doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2022.08.013

烧结法制备中间合金 Al_3Ti 相

陈植欣,王开,张念炳,洪流,周军

(贵州师范大学 材料与建筑工程学院,贵阳 550001)

摘要:采用 TiO_2 粉、CaO 和 Al 粉为原料,经混匀、压制和烧结后,制备出中间合金 Al_3Ti 相,利用 XRD、SEM-EDS、XPS 等手段,对反应后样品的物相组成、微观形貌和原子价态进行分析表征。结果表明,在烧结温度 1 400 ℃、烧结时间 30 min、铝钛比 1.3 和钙铝比 1.6 的条件下,烧结产物主要物相为 Al_3Ti、Al 和 $CaAl_2O_4$,烧结产物形貌呈现相间分布,TiO_2 存在逐级还原的现象,烧结法制备中间合金 Al_3Ti 相是可行的。

关键词:中间合金;Al_3Ti 相;烧结;Al 粉

中图分类号:TG146.21 **文献标志码**:A **文章编号**:1007-7545(2022)08-0082-04

Preparation of Al_3Ti Phase of Intermediate Alloy by Sintering Method

CHEN Zhi-xin, WANG Kai, ZHANG Nian-bing, HONG Liu, ZHOU Jun

(School of Materials and Civil Engineering, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China)

Abstract: Al_3Ti phase of intermediate alloy was prepared by mixing, pressing and sintering applying TiO_2 powder, CaO and Al powder as raw materials. Phase composition, microstructure, and atomic valence state of samples were analyze and characterize by XRD, SEM-EDS, and XPS. The results show that Al_3Ti, Al and $CaAl_2O_4$ are the main phases of the sintered products under the conditions including sintering temperature of 1 400 ℃, sintering time of 30 min, ratio of Al to Ti of 1.3, and ratio of Ca to Al of 1.6. The morphology of the sintered products shows phase distribution, and TiO_2 is reduced step by step. It is feasible to prepare Al_3Ti phase by sintering method.

Key words: intermediate alloy; Al_3Ti phase; sintering; Al powder

铝是重要的轻金属,是应用最广泛的有色金属材料之一,铝晶粒的细化是提高铝及其合金综合力学性能的有效方法[1-2]。向铝熔体中加入铝钛中间合金能有效细化晶粒,这是铝合金广泛采用的手段。目前制备铝钛中间合金的方法主要有熔配法[3-4]、熔盐电解法[5-6]和铝热还原法[7-8]。文献[9]将钛白粉、还原剂(铝粉)、造渣剂(石灰)、发热剂(氯酸钾或过氧化钡)按一定比例混合均匀,放入竖式冶炼炉内,将点火剂点燃,利用化学热自蔓延进行还原反应,主要物相为 $Ti_{3.3}Al$,还存在 TiAl、$TiAl_3$、Al_2O_3、$TiAl_5Si_{12}$ 和 $Al_2Ti_7O_{15}$ 等物相,但所得中间合金结构疏松、多孔。文献[10]以 TiO_2 为原料,$KClO_3$ 为发热剂,Al 为还原剂和合金化剂,Ca 为深度还原剂,通过金属热还原法制备钛铝中间合金,反应制得的钛铝中间合金由 TiAl、Ti_3Al 组成,含有 Al_2O_3 夹杂。由此可见,铝热还原法制备 Al-Ti 中间合金仍存在含钛物相多元化、组成复杂、反应温度不易控制、生成合金需要二次处理等问题。为了探索烧结

收稿日期:2022-04-01

基金项目:贵州省科技计划项目(黔科合基础-ZK[2021]重点 056)

作者简介:陈植欣(1998-),男,硕士研究生。**通信作者**:张念炳(1980-),男,博士,教授

法制备铝钛中间合金的可行性，本文以 TiO_2 粉、CaO 和 Al 粉为原料，经混匀、压制和烧结过程，再采用光学显微镜、XRD、SEM-EDS 和 XPS 等表征手段对烧结产物进行分析。

1　试验部分

1.1　试验方法

试验原料 TiO_2、CaO、Al 粉均为分析纯。TiO_2 还原成 Al_3Ti 需要的理论铝粉物质的量用式(1)计算可得，实际添加的铝粉物质的量是理论添加量的 1.3 倍，即为铝钛比 1.3；式(1)中生成的氧化铝所需的理论 CaO 物质的量按式(2)计算可得，实际添加的 CaO 物质的量是理论添加量的 1.6 倍，即为钙铝比 1.6。

$$13Al+3TiO_2=3TiAl_3+2Al_2O_3 \tag{1}$$

$$CaO+Al_2O_3=CaO\cdot Al_2O_3 \tag{2}$$

试验采用分析纯 TiO_2、CaO 和 Al 粉，按照要求进行配料、混匀、压片(15 MPa、宏观形貌如图 1a 所示)后放入氧化铝瓷舟，放置于管式炉中，通入惰性气氛，升温至 1 400 ℃后保温烧结 30 min，然后降至室温，取样，烧结后的宏观形貌如图 1b 所示。

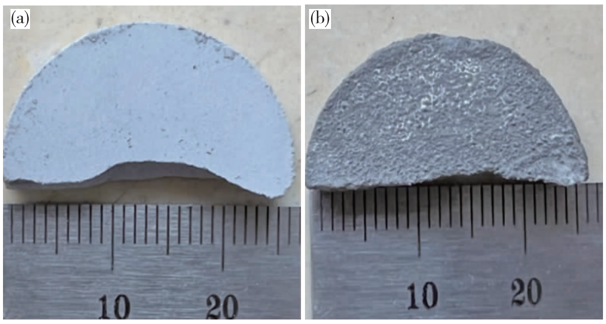

图 1　样品烧结前后宏观形貌

Fig. 1　Macroscopic pictures of samples before and after sintering

1.2　烧结产物表征分析

烧结产物的光学显微形貌采用金相显微镜(ICX4IM)进行观察；烧结产物的物相组成采用 X 射线粉末衍射仪(D8 ADVANCE)进行测试；烧结产物的微观形貌及成分采用 SUPRA 40 热场扫描电子显微镜进行测试；烧结产物的原子价态用 X 射线光电子能谱仪(ESCALAB 250xi)进行测试。

2　结果与讨论

2.1　烧结产物的物相组成分析

在烧结温度 1 400 ℃、烧结时间 30 min 的条件下，对反应后的样品进行 X 射线粉末衍射分析，结果如图 2 所示。由图 2 可知，烧结后的样品存在 Al、Al_3Ti 和 $CaAl_2O_4$ 的衍射峰。Al 峰的存在可能是因为 Al 粉的过量加入，仍有残余的 Al；有 Al_3Ti 峰存在，说明烧结反应后的含钛物相以 Al_3Ti 相为主，而图谱中未见 TiO_2 的峰，表明了 Al 还原 TiO_2 的反应进行得很充分；存在 $CaAl_2O_4$ 的峰，说明在该烧结条件下，Al 还原 TiO_2 生成的 Al_2O_3 与 CaO 反应充分，并以 $CaO\cdot Al_2O_3$ 形式存在。

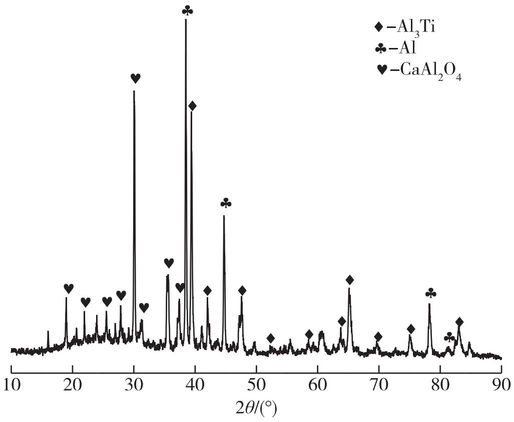

图 2　烧结反应后样品的 XRD 谱

Fig. 2　XRD pattern of samples after reaction

2.2　烧结产物的 SEM-EDS 分析

在烧结温度 1 400 ℃、烧结时间 30 min 的条件下，烧结产物形貌及成分分析如图 3 和表 1 所示。从图 3 中也可见各相呈相间形式分布；图 3 中 a 点成分主要为 Al 元素和 Ti 元素，其中 Al 和 Ti 的质量分数分别为 58.41% 和 39.46%，经计算，得到 Al/Ti 摩尔比为 2.63，可认为 a 点为 $TiAl_3$ 相；b 点成分主要为 Al 元素和 O 元素，其中 Al 和 O 的质量分数分别为 51.92% 和 44.39%，经计算，得到 Al/O 摩尔比=0.69，可认为 b 点为 Al_2O_3 相；c 点成分主

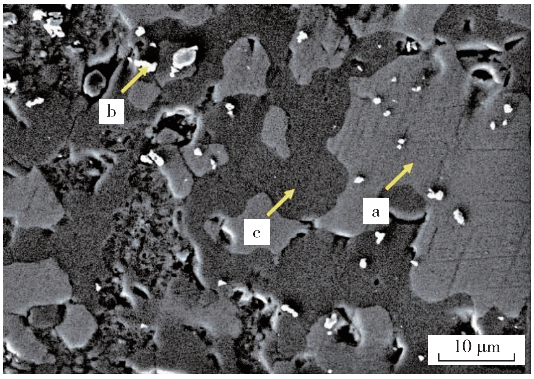

图 3　烧结产物的 SEM-EDS 图

Fig. 3　SEM-EDS morphology of sintering product

要为 Al 元素、O 元素和 Ca 元素，其中 Al、O 的和 Ca 元素质量分数分别为 35.18%、38.91% 和 25.61%，经计算，得到 Ca/Al/O 摩尔比=1/2.03/3.80，可认为 c 点为 $CaAl_2O_4$ 相，测试结果与 XRD 分析结果相吻合。

表 1 烧结产物 SEM-EDS(点扫描)元素成分

Table 1 Element composition of SEM-EDS (point scanning) in sintering product /%

图 3 位置	Al	Ti	O	Ca
点 a	58.41	39.46	2.05	0.08
点 b	51.92	3.29	44.39	0.40
点 c	35.18	0.30	38.91	25.61

2.3 烧结产物显微组织分析

在烧结温度 1 400 ℃、烧结时间 30 min 的条件下，烧结产物的光学显微形貌如图 4 所示，从图 4a 可知，整体来看，烧结后样品呈现出亮白色区域 A、灰白色区域 B、灰色区域 C 和黑色区域 D，各区域是相间分布的。为更好的区分样品物相，将虚线部分放大，如图 4b 所示，从图 4b 中可见类圆形的灰白色颗粒 B-1，被亮白色物相 A-1 包裹，再结合表 1 中的能谱分析，推测 B-1 可能为未反应的 Al 粉熔化后的形貌；因 Al_3Ti 相比 Al 相反光性更好，Al_3Ti 更亮一些，推测亮白色物相 A-1 可能为 Al_3Ti 相；根据式(2)，推测灰色区域 C-1 可能是 CaO 和 Al_2O_3 结合成的渣相($CaO·Al_2O_3$)；图 4b 中黑色区域 D-1 可能是烧结反应留下的孔洞。

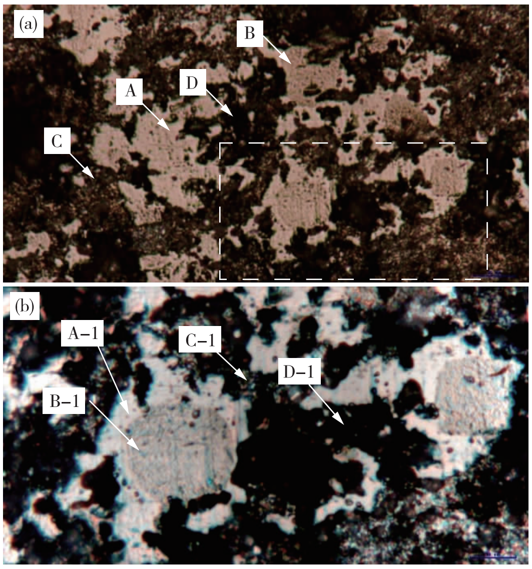

图 4 烧结产物光学显微形貌

Fig. 4 Optical microstructures of sintering products

2.4 烧结产物 XPS 分析

在烧结温度 1 400 ℃、烧结时间 30 min 的条件下，对反应后的样品进行 XPS 分析检测，结果如图 5

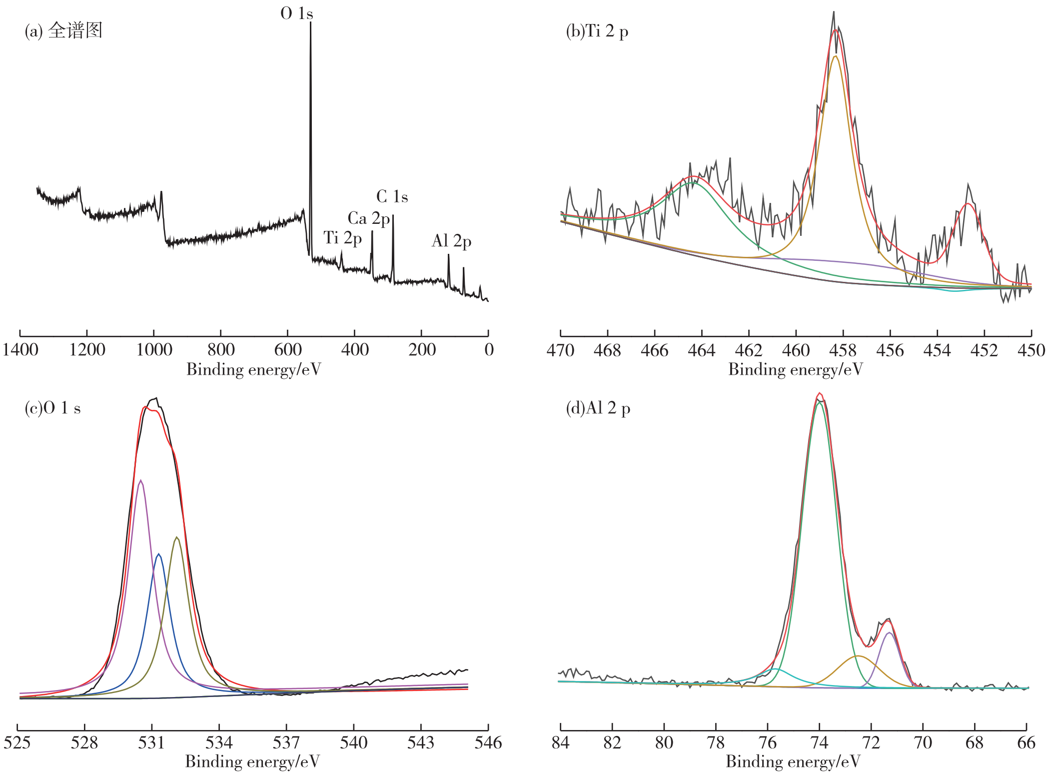

图 5 烧结产物 XPS 光谱图

Fig. 5 XPS spectra of sintering product

所示。由图 5a 的全谱图可知,反应后的铝钛中间合金片中含有 Ti、Al、Ca、C、O 元素。通过分析表明,图 5b 中的 Ti 2p 拟合曲线结合能为 458.33、464.3 eV的峰对应 TiO_2;结合能为 457.8 eV 的峰对应 Ti_2O_3,结合能为 455.9 eV 的峰对应 TiO,结合能为 452.7 eV 的峰对应金属 Ti,结合能为 453.3 eV的峰对应 $TiAl_3$,再结合 XRD、SEM-EDS 检测结果来看,说明 TiO_2存在逐级还原的现象,且以 $TiAl_3$相为主。图 5c 为 O 1s 的拟合曲线,结合能分别为 531.0、532.6、531.2 eV 的峰分别代表 Al_2O_3、$CaO\cdot Al_2O_3$、TiO_2。图 5d 为 Al 2p 光谱图,查询文献再结合谱图进行分析,认为 Al 2p 拟合曲线中结合能为 72.5 和 75.7 eV 的峰分别代表 Al 和 $CaO\cdot Al_2O_3$,结合能为 74.0 和 71.3 eV 是Al_2O_3的峰。XPS 测试结果与 XRD 和 SEM-EDS 分析结果相吻合。

3　结论

1)在煅烧温度 1 400 ℃,烧结时间 30 min 的条件下,烧结混匀的 TiO_2、CaO 和 Al 粉原料,烧结产物存在 Al_3Ti 相、Al 相和 $CaAl_2O_4$ 相,也存在 Al_2O_3 相和黑色空洞,Al_3Ti 相、Al 相、$CaAl_2O_4$ 呈现相间分布。

2)烧结产物的 XPS 分析表明 TiO_2存在逐级还原的现象,烧结法制备中间合金 Al_3Ti 相是可行的。

参考文献

[1] NAYAKA S S,PABIA S K,MURTY B S. Al-(L12)Al_3Ti nanocomposites prepared by mechanical alloying: Synthesis and mechanical properties[J]. Journal of Alloys and Compounds,2010,492:128-133.

[2] LAHIRI A,DAS R. Spectroscopic studies of the ionic liquid during the electrodeposition of Al-Ti alloy in 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride melt[J]. Materials Chemistry and Physics,2012,132:34-38.

[3] PRADHAN D,REDDY R G. Dendrite-free aluminum electrodeposition from $AlCl_3$-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid electrolytes[J]. Metallurgical and Materials Transactions B,2012,43:519-531.

[4] LIU Z Y,WANG M X,WENG Y G,et al. Grain refinement effects of Al based alloys with low titanium content produced by electrolysis[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals,2002,12(6):1121-1126.

[5] 陈建军,陈善永.工业电解槽中制备 Al-Ti 中间合金的研究和实践[J].中国有色金属,2017(增刊 1):324-326.
CHEN J J,CHEN S Y. Study and practice on preparation of Al-Ti intermediate alloy in industrial electrolytic cell[J]. China Nonferrous Metals,2017(S1):324-326.

[6] 肖以华,金卫中,戴连松,等.200 kA 铝电解槽添加二氧化钛制备铝钛母合金[J].有色金属科学与工程,2010,1(6):25-29.
XIAO Y H,JIN W Z,DAI L S,et al. Preparation of aluminum-titanium parent alloy by adding titanium dioxide in 200 kA aluminum reduction cell[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering,2010,1(6):25-29.

[7] 李军,杨绍利,侯静,等.钛白粉直接合金化制备钛铝合金理论及工艺研究[J].有色金属(冶炼部分),2013(12):40-42,51.
LI J,YANG S L,HOU J,et al. Theoretical and technical study on titanium aluminum alloy preparation by direct alloying with titanium dioxide[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy),2013(12):40-42,51.

[8] 李军,鲁雄刚,杨绍利,等.电铝热还原电炉钛渣制备 Ti-Al-*x*Fe-*y*Si 合金[J].有色金属(冶炼部分),2017(8):25-29.
LI J,LU X G,YANG S L,et al. Preparation of Ti-Al-*x*Fe-*y*Si alloy from electro-titanium slag by electro-aluminothermic reduction[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy),2017(8):25-29.

[9] 李军,杨绍利,吴恩辉.铝热还原 TiO_2 制备 Ti-Al 中间合金试验研究[J].钢铁钒钛,2013,34(6):21-24.
LI J,YANG S L,WU E H. Experimental study on preparation of Ti-Al master alloy by aluminothermic reduction of TiO_2[J]. Iron Steel Vanadium Titanium,2013,34(6):21-24.

[10] 宋玉来,豆志河,张廷安,等.金属热还原法制备钛铝中间合金[J].稀有金属材料与工程,2020,49(3):1015-1019.
SONG Y L,DOU Z H,ZHANG T A,et al. Preparation of Ti-Al intermediate alloy by metal thermal reduction[J]. Rare Metal Materials and Engineering,2020,49(3):1015-1019.