposed by metal calcium in the deep reduction stage, and finally the Mg and O in the product can be reduced to 0.01wt% and 0.24wt%, respectively.

Key words: magnesium thermal self-propagating reaction; Ti6Al4V alloy powder; calcium thermal reduction; deoxidation

Corresponding author: Zhang Ting'an, Ph. D., Professor, School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, P. R. China, E-mail: zta2000@163.com