

引文格式:曹丽,朱奎松,王军,等.酸溶性钛渣硅热还原制备高硅 Ti-Si 合金的试验研究[J].中国有色冶金,2024,53(6):30-40.
CAO Li, ZHU Kuisong, WANG Jun, et al. Experimental study on the preparation of high silicon Ti-Si based alloy by silicothermic reduction of acid-soluble titanium slag[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024, 53(6):30-40.

酸溶性钛渣硅热还原制备高硅 Ti-Si 合金的试验研究

曹丽^{1,2,3}, 朱奎松^{1,2,3}, 王军¹, 赵英涛¹, 孙常清¹, 马兰^{1,2,3}, 程相利^{1,2,3}

(1. 钒钛资源综合利用四川省重点实验室, 四川攀枝花 617000; 2. 攀枝花学院 钒钛学院, 四川攀枝花 617000;
3. 国家钒钛检测重点实验室, 四川攀枝花 617000)

[摘要] 攀西钛精矿电弧炉冶炼产出的酸溶性钛渣具有钛品位低及高镁低钙的特性,目前主要应用于硫酸法制备钛白粉;为延伸攀枝花钛产业结构,本文以该酸溶性钛渣为原料,采用硅热还原法进行了 Ti-(55~70)wt.% Si 合金制备试验,并分析了不同试验方案的渣金分离效果和影响因素,以及合金产物的微观组织结构形貌和金属元素分布规律。结果表明,在考虑合金过热度和密度条件下, Ti-60wt.% Si 合金熔体渣金分离效果最好;合金组织中最主要的物相为 Si 相、TiSi₂ 相、TiFeSi₂ 相和 Ti(Fe, Mn)Si₂ 相;最佳合金分离效果下,得到的实际合金成分为 Ti-56.29wt.% Si-6.6wt.% Fe-0.41wt.% Mn; Ti、Fe、Si 和 Mn 的回收率分别为:89.8%、93.5%、92.1% 和 94.4%。酸溶性钛渣经硅热还原后得到实际合金成分趋向于亚共晶 Ti-(51.4~67.17)wt.% Si,能够为电磁定向凝固分离制备 C54-TiSi₂ 提供原料,因此,该工艺开展能够拓展酸溶性钛渣的用途,将酸溶性钛渣的应用向钛产业链下端拓展。

[关键词] 酸溶性钛渣;硅热还原;高硅 Ti-Si 合金;渣金分离;微观组织结构;钛产业链;C54-TiSi₂

[中图分类号] TF125.2; TF823 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2024)06-0030-11

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/TF.2024.06.004

0 引言

攀西地区钛精矿经电弧炉熔炼后得到的钛渣由于具有良好的酸解性能,被称为酸溶性钛渣。但酸溶性钛渣的品位较低(TiO₂含量约74%),钙镁含量较高(CaO+MgO总含量10%左右),限制了在高端氯化钛白行业的应用^[1],酸溶性钛渣普遍应用于硫酸法制备钛白粉,但副产出大量的绿矾和钛石膏渣^[2-3];到目前为止,石膏渣和绿矾还未得到有效利

用,只能采取渣场堆放处理,不仅占用了土地资源,还导致了硫资源的流失,也会造成地表水和地下水的严重污染^[3]。因此,在“低碳冶金”和“绿色冶金”背景下,迫切需要探索一条酸溶性钛渣绿色高效综合利用的技术路线,拓宽酸溶性钛渣综合利用途径,解决酸溶性钛渣综合利用带来的环保问题与可持续发展之间的矛盾。

TiSi₂ 和 Si+TiSi₂ 共晶合金材料所具备的特殊性能和优势,使得其在电子信息领域、高温结构陶瓷制备行业和航空航天新型铸造合金材料等领域显示出了其他材料无可替代的优势^[4]。C54-TiSi₂ 传统制备工艺主要采用化学沉积,但是在制备过程中要经过沉积和退火两个工艺步骤,并且沉积过程反应机理较为复杂,控制不当容易出现中间相,导致得到的 TiSi₂ 薄膜的电阻率增加^[5]。为了避免出现其他 Ti-Si 中间相,降低 C54-TiSi₂ 的电阻率, Zhu 等^[6] 以 Ti-75wt.% Si 的合金熔体进行电磁定向凝固相分离成功制备了不含中间相的 C54-TiSi₂; 颜婷婷等^[7-8]

[收稿日期] 2024-08-26

[第一作者] 曹丽(1990—),女,硕士,助教,研究方向为含钒钛固废合金化高值利用。

[通信作者] 王军(1971—),男,硕士,教授,从事钒钛资源综合利用方面的研究及教学工作。

[基金项目] 四川省应用基础研究项目(2021YJ0548);四川省钒钛材料工程技术研究中心开放课题(2023FTGC09);“工业固态废弃物土木工程综合开发利用”四川省高校重点实验室开放课题(FQWLY-2023-Y-06);太阳能技术集成及应用推广四川省高校重点实验室开放课题(TYNSYS-2023-Y-01)。

以高硅 Ti-(55~75)wt.% Si 合金为研究对象,采用二次电磁定向凝固技术结合碱浸工艺制备得到了电阻率 $4.75 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 的高纯 C54-TiSi₂。因此,结合 Ti-Si 二元合金相图和现有高硅 Ti-Si 合金相分离制备 C54-TiSi₂ 的研究现状可知,高硅 Ti-Si 基合金中 Si 含量为(55~75)wt.% 时,经电磁定向凝固耦合碱浸工艺可以制备出不含其他 Ti-Si 中间化合物和低电阻率的 C54-TiSi₂。

基于此,本课题从延伸攀枝花地区钛产业链的角度出发,提出采用硅热还原酸溶性钛渣制备高硅 Ti-Si 基合金(Si: (55~75)wt.%),而高硅 Ti-Si 基合金(Si: (55~75)wt.%)能够为低电阻率的 C54-TiSi₂ 制备提供原料。这样能够拓展酸溶性钛渣在钛产业链下游综合利用的新途径,实现从源头减少固废的产出,对攀枝花钛产业链结构延伸、钛资源综合利用和绿色发展具有重要意义。

1 试验研究方法

1.1 试验原料

试验以攀枝花某钛渣厂提供的酸溶性钛渣为原料,采用工业硅作为还原剂开展酸溶性钛渣硅热还原制备高硅 Ti-Si 合金的试验研究。酸溶性钛渣的

表 1 酸溶性钛渣化学成分分析结果(质量比)

Table 1 Results of chemical composition analysis of acid soluble titanium slag (mass percent) %

成分	TiO ₂	FeO	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	TFe
含量	74.00	4.69	2.00	7.08	6.52	2.82	0.896	6.55

根据表 1 可知,酸溶性钛渣中 TiO₂ 含量约为 74%,结合 XRD 衍射分析结果可知,TiO₂ 并不单独成相,而是与 FeO、Fe₂O₃ 和 MgO 固溶形成黑钛石相和含铁黑钛石相。

表 2 工业硅的化学成分分析结果(质量比)

Table 2 Results of chemical composition analysis of industrial silicon (mass percent) %

成分	Si	Fe	Mg	Al	B	P
含量	99.98	0.000 1	0.000 2	0.000 2	0.000 5	0.000 8

根据表 2 可知,工业硅中还原剂有效成分 Si 的含量为 99.98%,其余杂质主要是金属杂质和少量非金属杂质,这些杂质在还原过程中对目标合金成分影响较小,因此在配料计算时考虑工业硅为纯硅。

XRD 衍射分析结果和化学成分分析结合如图 1 和表 1 所示;还原剂工业硅的化学成分分析见表 2。

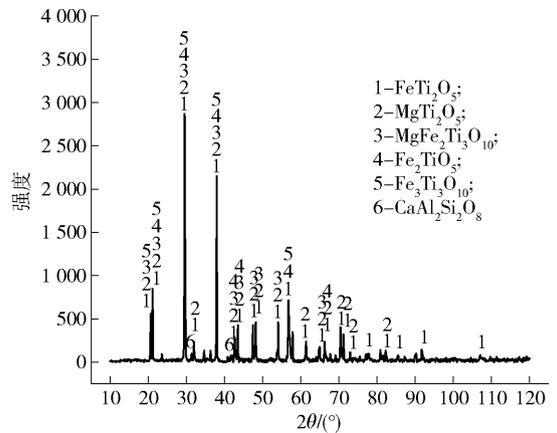


图 1 酸溶性钛渣的 XRD 衍射分析结果

Fig. 1 XRD diffraction analysis results of acid-soluble titanium slag

根据图 1 所示可知,酸溶性钛渣的主要物相有: FeTi₂O₅ (FeO·2TiO₂)、MgTi₂O₅ (MgO·2TiO₂)、MgFe₂Ti₃O₁₀ (MgO·Fe₂O₃·3TiO₂)、Fe₂TiO₅ (Fe₂O₃·TiO₂)、Fe₃Ti₃O₁₀ (FeO·Fe₂O₃·3TiO₂) 和 CaAl₂Si₂O₈ (CaO·Al₂O₃·2SiO₂) 等。

1.2 试验装置

酸溶性钛渣硅热还原制备高硅 Ti-Si 合金的试验研究在真空箱式电阻炉内进行,主要设备连接示意如图 2 所示。

由图 2 可知,酸溶性钛渣硅热还原的试验装置主要由以下几个部分组成:加热系统,加热元件采用硅钼棒,最高加热温度能达到 1 750 °C;真空操作系统,真空操作系统主要由旋片真空组成,对炉膛进行抽真空操作,最低真空度能够达到 0.01 Pa;保护性气体系统,主要采用 Ar 作为保护性气体,以及尾气处理系统等构成。

1.3 试验方法

以 100 g 酸溶性钛渣硅热还原制备 Ti-(55~70)wt.% Si 合金为目标开展配料计算,主要确定还原剂 Si 和造渣剂 CaO 和 Al₂O₃ 的加入量。Si 的添加

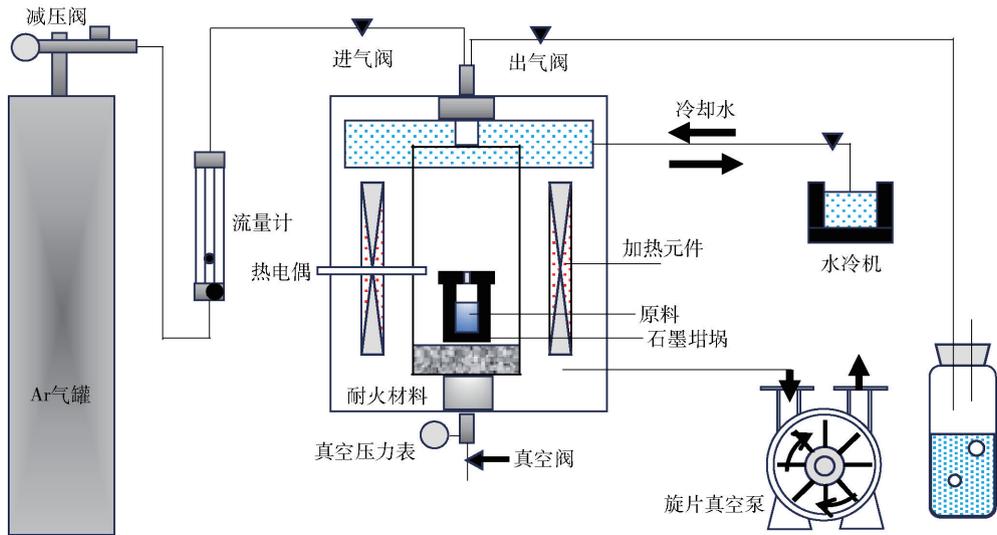


图2 酸溶性钛渣硅热还原试验装置

Fig. 2 Acid-soluble titanium slag silicon thermal reduction experimental device

量包括有价金属氧化物还原和合金成分调控所需硅的质量;按照还原后终渣质量比组成(CaO):(SiO₂):(Al₂O₃)=38.5:43.8:17.7确定造渣剂CaO和Al₂O₃的加入量,结合CaO-SiO₂-Al₂O₃三元相图^[9],此时

熔渣的熔化性温度大致在1400℃左右。按上述配料规则,酸溶性钛渣硅热还原制备高硅Ti-Si基合金的试验方案如表3所示。

按照表3所示试验条件,称取相应质量的酸溶

表3 酸溶性钛渣硅热还原的试验方案

Table 3 Experimental scheme of silicothermic reduction of acid-soluble titanium slag

试验方案	目标合金组成	酸溶性钛渣/g	工业硅/g	造渣剂添加量/g	
				CaO	Al ₂ O ₃
方案1 [#]	Ti-55 wt.% Si	100	78.06	49.59	14.88
方案2 [#]	Ti-60 wt.% Si	100	90.04	49.59	14.88
方案3 [#]	Ti-65 wt.% Si	100	105.45	49.59	14.88
方案4 [#]	Ti-70 wt.% Si	100	126.00	49.59	14.88

性钛渣、工业硅和造渣剂,将原料放入玛瑙研钵中,研磨5min使原料充分混合均匀,研磨后的原料装入高纯石墨坩埚(内径40mm,外径45mm,高150mm);将装有原料的高纯石墨坩埚放入真空箱式电阻炉内,将炉内真空抽至10Pa左右,启动电阻炉,按照5℃/min的升温速度率升温到1600℃,当温度升高到1200℃,再次抽真空使炉内压力维持在10Pa左右;在1600℃条件下保温2h,然后随炉冷却至室温。

还原完成后取出坩埚,采用金刚线切割机沿坩埚纵向切割,得到的纵截面铸锭经打磨和抛光后,采用尼康-D310相机拍照获得铸锭的宏观纵截面图;

抛光打磨后的纵截面再次切割成片状,对合金组织采用电子探针扫描电镜进行能谱分析(EPMA-EDS)和波谱分析(EPMA-WDS),得到合金的微观组织结构图和元素分布规律;将分离富集后的合金取出称重,并采用玛瑙研钵研磨成粒度-74μm的粉末,采用XRD衍射分析仪和原子吸收仪进行物相检测和金属元素含量测定,并按照式(1)计算有价金属元素的回收率。

$$\eta = \frac{Wt. \% actual}{Wt. \% theory} \times 100\% \quad (1)$$

式中:wt.% actual为实际合金值有价金属元素的质量分数,%;wt.% theory为理论合金中有价金属元素的质量分数,%。

2 结果分析与讨论

2.1 酸溶性钛渣硅热还原制备高硅 Ti-Si 基合金的宏观分离效果

在还原温度 1 600 ℃、保温 2 h、终渣质量比 (CaO):(SiO₂):(Al₂O₃) = 38.5:43.8:17.7 的条件下,酸溶性钛渣经硅热还原获得不同目标成分的高硅 Ti-Si 基合金,各类样品宏观组织结构见图 3。

根据图 3(a)可知,酸溶性钛渣硅热还原的目标合金成分为 Ti-55 wt.% Si 时,铸锭底部出现了合金团聚,但是在合金富集的周围仍发现有渣金混合

区域,如图 3(a)所示的黄色虚线区域;当还原目标合金成分为 Ti-60 wt.% Si 时,渣金分离较好,合金完全沉底富集在坩埚底部,两侧没有熔渣,只在合金和熔渣的接触面出现了少量渣金混合区域,如图 3(b)所示的黄色虚线区域;当目标合金成分为 Ti-65 wt.% Si 时,熔炼还原后渣金并未完全分离,在铸锭右侧壁以及坩埚右侧底部出有明显渣金混合区域,如图 3(c)所示黄色虚线区域;当合金成分为 Ti-70 wt.% Si 时,熔炼还原后渣金分离效果较差,合金出现团聚并富集在铸锭中间,合金周围有明显熔渣区域和渣金混合区域,如图 3(d)所示。

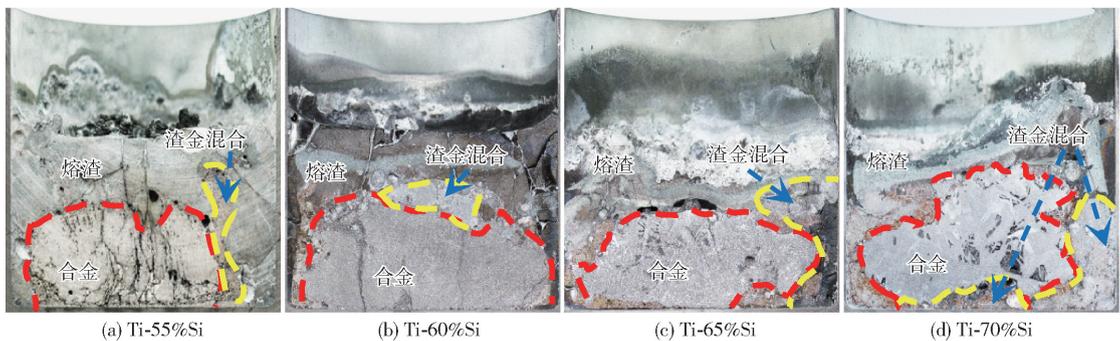


图 3 酸溶性钛渣硅热还原后得到的不同高硅 Ti-Si 基合金铸锭宏观截面图

Fig. 3 Macroscopic cross-sections of different high silicon Ti-Si based alloy ingots obtained by silicothermic reduction of acid-soluble titanium slag

为进一步探究酸溶性钛渣硅热过程渣金高效分离的本质,以图 4 所示的 Ti-Si 二元合金相图为基础^[10],结合试验得到的宏观组织图,分析硅热还原过程中渣金分离的机理。

合金熔体与熔渣的分离过程可概述为合金生成、熔体团聚长大和熔体沉降并团聚。还原后的目标合金成分为 Ti-(55~70)wt.% Si,结合图 4 所示 Ti-Si 二元相图可知,随着合金成分中 Si 含量增加,高硅 Ti-Si 基合金熔体的熔化性温度降低,当 Si 含量为 55 wt.% 时合金熔点最高约为 1 480 ℃,因此在熔炼温度为 1 600 ℃ 时,合金过热度仅为 120 ℃,合金黏度较大,合金熔体在沉降团聚过程中很难与熔渣发生分离,因此合金中可能会出现部分熔渣的夹杂;随着 Si 含量的增加,根据图 4 可知,高硅 Ti-Si 基合金熔体的熔化性温度降低,合金熔体的过热度增加,但是分离效果并没有随着 Si 含量增加而提高。

为了进一步揭示不同 Si 含量的高硅 Ti-Si 合

金渣金分离的机理,本研究拟从合金熔体沉降长大的角度进行分析。在渣金分离过程中,合金熔体的沉降速度满足 Stokes 定律^[11],见式(2)。

$$u = \frac{g d_p^2}{18\eta} (\rho_a - \rho_s) \quad (2)$$

式中: u 为合金熔体沉降速度, m/s; d_p 为合金熔体的半径, m; η 为熔渣的黏度; ρ_a 为合金熔体的密度, kg/m³; ρ_s 为熔渣的密度, kg/m³。

由式 2 可知,合金熔体的沉降速度与合金密度、熔渣密度和熔渣黏度有关;根据试验方案可知,四组试验的终渣组成和熔炼温度相同,因此认为试验中熔渣的密度和黏度是定值;影响合金分离的因素仅考虑合金熔体密度。合金熔体密度可采用经典合金熔体密度公式计算,表达式见式(3)^[12]。

$$\rho_a = \rho_m + \Lambda(T - T_m) \quad (3)$$

式中: ρ_a 为合金在温度为 T 时的测量密度, kg/m³; ρ_m 为合金熔体在熔点下的密度, kg/m³; Λ 为常数;

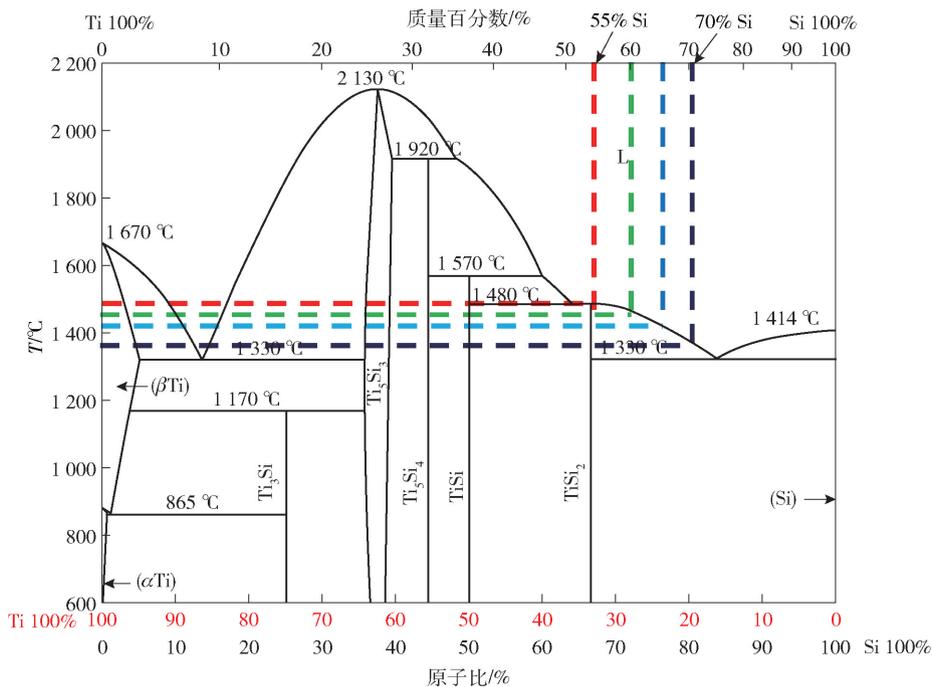


图4 Ti-Si 二元合金相图

Fig. 4 Phase diagram of Ti-Si binary alloy

T_m 为合金熔点, °C。

根据式(3)可知,合金熔体的密度随着温度升高表现为线性下降趋势;根据多元合金熔体的密度研究结果发现,多元合金熔体中熔体成分和含量对其密度影响较大;组成合金熔体的组元密度越小,则合金熔体密度越小;低密度合金组元含量越多则合金密度越小,反之亦然^[13]。已有研究表明,Si在熔点(1414 °C)附近的密度为2.57 g/cm³,Ti的密度约为4.51 g/cm³^[14-15];因此,随着高硅 Ti-Si 基合金中 Si 含量增加,高硅 Ti-Si 基合金的密度降低,结合式(2)可知,在熔渣中合金沉降速度将下降,这也能解释图 3 (b)~(c)中,虽然合金熔体过热度越来越大,但是渣金分离效果却越来越差,尤其是 Ti-70 wt.% Si 合金熔体,从宏观截面图可以发现合金熔体并没有完全在坩埚底部富集。

因此,实现高硅 Ti-Si 基合金和熔渣高效分离的制约因素主要是合金熔体过热度 and 目标合金熔体成分。当高硅 Ti-Si 基合金中 Si 含量高于 60 wt.% 时,需适当考虑延长保温时间,使合金熔体充分沉降和团聚;本次试验宏观结构图分析结果表明,酸溶性钛渣硅热还原温度为 1600 °C,保温 2 h,高硅 Ti-Si 基合金成分为 Ti-60 wt.% Si 时,渣金分离效果

最好。

2.2 高硅 Ti-Si 基合金的物相组成分析

为进一步揭示酸溶性钛渣硅热还原后合金物相的组成,试验对还原后获得的合金组织进行了 XRD 衍射分析,结果如图 5 所示。

从图 5 可知,硅热还原后合金熔体的物相为 Si 相、TiSi₂相和 TiFeSi₂相。根据表 1 所示酸溶性钛渣物相组成可知,渣中主要有价金属元素氧化物包括 TiO₂、FeO、Al₂O₃、MgO、SiO₂、CaO 和 MnO;酸溶性钛渣硅热还原是利用 Si 与氧的亲和能力大于其他金属元素与氧的亲和能力,使 Si 能够夺取其他金属氧化物中的氧,实现还原过程。

图 6(a)为硅热还原过程中有价金属元素的氧势图。从图中可以发现,在还原温度为 1600 °C 时, Si 与 O₂ 结合生成 SiO₂ 的曲线在 FeO 生成曲线和 MnO 生成曲线下面,说明 Si 与 O 的亲和能力大于 Fe 与 O 和 Mn 与 O 的亲和能力;在 1600 °C 条件下, Si 能够分别夺取 FeO 和 MnO 中的 O 生成金属 Fe 和 Mn,而 Si 不能直接夺取 TiO₂ 中 O 将 TiO₂ 还原金属 Ti。但由 XRD 衍射结果中可以看出,不同目标合金成分中均有 Ti 的存在,因此,在考虑 TiO₂ 还原过程需进一步考虑实际状态下的热力学条件。

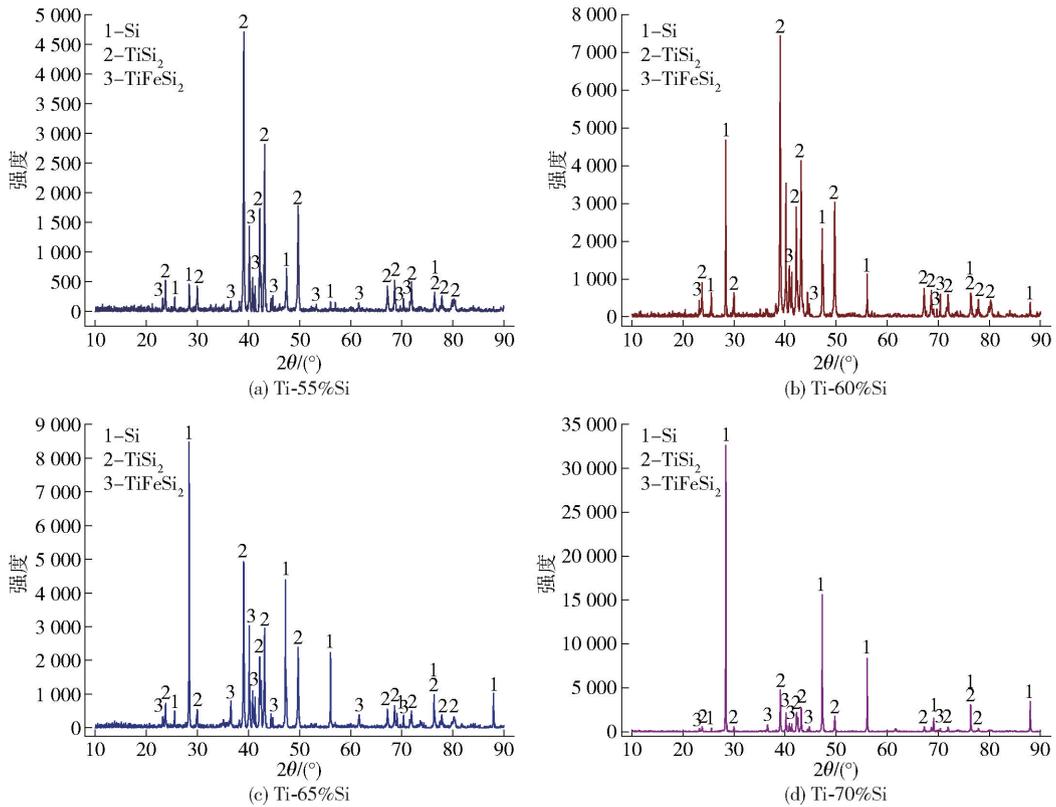


图 5 硅热还原酸溶性钛渣得到的不同合金组织的物相分析结果

Fig. 5 Phase analysis results of different alloy structures obtained by silicothermic reduction of acid-soluble titanium slag

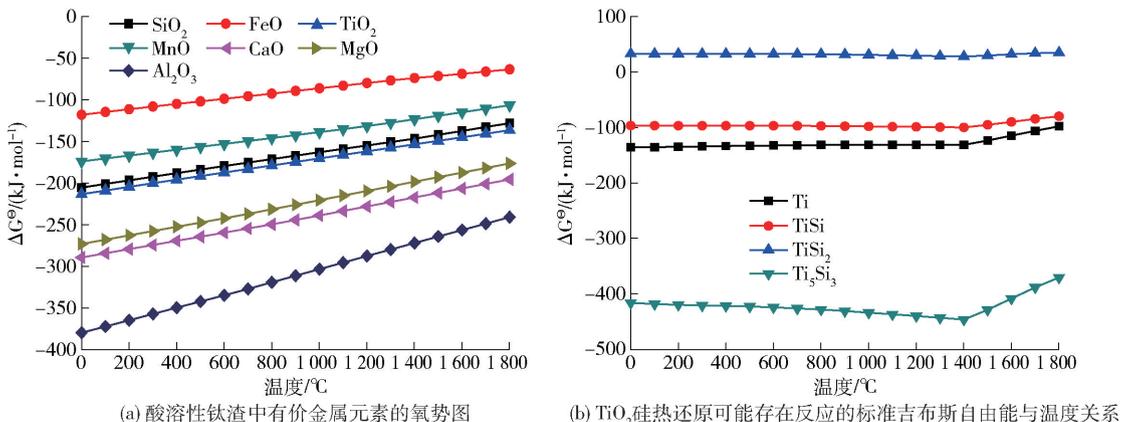


图 6 酸溶性钛渣硅热还原热力学条件

Fig. 6 Thermodynamic conditions of silicothermic reduction of acid-soluble titanium slag

根据课题组前期针对高钛型高炉渣硅热还原的热力学条件研究可知^[13],假设 Si 还原 TiO_2 的还原产物为 Si-Ti 金属间化合物, Ti_5Si_3 、 Ti_5Si_4 、 Ti_3Si_2 、TiSi 和 TiSi_2 等,在实际过程中由于 Ti_5Si_4 和 Ti_3Si_2 并不能够稳定存在,还原时仅考虑 TiO_2 被 Si 还原生成

Ti、 Ti_5Si_3 、 TiSi_2 和 TiSi。因此,酸溶性钛渣中 TiO_2 被 Si 还原为 Ti 和 Si-Ti 金属间化合物的标准吉布斯自由能与温度的关系如图 6(b) 所示。根据图 6(b) 可知, TiO_2 在硅热还原过程中最有可能生成 Ti_5Si_3 , 其次是 TiSi_2 , 但 TiO_2 不能被 Si 还原为金属 Ti。

因此,结合热力学可知,酸溶性钛渣硅热还原过程中能够被还原的金属氧化物分别为 FeO、MnO 和 TiO₂。但合金的 XRD 衍射结果中并未发现金属 Fe 相和 Mn 相,而含 Ti 物相包括 TiSi₂ 和 TiFeSi₂ 相,也未出现 Ti₅Si₃ 相,因此,在硅热还原过程中可能还存在其他的物相转变规律。

根据表 3 所示的试验方案,在设计 Si 加入量时,包含了还原剂和合金添加剂,因此,Si 加入量是过量的,考虑 TiO₂ 被还原为 Ti₅Si₃ 后,熔体中会有多余的 Si 存在,则可能存在 Ti₅Si₃ + 7Si = 5TiSi₂ 的反应,采用 HSC 热力学计算软件计算发现:当 T > 1 400 °C 时,ΔG^θ = -142.80 + 0.064T; 在还原温度为 1 600 °C 时,ΔG^θ = -40.4 kJ/mol。这说明熔体中存在多余 Si 时,Ti₅Si₃ 并不稳定,能够吸收 Si 转变为

TiSi₂,这也就解释了 XRD 中存在 Si 相和 TiSi₂ 相的原因。

在早期课题组针对 Ti-Si-Fe 合金熔体冷却过程研究中发现^[15],合金熔体中的微量 Fe (<5%) 在冷却过程中会偏析到晶界,然后与 TiSi₂ 发生包晶转变析出 TiFeSi₂。本次试验中酸溶性钛渣中 FeO 含量仅为 4.69%,经还原后与 Ti 和 Si 组成三元合金熔体,在冷却过程中优先析出 TiSi₂,而偏析到 TiSi₂ 晶界的 Fe 与 TiSi₂ 发生包晶转变成 TiFeSi₂ 相。

2.3 高硅 Ti-Si 基合金的微观组织结构分析

为进一步探究酸溶性钛渣硅热还原后获得的合金微观组织结构形貌,揭示有价金属元素在合金熔体中的富集形式,将获得的合金组织进行电子探针形貌分析,结果如图 7 所示。

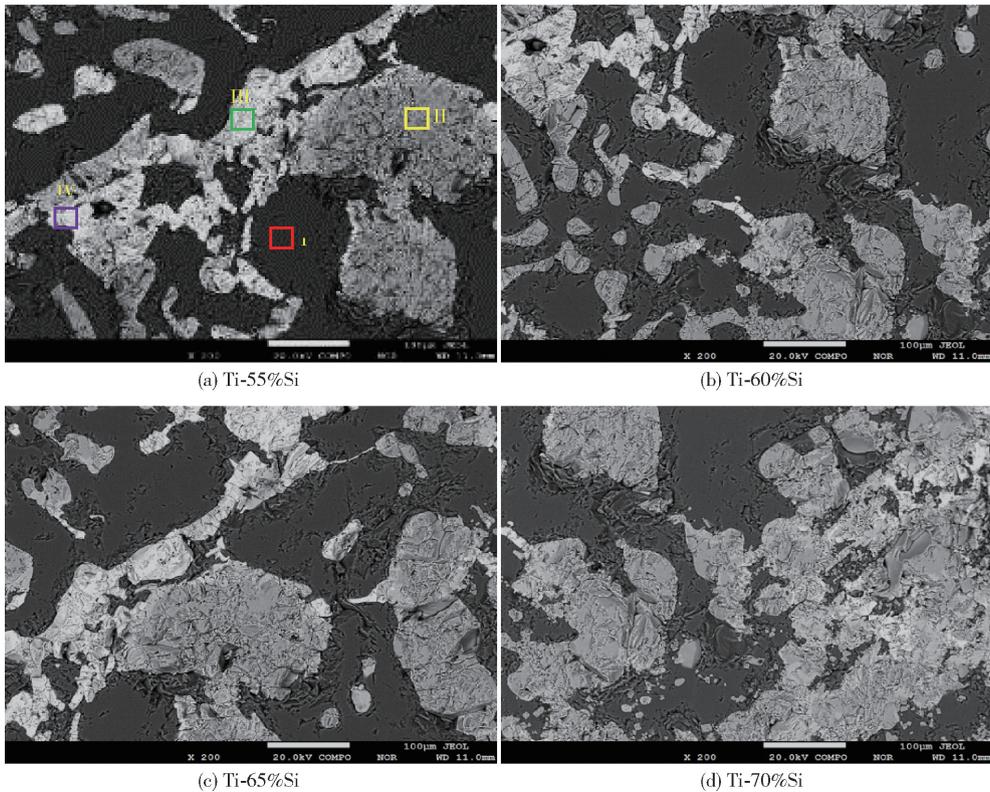


图 7 不同目标合金成分条件下获得合金的微观组织结构形貌图

Fig. 7 Microstructure morphology of the alloy was obtained under different target alloy composition conditions

从图 7 中可以发现,不同目标合金成分条件下,硅热还原酸溶性钛渣得到的合金微观组织结构形貌特征基本相似,组成物相大致可以分为四种: I 物相,纯黑色物相; II 物相,灰黑色物相; III 物相,灰白色物相; IV 物相,亮白色物相。微观组织结构以黑色

物相为基体,其他三种物相嵌布在黑色物相中,为了进一步弄清不同物相的组成,对四种物相进行了 EPMA-EDS 分析,得到了不同物相的元素分布规律,结果如图 8 所示。

根据图 8(a) 可知,黑色物相(I) 中只含有 Si

元素,其中 Si 的质量分数和原子数百分数为 100%,因此可以说明不同目标合金成分条件下得到合金组织均是 Si 为基底;如图 8(b)所示,灰黑色物相(II)主要由 Si 原子和 Ti 原子构成,其中 Si 原子和 Ti 原子的原子数百分数之比趋向于 2:1,因此证明合金组织中灰黑色物相(II)为 TiSi_2 相;如图 8(c)所示,灰白色物相(III)主要由 Si、Ti 和 Fe 三种原子构成,

三者的原子数百分数之比趋向于 2:1:1,因此灰白色物相应当为 TiFeSi_2 相;如图 8(d)所示,亮白色物相(IV)主要由 Si、Ti、Fe 和 Mn 四种原子构成,其中四者的原子数百分数之比为 49.8:24.65:18.96:6.58,如果将 Mn 和 Fe 的原子数百分数考虑成一个单一原子考虑,则三者的原子数百分数之比趋向于 2:1:1,可以认为亮白色物相(IV)为 $\text{Ti}(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Si}_2$ 相。

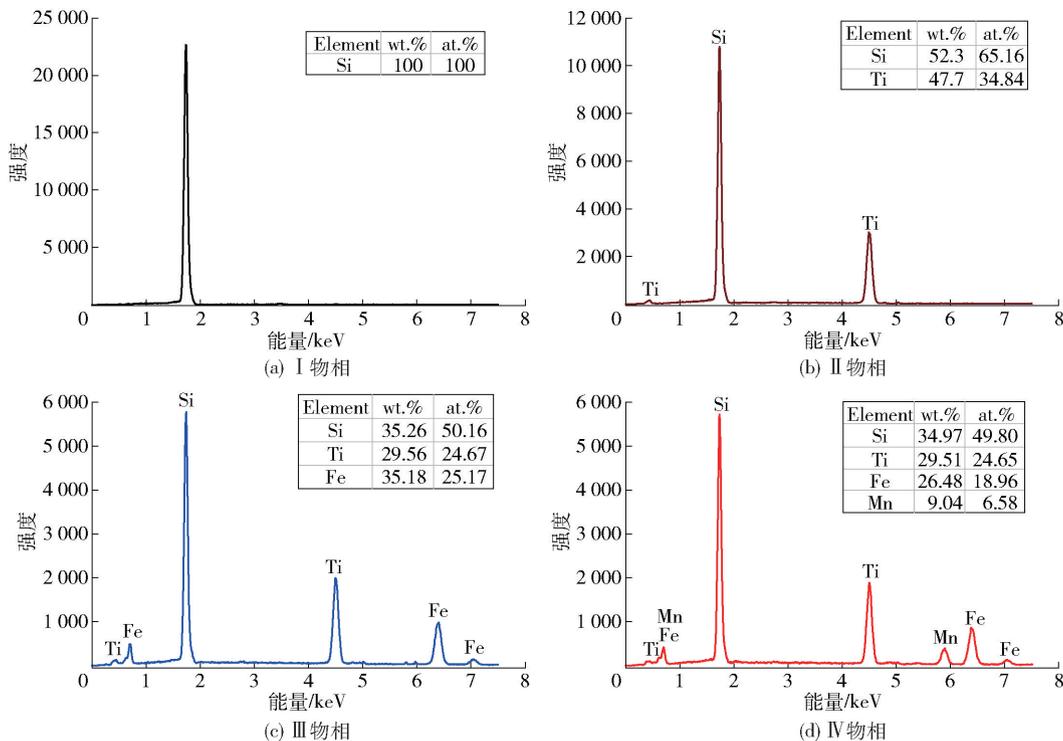


图 8 合金组织中不同物相的电子探针能谱分析结果

Fig. 8 Electron probe energy spectrum analysis results of different phases in alloy structure

因此,根据合金组织的 EPMA-EDS 分析(电子探针波谱分析)可知,在硅热还原温度为 1 600 ℃ 的条件下,酸溶性钛渣中有价金属元素 Fe、Ti 和 Mn 的氧化物均参与了还原;不同 Si 含量的高硅 Ti-Si 合金的微观组成物相一致,均由 Si 相、 TiSi_2 相、 TiFeSi_2 相和 $\text{Ti}(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Si}_2$ 相组成。酸溶性钛渣中 MnO 含量仅为 0.089 6%,还原后合金中 Mn 含量较少,为了进一步弄清楚 Mn 的分布规律,试验以渣金分离效果最好的 Ti-60 wt.% Si 合金的微观组织结构为基础,进行了 EPMA-WDS 分析,得到了不同元素在微观组织结构中的分布规律,如图 9 所示。

从图 9(a)中可以发现, TiSi_2 、 TiFeSi_2 相和 $\text{Ti}(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Si}_2$ 相分布在 Si 的晶粒之间, Si 与其他相未发生固溶;从图 9(b)中可以发现含 Ti 物相大致

分为两类,一类是蓝色波普信号,结合图 9(c)和(d),该含钛物相中未发现 Fe 和 Mn 的信号,因此图 9(b)中蓝色波普信号为 TiSi_2 相;从图 9(c)中所示 Fe 的波普信号可知,含 Fe 相大致存在两种波普信号,一种是 Fe 的质量分数为 20.9%~25%,一种是 Fe 的质量分数为 33.4%~37.6%,而且 Mn 的波普信号与 Fe 质量分数为 33.4%~37.6%的区域重叠,说明 Mn 和 Fe 固溶在一起;主要原因是 Fe 与 Mn 属于相邻周期,两者原子半径比较接近,在冷却凝固过程中 Fe 与 Mn 容易以类质同象的现象发生相互取代,因此形成 $\text{Ti}(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Si}_2$ 相。

2.4 酸溶性钛渣硅热还原有价金属的回收率

对酸溶性钛渣硅热还原制备 Ti-Si 合金获得的合金组织采用原子吸收光谱分析仪检测 Ti、Si、Mn、

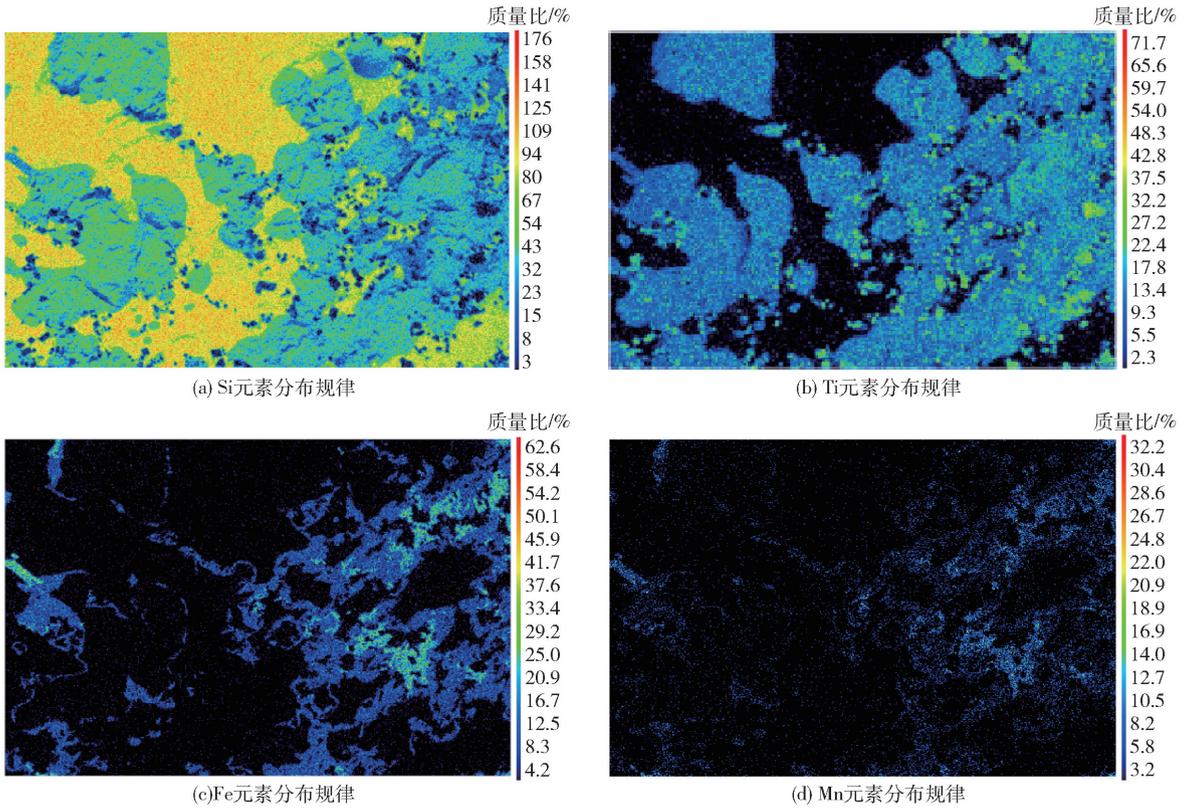


图9 Ti-60 wt.% Si 的电子探针波谱分析结果

Fig.9 Results of EPMA analysis of Ti-60 wt.% Si

Fe 含量,结果见表4。

计算了酸溶性钛渣硅热还原后实际合金成分和有价金属元素的回收率,结果见表5。

以表4检测的数据为依据,结合目标合金成分,

表4 硅热还原后不同目标合金成分中有价金属元素质量分数(质量比)

Table 4 Mass fraction of valuable metal elements in different target alloy components after silicothermic reduction (mass percent)

试验方案	目标合金组成	Ti	Fe	Si	Mn
方案 1 [#]	Ti-55 wt.% Si	36.78	6.64	46.53	0.49
方案 2 [#]	Ti-60 wt.% Si	33.50	6.05	51.42	0.45
方案 3 [#]	Ti-65 wt.% Si	28.68	5.14	55.65	0.39
方案 4 [#]	Ti-70 wt.% Si	24.63	4.45	60.19	0.34

表5 硅热还原后实际合金成分和有价金属元素的回收率

Table 5 Recovery of actual alloy composition and valuable metal elements after silicon thermal reduction

试验方案	实际合金组成	有价值金属元素回收率/%			
		Ti	Fe	Si	Mn
方案 1 [#]	Ti-51.40wt.% Si-7.3wt.% Fe-0.44wt.% Mn	88.6	92	91.7	92.4
方案 2 [#]	Ti-56.29wt.% Si-6.6wt.% Fe-0.41wt.% Mn	89.8	93.5	92.1	94.4
方案 3 [#]	Ti-61.92wt.% Si-5.7wt.% Fe-0.35wt.% Mn	87.3	90	91.2	93.2
方案 4 [#]	Ti-67.17wt.% Si-5.0wt.% Fe-0.30wt.% Mn	86.7	90.2	90.8	93.2

根据表4和表5所示结果可知,酸溶性钛渣硅热还原制备高硅 Ti-Si 基合金得到实际合金成分中 Si 含量均低于理论设计的 Si 含量,主要原因可能是还原配料计算未考虑铁氧化物和锰氧化物的还原,同时由于渣金分离不彻底,合金与渣并未完全分离导致 Si 的损耗。基于不同目标合金成分设计,本次试验中渣金分离最好的目标合金成分为试验方案 2[#],同时该组试验有价金属元素回收率最高, Ti、Fe、Si 和 Mn 的回收率分别为 89.8%、93.5%、92.1% 和 94.4%。

3 结论

针对攀西钛精矿电弧炉冶炼产出的酸溶性钛渣的组成特性及应用限制性,本文以其中的有价金属元素氧化物含量为基础,进行了不同 Si 含量的高硅 Ti 基合金制备试验,得到以下主要结论。

1) 在还原温度 1600℃、保温时间 2 h, 熔渣组成 wt. % (CaO): wt. % (SiO₂): wt. % (Al₂O₃) = 38.5: 43.8: 17.7 的条件下, Ti-60wt. % Si 合金制备的渣金分离效果最好;渣金分离效果与合金过热度 and 目标合金的密度直接相关。

2) 酸溶性钛渣硅热还原过程中,有价金属元素氧化物均能实现还原,其中 FeO 和 MnO 能够直接被 Si 还原为金属 Fe 和 Mn;而 TiO₂ 主要是被还原为 Ti-Si 金属间化合物,不能直接被还原为金属 Ti。

3) 酸溶钛渣硅热还原后,从渣金分离效果和有价金属元素回收率角度考虑,其中目标合金成分 Ti-60wt. % Si 的效果最好,得到的实际合金成分为 Ti-56.29wt. % Si-6.6wt. % Fe-0.41wt. % Mn, Ti、Fe、Si 和 Mn 的回收率分别为 89.8%、93.5%、92.1% 和 94.4%。

4) 酸溶性钛渣经硅热还原后得到的实际合金成分趋向于亚共晶 Ti-(51.4~67.17)wt. % Si, 能够为电磁定向凝固分离制备 C54-TiSi₂ 提供原料,因此,该工艺能够拓展酸溶性钛渣的用途,将酸溶性钛渣的应用向钛产业链下端拓展。

[参考文献]

[1] 薛亚洲,王雪峰,王海军,等.攀西地区钒钛磁铁矿资源综合利用的思考[J].中国国土资源经济,2017,30(4):9-13.
XUE Yazhou, WANG Xuefeng, WANG Haijun, et al. On comprehensive utilization of vanadium-titanium magnetite resources in Panzhihua-Xichang region of Sichuan province[J]. Natural Resource Economics of China, 30(4): 9-13.

[2] 祁海平,杜建豹,蔡元庚.硫酸法钛白废酸及副产硫酸亚铁综合利用[J].山东化工,2021,50(20):256-257.
QI Haiping, DU Jianbao, CAI Yuangeng, et al. Comprehensive utilization of waste acid and ferrous sulfate from titanium dioxide production by sulfuric acid process[J]. Shandong Chemical Industry, 2021, 50(20): 256-257.

[3] 纪利春.硫酸法钛白副产物绿矾的资源化利用现状[J].无机盐工业,2020,52(5):11-17.
JI Lichun. Present status of resource utilization of by-product green vitriol from titanium dioxide production by sulfuric acid method[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2020, 52(5): 11-17.

[4] YEH C, LAI Y. Support excitation scheme for transient analysis of JEDEC board-level drop test[J]. Microelectronics Reliability, 2006, 46(2-4): 626-636.

[5] ZHANG Y K, LEI Y, MA W H, et al. Preparation of high-purity Ti-Si alloys by vacuum directional solidification[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 832, 153983.

[6] ZHU K S, MA W H, WEI K X, et al. Separation mechanism of TiSi₂ crystals from a Ti-Si eutectic alloy via directional solidification[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 750: 102-110.

[7] YAN T T, ZHU K S, ZHOU L, et al. Preparation of C54-TiSi₂ by the electromagnetic directional solidification of hypoeutectic Ti-53.98 Wt Pct Si alloy melt[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2022, 53(6): 3745-3756.

[8] 颜婷婷.亚共晶 Ti-Si 合金电磁定向凝固制备 C54-TiSi₂ 研究[D].昆明理工大学,2024.
YANG Tingting. Preparation of C54-TiSi₂ by electromagnetic directional solidification of hypoeutectic Ti-Si alloy[D]. Kunming University of Science and Technology, 2024.

[9] 曹丽,朱奎松,唐建杰,等.高钛型高炉渣硅热还原捕集有价金属元素的热力学计算和实验研究[J].昆明理工大学学报(自然科学版),2024,49(1):1-10,36.
CAO Li, ZHU Kuisong, TANG Jianjie, et al. Thermodynamic calculation and experimental study on the recovery of valuable metal elements from titania-bearing blast-furnace slag by silicothermic reduction[J]. Journal of Kunming University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2024, 49(1): 1-10, 36.

[10] GONG S F, ROBERTSSON A, HENTZELL H T G, et al. Thermodynamic investigations of solid-state Si-metal interactions. I. Experimental and analytical studies of the Si-Ti binary system[J]. Journal of applied physics, 1990, 68(9): 4535-4541.

[11] 李彬彬.铝热还原钛渣制备钛铝基合金渣-金分离研究[D].西华大学,2019.
LI Binbin. Study on slag-gold separation of Ti-Al based alloy prepared by aluminothermic reduction of titanium slag[D]. Xihua University, 2019.

[12] KIMURA S, TERASHIMA K. A review of measurement of thermophysical properties of silicon melt[J]. Journal of crystal

growth, 1997, 180(3-4): 323-333.

[13] 孙春静. 金属熔体的黏滞特性及相关物性的研究[D]. 山东大学, 2007.

SUN Chunjing. Study on the viscosity characteristics and related physical properties of metal melts [D]. Shandong University, 2007.

[14] BOMBERGER H B, FROES F H. The melting of titanium[J].

JOM, 1984, 36(12): 39-47.

[15] ZHU K S, L CAO, WANG J, et al. Separation mechanism of a Si^+ TiSi_2 eutectic alloy and metal impurity Fe segregation via electromagnetic directional solidification of Ti-80 wt% Si alloy melt [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 906: 163989.

Experimental study on the preparation of high silicon Ti-Si based alloy by silicothermic reduction of acid-soluble titanium slag

CAO Li^{1,2,3}, ZHU Kuisong^{1,2,3}, WANG Jun¹, ZHAO Yingtao¹, SUN Changqing¹, MA Lan^{1,2,3}, CHENG Xiangli^{1,2,3}

(1. Vanadium and Titanium Resource Comprehensive Utilization Key Laboratory of Sichuan Province, Panzhihua 617000, China;

2. College of Vanadium and Titanium, Panzhihua University, Panzhihua 617000, China;

3. State Key Testing Laboratory of Vanadium & Titanium, Panzhihua 617000, China)

Abstract: The acid-soluble titanium slag produced by arc furnace smelting of Panxi ilmenite concentrate has the characteristics of low titanium grade, high magnesium and low calcium. At present, it is mainly used in the preparation of titanium dioxide by sulfuric acid method. In order to extend the industrial structure of Panzhihua titanium, the preparation of Ti-(55~70) wt. % Si alloy was carried out by silicothermic reduction method with the acid-soluble titanium slag as raw material. The slag-metal separation effect and influencing factors of different test schemes were analyzed, as well as the microstructure morphology and metal element distribution of the alloy products. The results show that the slag-metal separation effect of Ti-60wt. % Si alloy melt is the best under the condition of considering alloy superheat and density. The main phases in the alloy are Si phase, TiSi_2 phase, TiFeSi_2 phase and $\text{Ti}(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Si}_2$ phase. Under the best alloy separation effect, the actual alloy composition obtained is Ti-56.29wt. % Si-6.6wt. % Fe-0.41wt. % Mn; the recovery of Ti, Fe, Si and Mn is 89.8%, 93.5%, 92.1% and 94.4%, respectively. The actual alloy composition of acid-soluble titanium slag after silicothermic reduction tends to be hypoeutectic Ti-(51.4~67.17) wt. % Si, which can provide raw materials for the preparation of C54-TiSi₂ by electromagnetic directional solidification separation. Therefore, this process can expand the use of acid-soluble titanium slag and expand the application of acid-soluble titanium slag to the lower end of the titanium industry chain.

Key words: acid-soluble titanium slag; silicothermic reduction; high silicon Ti-based alloy; slag-metal separation; microstructure; titanium industrial chain; C54-TiSi₂