

铝热还原氟钛酸钠法制备钛铝合金的酸洗除氧研究

高亚东¹, 常福增², 李兰杰², 狄跃忠¹

(1. 东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

(2. 河钢承德钒钛新材料有限公司, 河北 承德 067102)

摘要: 二段铝热还原氟钛酸钠法制备钛及钛合金具有流程短、成本低、绿色化的特点, 有一定的工业化应用前景。但在工业规模试生产中发现, 部分钛铝合金产物存在氧含量过高等问题。依据酸洗可溶解钛铝合金表面自然形成的氧化膜从而降低氧含量的原理, 探究草酸+盐酸的混合酸浓度、液固比、浸出时间、反应温度、粉末粒度等工艺条件对酸洗除氧效果的影响。结果表明: 在1%草酸+5%盐酸、液固比10:1、浸出时间6 h、反应温度30℃、粉末粒度<75 μm的条件下酸洗除氧效果最佳, 可将钛铝合金中的氧含量从1.79%降低至0.79%。该酸洗工艺也同样适用于低氧钛铝合金, 可将氧含量从0.366%降低至0.178%。

关键词: 钛铝合金; 混合酸; 酸洗工艺; 氧含量

中图分类号: TF823

文献标识码: A

文章编号: 1009-9964(2023)01-032-06

Study on Removal of Oxygen by Acid Pickling of Titanium Aluminum Alloy Prepared by Thermite Reduction of Sodium Fluorotitanate

Gao Yadong¹, Chang Fuzeng², Li Lanjie², Di Yuezhong¹,

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

(2. HBIS Chengde Vanadium & Titanium New Material Co., Ltd., Chengde 067102, China)

Abstract: The preparation of titanium and titanium alloy by two-stage aluminothermic reduction of sodium fluorotitanate has the characteristics of short process, low cost and greenization, and has the prospect of industrial application. However, in the industrial scale trial production, it was found that some of the titanium aluminum alloy products had high oxygen content. The principle of acid pickling is used to dissolve the naturally formed oxide film on the surface of titanium aluminum alloy to reduce the oxygen content. The effects of concentration of mixed acid of oxalic acid and hydrochloric acid, liquid-solid ratio, leaching time, reaction temperature, powder particle size and other process conditions on the deoxidation effect of acid pickling were investigated. The results show that the oxygen content of titanium aluminum alloy can be reduced from 1.79% to 0.79% under the conditions of 1% oxalic acid + 5% hydrochloric acid, liquid-solid ratio of 10:1, leaching time of 6 h, reaction temperature of 30℃ and powder particle size less than 75 μm. For low oxygen titanium aluminum alloy, the oxygen content can be reduced from 0.366% to 0.178% by this pickling process.

Key words: titanium aluminum alloy; mixed acid; pickling process; oxygen content

钛及钛合金具有密度小、比强度高、耐腐蚀、生物相容性好等优点, 被广泛应用于航空航天、化工、医疗、海洋工程等领域^[1-2]。目前, 工业生产

金属钛以 Kroll 法制备海绵钛为主, 但该方法生产周期长、能耗大、成本高、对环境有害^[3-4]。随着钛产业的不断发展和上下游需求的变化, 突破传统冶炼工艺桎梏、寻求短流程低成本钛冶炼新方法是大势所趋。东北大学开发的二段铝热还原氟钛酸钠法制备钛及钛合金工艺^[5], 具有流程短、成本低、污

收稿日期: 2022-07-02

基金项目: 河北省科技重大专项(20281003Z)

通信作者: 狄跃忠(1983—), 男, 副教授。

染小等优势, 但部分产品存在氧含量过高等问题。

钛表面极易产生一层纳米级的氧化膜, 这层氧化膜是以钛的氧化物为主体, 包含多种其他金属氧化物共同组成的多层钝化膜^[6-7]。钛与氧具有很高的亲和性, 氧元素易溶解在钛中, 与钛形成间隙固溶体。钛与氧形成的固溶体 Ti-O 会降低钛合金的延展性和抗疲劳性等, 限制钛合金的实际应用^[8-9]。因此, 降低钛中的氧含量是目前亟需解决的难题。

目前, 国内外大多采用两步法去除钛合金表面的氧化膜, 即先熔融碱洗, 再酸洗^[10]。但是, 熔融碱洗介质温度在 450 °C 左右, 易造成 $\alpha + \beta$ 和 β 钛合金半成品过早时效强化, 给进一步加工带来困难。另外, 碱洗后用硝酸和氢氟酸酸洗还可能导致钛合金表面出现腐蚀和氢脆。王学文等^[11]研究发现, 海绵钛中杂质成团聚集在其颗粒表面; 按液固比 5:1 (mL/g) 将海绵钛加入 2% 的稀盐酸中, 在室温下浸泡 24 h, 可以将氧含量从 0.705% 降低至 0.072%。乔永莲等^[12]对 TC4 钛合金表面氧化皮的去除工艺进行研究, 采用先热碱洗后酸洗的工艺, 酸洗液为氢氟酸和硝酸的混合溶液 (HF、HNO₃、H₂O 体积比为 1:1:3), 结果表明通过该工艺能够完全去除 TC4 钛合金表面的氧化皮。此外, 在适宜的工艺条件下, 用适量浓度的草酸溶液对纯钛及钛合金表面进行化学处理, 能有效去除表面氧化膜^[13]。

基于铝热还原氟钛酸钠法制备的钛铝合金的特点, 利用草酸和盐酸混合酸成本低且酸洗步骤较为简单的优势, 对钛铝合金进行酸洗, 考察了混合酸浓度、液固比、浸出时间、反应温度、粉末粒度等工艺参数对钛铝合金除氧效果的影响规律, 探索钛铝合金酸洗的最佳工艺条件, 以实现降低钛铝合金中氧含量的目的。

1 实验

1.1 实验原料

实验原料为二段铝热还原氟钛酸钠法制备钛铝合金中试线的部分高氧含量产品, 其宏观形貌如图 1 所示。采用电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 测量钛铝合金的化学成分, 结果如表 1 所示。采用 D8 ADVANCE X 射线衍射仪 (XRD) 进行物相分析, 结果显示钛铝合金主要成分为 Ti₃Al, 如图 2 所示。

1.2 实验方法

将一定量的钛铝合金放入行星式球磨机 SFM-1



图 1 铝热还原氟钛酸钠法制备的钛铝合金

Fig. 1 Titanium aluminum alloy prepared by aluminothermic reduction of sodium fluorotitanate

表 1 钛铝合金的主要化学成分 (w%)

Ti	Al	Fe	Na	N	F	O	Other
88.79	6.52	2.15	0.09	0.24	0.31	1.79	0.11

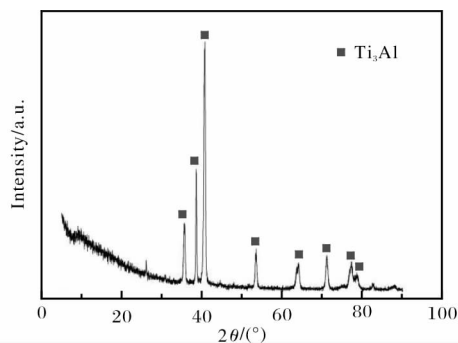


图 2 钛铝合金的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of titanium aluminum alloy

中磨成粉末状, 通过不同目数的筛网筛选出不同粒度 (<154、<109、<75、<61、<48 μm) 的粉末。配置 6 种不同浓度草酸和盐酸的混合酸溶液 (1% 草酸 + 2.5% 盐酸、1% 草酸 + 5% 盐酸、1% 草酸 + 7.5% 盐酸、1% 草酸 + 10% 盐酸、1% 草酸 + 12.5% 盐酸、1% 草酸 + 15% 盐酸, 体积分数), 再根据不同液固比 (5:1、7.5:1、10:1、12.5:1、15:1, mL/g) 将不同质量的钛铝合金粉末放入盛有混合酸溶液的烧杯中。将烧杯放进 HH-1 数显恒温水浴锅, 调节 5 种不同的温度 (20、25、30、35、40 °C) 进行浸出反应, 浸出时间分别为 2、4、6、8、10 h。将浸出后的钛铝合金粉末过滤洗涤, 再用真空烘箱将其在 40 °C 烘干 3 h, 烘干后装袋密封。

采用 Optima 8300DV 电感耦合等离子体发射光谱仪测量钛铝合金的化学成分。采用镶样法将酸洗后的钛铝合金粉末镶嵌成圆柱形样品, 用砂纸抛光。

利用装配有能谱仪(EDS)的 Apreo 2C 场发射扫描电子显微镜(SEM)观察酸洗后钛铝合金粉末表面及心部的形貌,并用附带的能谱仪进行成分分析。采用 ONH836 氧氮氢分析仪测定钛铝合金粉末中的氧含量。

为了验证单一酸的酸洗效果,分别取盐酸、草酸作为浸出液,并与盐酸+草酸的混合酸溶液进行对比。行业标准要求,铝热还原氟钛酸钠法制备的钛铝合金中氧含量应不高于 0.2%。为了进一步探究混合酸酸洗对低氧钛铝合金的除氧效果,以含氧量为 0.366% 的低氧钛铝合金作为研究对象进行酸洗除氧试验,以期得到满足行业要求的钛铝合金。

2 结果与分析

2.1 工艺条件探究

2.1.1 混合酸浓度对除氧效果的影响

在液固比 10:1、浸出时间 4 h、反应温度 30 ℃、粉末粒度 < 75 μm 的条件下,考察了 6 种不同配比的混合酸对钛铝合金粉末除氧效果的影响,试验结果如图 3 所示。由图 3 可知,在同等条件下,1% 草酸+5% 盐酸的混合酸酸洗除氧效果最好,可将氧含量由 1.79% 降低至 1.01%。混合酸中盐酸浓度过低(2.5%)时除氧效果不佳,当盐酸浓度大于 5% 时,随着混合酸中盐酸浓度的增加,酸洗除氧效果反而有所下降。可见,适宜的混合酸浓度能够大幅降低钛铝合金粉末中的氧含量,过高的混合酸浓度反而会影响酸洗除氧效果。在本试验条件下,取 1% 草酸+5% 盐酸的混合酸为宜。

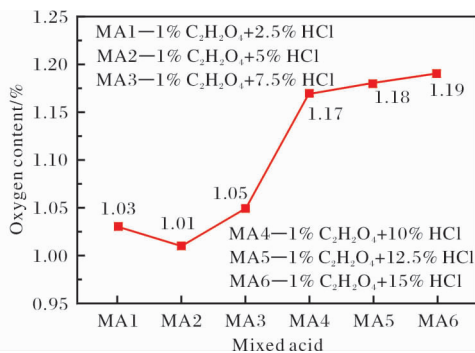


图 3 混合酸比对钛铝合金粉末中氧含量的影响
Fig. 3 Effect of mixed acid ratio on oxygen content of titanium aluminum alloy powder

2.1.2 液固比对除氧效果的影响

在 1% 草酸+5% 盐酸、浸出时间 4 h、反应温度 30 ℃、粉末粒度 < 75 μm 的条件下,考察了 5 种不

同液固比对钛铝合金粉末除氧效果的影响,结果如图 4 所示。由图 4 可知,在同等条件下,液固比为 10:1 时酸洗除氧效果最好,可将钛铝合金中的氧含量降低至 1.01%。液固比过高或过低都会影响酸洗除氧效果,这是因为液固比过低导致混合酸不足以除去全部粉末表面的氧化膜,液固比过高造成混合酸进一步腐蚀钛铝合金基体。在本试验条件下,取液固比 10:1 为宜。

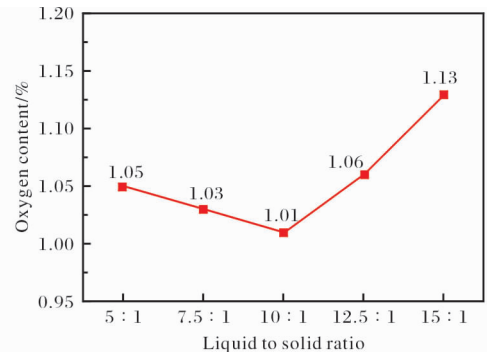


图 4 液固比对钛铝合金粉末中氧含量的影响
Fig. 4 Effect of liquid to solid ratio on oxygen content of titanium aluminum alloy powder

2.1.3 浸出时间对除氧效果的影响

在 1% 草酸+5% 盐酸、液固比 10:1、反应温度 30 ℃、粉末粒度 < 75 μm 的条件下,考察了 5 种不同浸出时间对钛铝合金粉末除氧效果的影响,结果如图 5 所示。由图 5 可知,在同等条件下,浸出时间为 6 h 时的酸洗效果最好,可将氧含量降低至 0.79%。随着反应的进行,溶液中的 H⁺ 逐渐与钛铝合金粉末表面的氧化膜发生反应,故氧含量降低。但若酸洗时间过长,混合酸浓度下降,会减弱酸洗除氧效果,部分表面重新生成氧化膜,导致氧含量

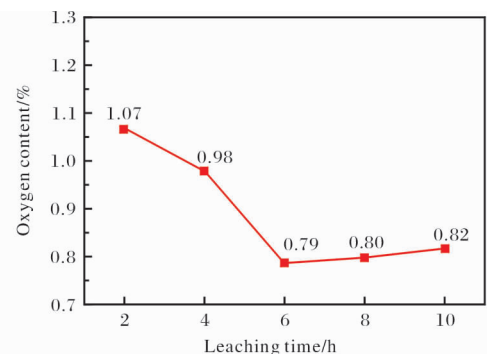


图 5 浸出时间对钛铝合金粉末中氧含量的影响
Fig. 5 Effect of leaching time on oxygen content of titanium aluminum alloy powder

略微增加，可见浸出时间是影响酸洗除氧效果的重要因素之一。在本试验条件下，取浸出时间 6 h 为宜。

2.1.4 反应温度对除氧效果的影响

在 1% 草酸 + 5% 盐酸、液固比 10:1、浸出时间 6 h、粉末粒度 < 75 μm 的条件下，考察了 5 种反应温度对钛铝合金粉末除氧效果的影响，结果如图 6 所示。由图 6 可知，在同等条件下，反应温度为 30 °C 时酸洗除氧效果最好，可将氧含量降低至 0.79%。若温度过低，酸洗反应速度慢，除氧效果较差；若温度过高会导致酸的挥发，造成除氧效果不佳。在本试验条件下，取反应温度 30 °C 为宜。

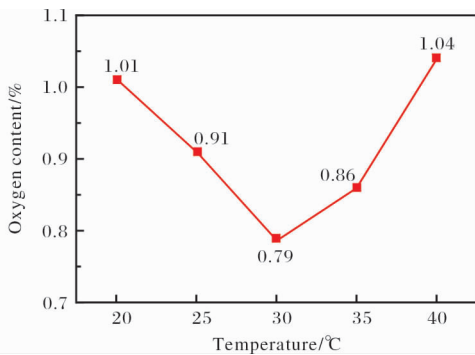


图 6 反应温度对钛铝合金粉末中氧含量的影响

Fig. 6 Effect of reaction temperature on oxygen content of titanium aluminum alloy powder

2.1.5 粉末粒度对除氧效果的影响

在 1% 草酸 + 5% 盐酸、液固比 10:1、浸出时间 6 h、反应温度 30 °C 的条件下，考察了 5 种粉末粒度对钛铝合金粉末除氧效果的影响，结果如图 7 所示。由图 7 可知，5 种粉末粒度的酸洗除氧效果最大相差仅为 0.04%，说明粉末粒度对酸洗除氧效果的影响

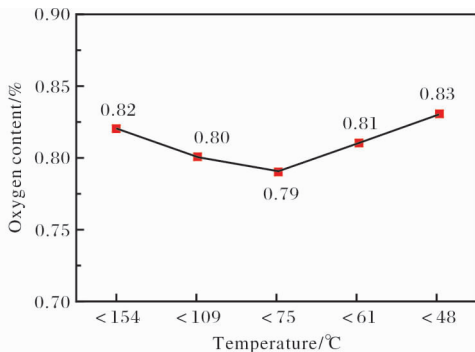


图 7 粉末粒度对钛铝合金粉末中氧含量的影响

Fig. 7 Effect of particle size on oxygen content of titanium aluminum alloy powder

并不明显。在同等条件下，粉末粒度 < 75 μm 时酸洗除氧效果最好，可将氧含量从 1.79% 降低至 0.79%。

2.2 除氧机理分析

图 8 为在 1% 草酸 + 5% 盐酸、液固比 10:1、反应温度 30 °C、浸出时间 6 h、粉末粒度 < 75 μm 的条件下，钛铝合金粉末经酸洗后颗粒表面与心部的 SEM 照片及 EDS 分析结果。从图 8 可以看出，钛铝合金粉末经酸洗后表面呈多孔大颗粒状，并且附着有少量 O、Fe、N、Na 元素；心部只有 Ti、Al 元素，基本不含杂质元素，成分符合 Ti₃Al 组成，与 XRD 结果一致。由此可以看出，钛铝合金中的杂质具有成团聚集在钛铝合金颗粒表面的特征。

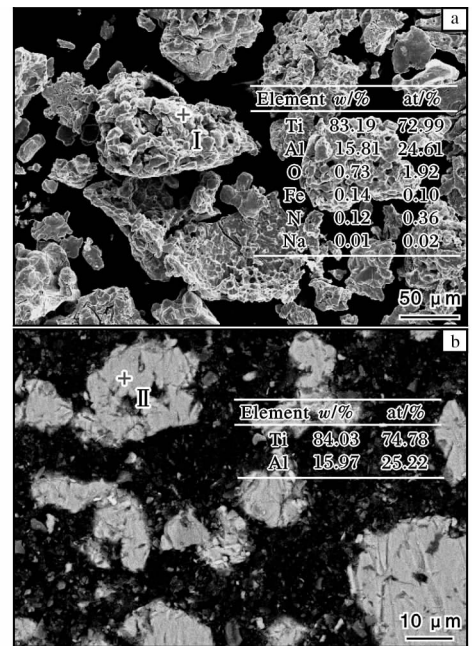


图 8 酸洗后钛铝合金颗粒不同部位的 SEM 照片及 EDS 分析结果

Fig. 8 SEM images and EDS analysis results of titanium aluminum alloy particles in different regions after pickling: (a) surface; (b) internal part

对酸洗后的钛铝合金进行成分分析，结果见表 2。对比表 1、表 2 可知，酸洗后钛铝合金中杂质元素 Fe、O、N、F、Na 含量均有明显减少，结合图 8 进一步说明杂质元素主要富集在钛铝合金颗粒表面。

表 2 酸洗后钛铝合金的主要化学成分 (w/%)

Table 2 Main chemical composition of titanium aluminum alloy after pickling

Ti	Al	Fe	Na	N	O	Other
89.83	9.02	0.17	0.01	0.13	0.79	0.05

在相同条件下, 分别用 6 种不同浓度的混合酸酸洗钛铝合金样品, 用天平称量酸洗前后的质量, 计算得到失重率分别为 1.6%、2.0%、2.8%、5.0%、5.6%、6.0%, 说明混合酸浓度越高质量损失越多。图 9 为未经酸洗的钛铝合金和经 1% 草酸 +

10% 盐酸混合酸、1% 草酸 + 15% 盐酸混合酸酸洗后钛铝合金样品的 SEM 照片。从图 9 可以看出, 经混合酸酸洗后的钛铝合金样品表面出现一定数量的侵蚀坑, 并且混合酸浓度越大, 侵蚀坑越多。这说明过量的混合酸会腐蚀钛铝合金基体。

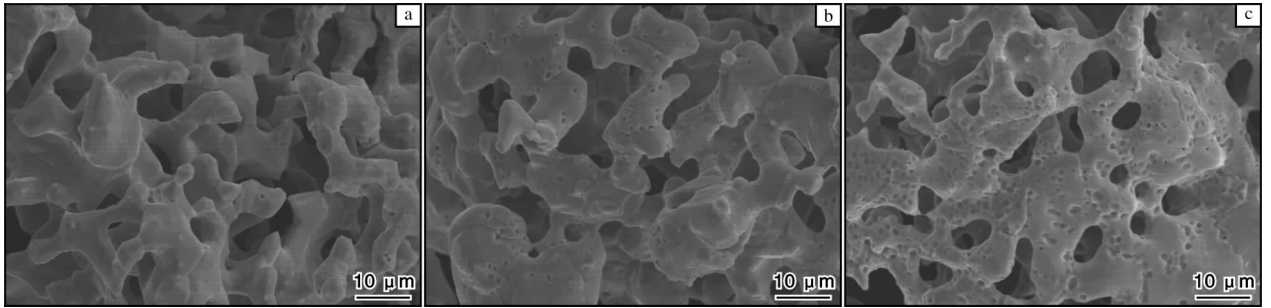


图 9 钛铝合金酸洗前后的微观形貌

Fig. 9 Micrographs of titanium aluminum alloy: (a) before pickling; (b) pickling with 1% oxalic acid + 10% hydrochloric acid; (c) pickling with 1% oxalic acid + 15% hydrochloric acid

图 10 为用盐酸、草酸及混合酸浸出钛铝合金后的溶液照片。经 ICP-MS 检测, 3 种溶液中均含有 Ti、Al 元素。由此可以推断, 酸洗过程中主要发生以下反应:

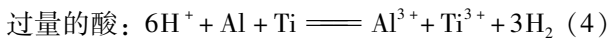
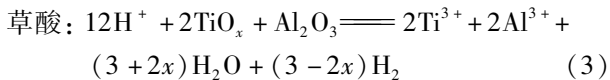
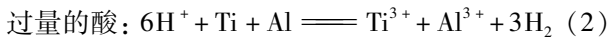
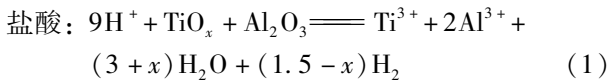


图 10 3 种酸酸洗浸出钛铝合金后的溶液照片

Fig. 10 Photo of solution after three kinds of pickling and leaching titanium aluminum alloy

结合图 10 可知, 与盐酸反应生成 TiCl_3 和少量的 AlCl_3 , 溶液主体呈紫色; 与草酸反应主要生成 $\text{Ti}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, 溶液呈棕黄色; 与混合酸反应后整体颜色呈棕黑色, 这是由于紫色与棕色混合所致。由此

可见, 酸洗反应中钛铝合金表面氧化膜首先与混合酸发生反应, 生成 TiCl_3 及少量的 AlCl_3 、 $\text{Ti}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 和 $\text{C}_6\text{Al}_2\text{O}_{12}$, 从而降低钛铝合金中的氧含量, 并且随着反应的进行, 过量的酸会腐蚀钛铝合金基体, 产生氢气, 并放出少量热量。

2.3 低氧钛铝合金酸洗试验

取氧含量为 0.366% 的低氧钛铝合金, 在 0.5% 草酸 + 2% 盐酸、液固比 10:1、浸出时间 6 h、反应温度 30 °C、粉末粒度 < 75 μm 的条件下进行酸洗试验。为保证试验结果的严谨性, 在同等条件下进行 2 组试验。采用 ONH836 氧氮氢分析仪测量氧含量, 结果显示酸洗后钛铝合金的氧含量分别为 0.178% 和 0.182%, 说明草酸 + 盐酸的混合酸酸洗除氧同样适用于低氧钛铝合金, 可将其氧含量进一步降低。

为进一步探究最佳浸出时间, 取氧含量为 0.366% 的低氧钛铝合金, 在 0.5% 草酸 + 2% 盐酸、液固比 10:1、反应温度 30 °C、粉末粒度 < 75 μm 的条件下, 进行浸出时间分别为 6、12、18、24、30 h 的酸洗试验, 酸洗后钛铝合金粉末的氧含量曲线如图 11 所示。从图 11 可以看出, 浸出时间由 6 h 增加到 12 h 后氧含量没有变化, 此时除氧效果最佳, 氧含量仅为 0.178%, 满足行业标准要求; 浸出时间从 12 h 延长到 30 h, 氧含量增加。这是由于随着浸出时间的延长, H^+ 浓度不断减小, 当混合酸消耗完后氧化膜又缓慢生成, 氧含量逐渐增加。

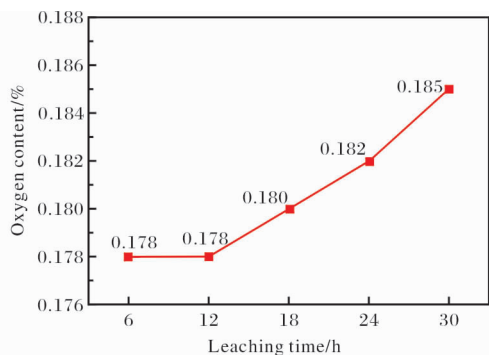


图 11 浸出时间对低氧含量钛铝合金中氧含量的影响

Fig. 11 Effect of leaching time on oxygen content of low oxygen titanium aluminum alloy

3 结 论

(1) 二段铝热还原氟钛酸钠法制备的部分高氧含量钛铝合金, 在 1% 草酸 + 5% 盐酸、液固比 10:1、浸出时间 6 h、反应温度 30 °C、粉末粒度 < 75 μm 的条件下酸洗除氧效果最好, 可将氧含量从 1.79% 降低至 0.79%。

(2) 草酸 + 盐酸的混合酸会腐蚀钛铝合金表面的氧化膜, 生成 Ti^{3+} 和 Al^{3+} , 且过量的酸会进一步腐蚀钛铝合金基体。

(3) 草酸 + 盐酸的混合酸酸洗工艺同样适用于低氧含量钛铝合金, 可将氧含量从 0.366% 降低至 0.178%。

参考文献 References

- [1] Chen G Z, Fray D J, Farthing T W. Cathodic deoxygenation of the alpha case on titanium and alloys in molten calcium chloride[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2001, 32(6): 1041 - 1052.
- [2] Fray D J. Anodic and cathodic reactions in molten calcium

- chloride [J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 2002, 41 (4): 433 - 439.
- [3] Kroll W. The production of ductile titanium [J]. Transactions of the Electrochemical Society, 1940, 78: 35 - 47.
- [4] Wang B, Liu K R, Chen J S. Reaction mechanism of preparation of titanium by electro-deoxidation in molten salt [J]. Transaction of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(10): 2327 - 2331
- [5] 赵坤, 王耀武, 彭建平, 等. 真空铝热还原法制备金属钛及钛合金的研究 [J], 真空科学与技术学报, 2015, 35 (11): 1320 - 1324.
- [6] Hugot-Le Goff A. Structure of very thin TiO_2 films studied by Raman spectroscopy with interference enhancement [J]. Thin Solid Films, 1986, 142(2): 193 - 197.
- [7] Marino C E B, de Oliveira E M, Rocha-Filho R C, et al. On the stability of thin-anodic-oxide films of titanium in acid phosphoric media [J]. Corrosion Science, 2001, 43(8): 1465 - 1476.
- [8] Okabe T H, Oishi T, Ono K. Deoxidation of titanium aluminide by Ca-Al alloy under controlled aluminum activity [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 1992, 23 (5): 583 - 590.
- [9] Patankar S N, Kwang Y T, Tan M J. Alpha casing and superplastic behavior of Ti-6Al-4V [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2001, 112(1): 24 - 28.
- [10] 郑锋, 程挺宇, 张巧云. 钛及钛合金的酸洗技术 [J]. 稀有金属与硬质合金, 2009, 37(3): 26 - 28.
- [11] 王学文, 徐国富, 张履国, 等. 海绵钛中杂质的分布与存在形态 [J]. 钛工业进展, 2013, 30(4): 32 - 35.
- [12] 乔永莲, 刘会军, 许茜, 等. TC4 钛合金表面氧化皮去除 [J]. 沈阳工业大学学报, 2014, 36(2): 165 - 169.
- [13] 朱永明, 屠振密, 李宁, 等. 钛及钛合金表面绿色化学处理新进展 [J]. 电镀与涂饰, 2010, 29(2): 37 - 39.

行业动态

宝色股份承制的钛钢复合板高压精馏塔成功吊装

2023 年 2 月 20 日, 由南京宝色股份公司 (以下简称宝色股份) 承制的海南逸盛石化有限公司 (以下简称海南逸盛) 年产 250 万吨 PTA 项目主装置钛钢复合板高压精馏塔成功吊装。

高压精馏塔是海南逸盛自主 PTA 工艺包氧化段的核心设备, 宝色股份在该台设备的制造过程中克服了诸多困难、攻克了多项技术难题。该设备总长 80 m, 直径达 8.5 m, 净重 1300 t, 历经 16 个月制作完成并顺利交付, 标志着宝色股份在 PTA 国产化进程中又创造了一项新的记录。

来源: 宝色股份官网