

文章编号:1000-582X(2011)07-034-05

## CaCl<sub>2</sub> 熔盐电解钛精矿制备 TiFe 合金

施瑞盟<sup>1</sup>, 白晨光<sup>1</sup>, 杜继红<sup>2</sup>

(1. 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400044; 2. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

**摘要:**在 CaCl<sub>2</sub> 熔盐中, 以通 Ar 气保护条件下经过熔融后再凝固的钛精矿作为阴极, 进行电解制备钛铁合金, 探讨电解过程中 TiFe 合金的形成机制。在电解电压为 3.1V, 电解温度 900 ℃ 时, 研究了电解时间对电解产物的影响。研究表明, 实验室条件下, 可以通过熔盐电解钛精矿的方法制备成分均匀的 TiFe 合金。钛精矿在电解过程中经历了优先生成 Fe, 然后逐步形成 TiFe 的合金化历程, 中间产物包括 CaTiO<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO、Fe、TiFe<sub>2</sub>, Ti 的还原是分多步完成的。

**关键词:** 电解还原; 钛合金; CaCl<sub>2</sub> 熔盐; TiFe; TiFe<sub>2</sub>

中图分类号: TQ 134.1<sup>+1</sup>

文献标志码: A

## Preparation of TiFe alloy by electro-deoxidization in molten calcium chloride from titanium concentrates

SHI Rui-meng<sup>1</sup>, BAI Cheng-guang<sup>1</sup>, DU Ji-hong<sup>2</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, P. R. China;

2. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an, Shaanxi 710016, P. R. China)

**Abstract:** TiFe alloy is prepared by the electrolytic reduction of molten-solidified titanium concentrate in molten CaCl<sub>2</sub>, which is obtained under argon atmosphere. The formation mechanism of TiFe alloy is discussed. The impact of electrolyte time on product is studied when electrolyte voltage is 3.1 V and electrolyte temperature is 900 ℃. Research results show that TiFe alloy with uniform composition can be obtained by this means. The deoxidize product is iron and TiFe alloy by order. The reduction of Ti is a multi-step process and the intermediate products include CaTiO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO, Fe and TiFe<sub>2</sub>.

**Key words:** electrolytic reduction; titanium alloys; molten calcium chloride; TiFe; TiFe<sub>2</sub>

中国钛矿资源主要分布在广东、广西、海南、河北、攀枝花等地, 钛精矿的 TiO<sub>2</sub> 品位一般为 45%~60%。TiFe 合金作为一种典型的贮氢材料而逐渐受到人们的重视<sup>[1]</sup>, 如何直接使用我国丰富的钛矿资源直接制备钛铁合金, 是一项有重要意义的探索性工作。

自从 TiO<sub>2</sub> 可由熔盐电解脱氧工艺<sup>[2-3]</sup> 直接电解制备金属钛以后, 该工艺就引起了业内的广泛关注。研究人员通过在特定的熔盐、温度以及电解电压下,

实现氧化物的脱氧还原, 并得到相应的金属、合金。目前, 国内外对熔盐电解制备金属以及合金的研究主要集中在 Nb<sub>3</sub>Sn<sup>[4]</sup>、Ti-10W<sup>[5]</sup>、Nb<sup>[6]</sup>、Tb<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub><sup>[7]</sup>、Cr<sup>[8]</sup>、Ni-Ti<sup>[9]</sup>、Mg-Zr<sup>[10]</sup>、Co-Cr<sup>[11]</sup>、V-Ti<sup>[12]</sup>、TiFe<sup>[13-14]</sup> 及熔盐电解氧化物的模型<sup>[15]</sup> 等。且以前相关研究中的阴极反应物均为对应的元素氧化物试剂, 而直接以氧化物矿石为原料的熔盐电解实验研究还鲜有报道, 笔者直接采用攀枝花钛精矿进行了

收稿日期: 2011-03-10

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2007CB613801)

作者简介: 施瑞盟(1979-), 男, 重庆大学博士研究生, 主要从事电化学方面的研究。

白晨光(联系人), 男, 重庆大学教授, 博士生导师, (E-mail) bguang@cqu.edu.cn。

熔盐电解制备钛铁合金的实验研究,在经济成本和环境污染方面具有一定的意义。

## 1 实验方案

实验原料为攀枝花红格地区生产的钛精矿,主要元素成分见表 1。由钛精矿的 XRD 图(见图 1)分析可知其主要矿物为 FeTiO<sub>3</sub>,原子比  $n(\text{Ti}):n(\text{Fe})=1.08$ 。

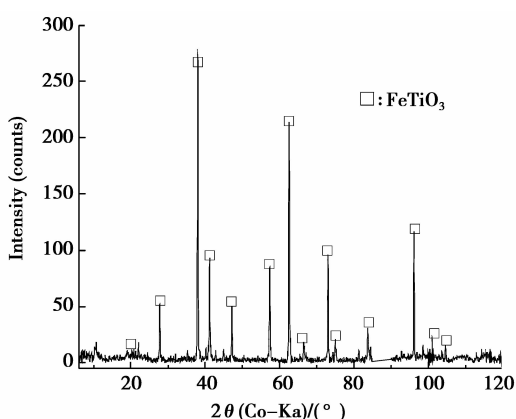


图 1 钛精矿的 X 射线衍射图谱

表 1 钛精矿元素组成

元素	$w(\text{O})$	$w(\text{Fe})$	$w(\text{Ti})$	$w(\text{Mg})$	$w(\text{Si})$
质量分数/%	34.01	28.90	26.93	3.44	3.31
元素	$w(\text{Ca})$	$w(\text{Al})$	$w(\text{Mn})$	$w(\text{S})$	$w(\text{P})$
质量分数/%	1.35	1.20	0.56	0.27	0.03

在 Ar 气保护条件下,将钛精矿熔融后凝固,制备成实验用的阴极。以分析纯 CaCl<sub>2</sub> 为电解质,以尺寸为 20 mm×10 mm×500 mm 的石墨棒为阳极,以石墨坩埚为反应器进行电解实验,电解温度为 900 ℃。实验时阴极通过钼丝引出。电解电压输入值为 3.1 V,使用美国普林斯顿公司生产的 PARSTAT2273 型电化学工作站提供电解过程中的恒压直流电源。电解后将阴极取出,电解产物用蒸馏水洗去表面粘结的熔盐后,再用 KQ2200E 型超声波清洗器清洗干净,并进行低温烘烤脱水。用 TESCAN VEGA2 扫描电子显微镜分析样品形貌,用 Rigak D/Max-2500 型 X 射线衍射仪(XRD)对样品的相组成进行检测。衍射条件为:阳极选用铜靶,扫描范围  $2\theta$  为 20°~120°,扫描速度为 1.2°/min,管电压为 40 kV,管电流为 150 mA。

## 2 结果与讨论

### 2.1 钛精矿阴极电解前后形貌和相组成

图 2-3 为样品电解前后的 SEM 形貌。电解前钛精矿为致密的结晶态结构,在 3.1 V,900 ℃下电解 48 h 后得到的电解产物形成颗粒为 3 μm 的空间网状结构,样品电解后的形貌发生了明显的变化。图 4-5 是样品电解前后的 XRD 图谱。由图可见,熔融凝固制备的钛精矿阴极物相主要成分为 FeTiO<sub>3</sub>,在 Ar 气保护的情况下有效地防止了钛精矿的氧化。而物相中检测到的 CaSiO<sub>3</sub> 有可能是原矿中的硅酸盐经过熔融凝固过程的富集结果。对电解 48h 的试样进行了 XRD 以及 EDS 分析,XRD 分析发现电解后形成了 TiFe 合金和少量的 TiFe<sub>2</sub> 合金。对应 EDS 分析显示,原子比  $n(\text{Ti}):n(\text{Fe})=1.09$ (见表 2),说明熔盐电解钛精矿可以制备 TiFe 合金,并且合金相非常均匀。由于 TiFe 合金是通过 TiFe<sub>2</sub> 与 Ti 的互扩散过程产生,因此当钛精矿被完全电解还原后主要产物为 TiFe,同时还有少量 TiFe<sub>2</sub> 的存在。

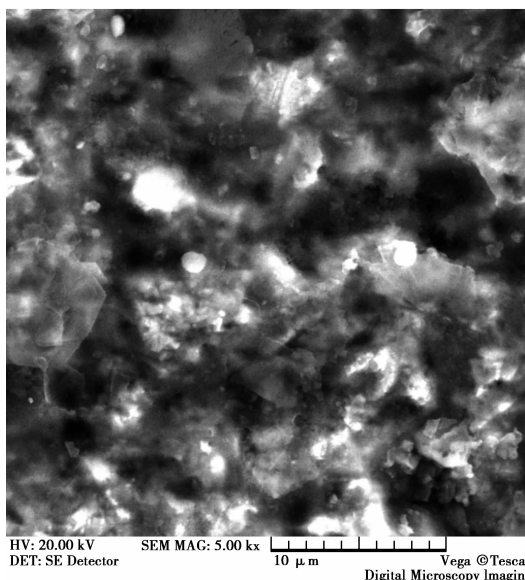


图 2 钛精矿样品形貌(5 000×)

表 2 电解 48 h 后的样品成分分析

元素	$w(\text{O})$	$w(\text{Ti})$	$w(\text{Fe})$	$w(\text{Si})$	$w(\text{Ca})$
质量分数/%	8.57	40.67	43.46	0.52	1.42
元素	$w(\text{Mg})$	$w(\text{Al})$	$w(\text{Mn})$	$w(\text{Cl})$	
质量分数/%	2.23	1.41	0.70	1.02	

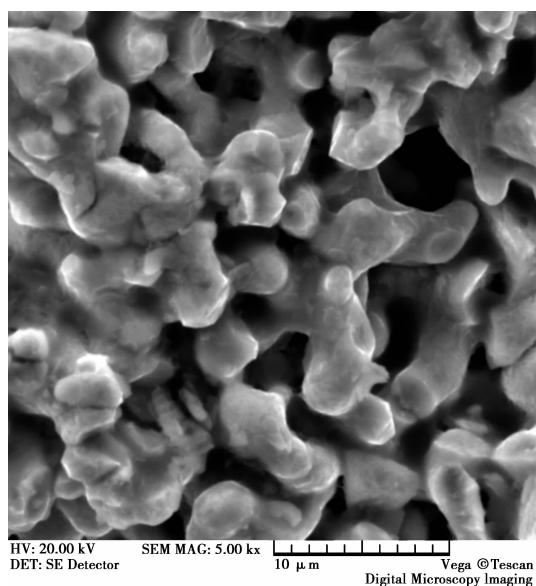


图 3 电解 48 h 后形貌 (5000×)

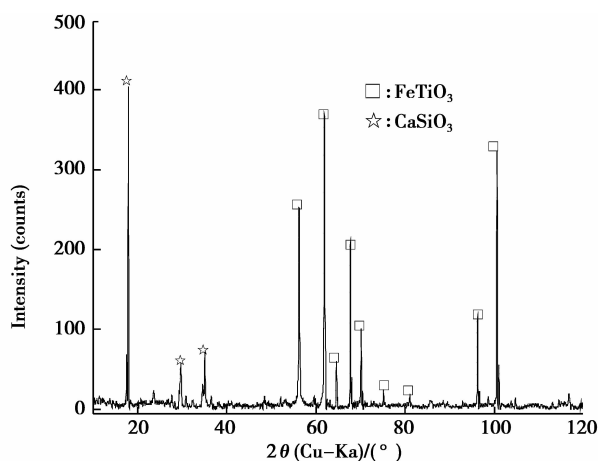


图 4 熔融凝固制备的阴极 X 射线谱

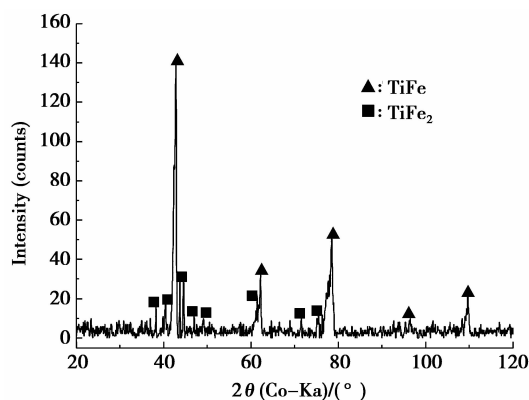
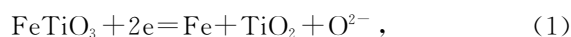


图 5 电解 48 h 后的样品相组成

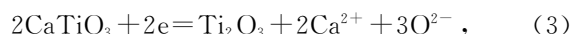
## 2.2 电解前期的阴极表面物相分析

为了深入分析铁精矿电解还原过程,在电解电压为 3.1 V,电解温度为 900 °C 条件下,对电解时间

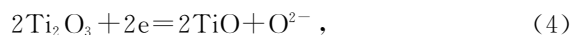
分别为 10 min 和 30 min 的样品表面进行 XRD 分析,其衍射图谱如图 6 所示。由图可见,经过电解还原钛精矿阴极表面有新相 Fe、CaTiO<sub>3</sub>、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 TiO 产生,原相 FeTiO<sub>3</sub> 消失。由于铁的还原电位低于钛的还原电位,因此 FeTiO<sub>3</sub> 优先电解还原生成金属铁并产生 TiO<sub>2</sub> 和 O<sup>2-</sup>,而阴极表面产生的 TiO<sub>2</sub> 将与熔盐中 CaO 结合,生成中间产物 CaTiO<sub>3</sub>。CaCl<sub>2</sub> 有极强的吸水性,熔盐中含有的 CaO 主要是 CaCl<sub>2</sub> 水解后产物。随着反应的进行,中间产物 CaTiO<sub>3</sub> 被进一步电解还原产生钛的低价氧化物 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 TiO,还原出的 Ti 与 Fe 结合产生 TiFe<sub>2</sub> 和 TiFe。O<sup>2-</sup> 在电场作用下向阳极移动,并在阳极上发生电极反应放出 O<sub>2</sub>。涉及的电极反应如下,并列出了相关反应在 900 °C 时的理论电解电压 E<sub>i</sub>。



$$E_1 = -1.07813 \text{ V},$$



$$E_3 = -2.32034 \text{ V},$$



$$E_4 = -1.73098 \text{ V},$$



$$E_5 = -2.23089 \text{ V},$$

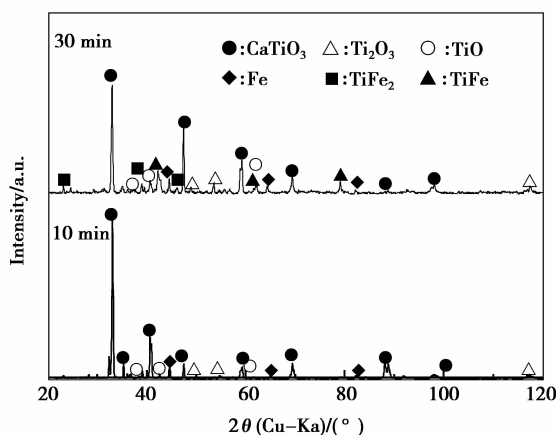


图 6 样品电解 10 min 及 30 min 后表面 XRD 图

## 2.3 电解中期阴极的物相分析

在相同的实验条件下,对电解时间分别为 1 h、8 h 和 20 h 的样品断面进行分析。从切割后的反应物断面发现,在内部未反应的钛精矿阴极与外部 CaCl<sub>2</sub> 融盐之间有明显的还原产物层存在(图 7)。

阴极断面的 XRD 图谱见图 8。可以发现不同反应时间的样品中均含有中间产物 TiO<sub>2</sub>、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO、TiFe<sub>2</sub>,中间产物存在于电解反应区域。随着电解的进行,反应区域不断向样品中心推进,反应区域界面不断减小,中间产物的量也随之减少直至消失。随电解时间的增加,电解产物 TiFe 的量不断增加,由图 8 可以明显地观察到 TiFe 相 X 射线衍射峰的不断增强。而不同反应时间的样品中心均存在未反应的 FeTiO<sub>3</sub> 相,因此 XRD 分析结果中始终存在很强的 FeTiO<sub>3</sub> 相 X 射线衍射峰。物相中没有检测到 CaTiO<sub>3</sub> 相,可能是致密的阴极结构阻止了熔盐中 Ca<sup>2+</sup> 向阴极内部的扩散,因此阴极内部的电解还原过程没有中间产物 CaTiO<sub>3</sub> 的产生。从而造成阴极内部与阴极表面的电解中间产物有所不同,主要原因是阴极内部没有发生方程式(2)和(3)的过程,而发生了方程式(9)的化学反应:

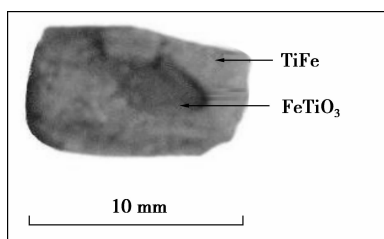
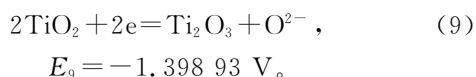


图 7 电解 20 h 样品中心截面图

盐中的扩散和迁移等过程。电解反应起始于阴极表面,FeTiO<sub>3</sub> 直接电解脱氧生成 Fe、O<sup>2-</sup> 以及 TiO<sub>2</sub>,而 TiO<sub>2</sub> 与熔盐中的 CaO 反应形成 CaTiO<sub>3</sub>。CaCl<sub>2</sub> 有极强的吸水性,熔盐中含有的 CaO 主要是 CaCl<sub>2</sub> 水解后产物。随着电解反应的进行,CaTiO<sub>3</sub> 被进一步电解还原产生钛的低价氧化物 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 以及 TiO。TiO 进一步电解还原并与 Fe 通过合金化过程产生 TiFe 和 TiFe<sub>2</sub> 合金。O<sup>2-</sup> 通过熔盐向阳极迁移,并在阳极放出氧气。致密的阴极结构阻止了 CaCl<sub>2</sub> 熔盐向其内部的扩散,阴极内部的电极反应变为 FeTiO<sub>3</sub> 的逐步还原以及合金化过程,因此反应没有中间产物 CaTiO<sub>3</sub> 的存在。从热力学来看,由于 Fe 的析出电位远低于 Ti 的析出电位,在电解过程中 Fe 优先析出,且由 XRD 分析结果可证实,开始时析出 Fe,Ti 是逐步还原的。因此造成反应区域中 Fe 的还原量将高于 Ti,由 Fe-Ti 合金相图可知,当铁含量高时易形成 TiFe<sub>2</sub> 合金。在高温下形成 TiFe<sub>2</sub> 合金是一个自发过程,因此在热力学上 Ti 的低价氧化物在铁微粒上的还原并形成合金的过程,比其还原成金属钛更容易。随着反应的进行,Ti 不断被还原并与前期产生的 TiFe<sub>2</sub> 通过互扩散形成 TiFe 合金。FeTiO<sub>3</sub> 的结构决定了在微观层面上钛与铁的原子比是 1:1,极大地减小了互扩散的难度,有利于 TiFe 的形成。由于 TiFe 合金是通过 TiFe<sub>2</sub> 与 Ti 的互扩散过程产生,因此当钛精矿被完全电解还原后主要产物为 TiFe,同时还有少量 TiFe<sub>2</sub> 的存在。

钛精矿电解制备 TiFe 合金的速度通常由以下方面来决定:①氧从反应区域通过产物层迁移至阴极表面的速度;②氧离子从阴极外层表面通过电解质向阳极迁移的速度;③阴极发生电解还原的速度;④钛、铁形成合金的反应速度。反应刚开始时,阴极为非导体,严重影响了电子在阴极中的移动,没有电子的参加电化学反应难以进行,电解反应由步骤③控制。随着反应的进行,产物层厚度不断增加使阴极的导电性能不断增强,促使电解还原的速度不断提高。但产物层厚度的增加导致氧在产物层的迁移难度不断增大。而微观层面上钛原子与铁原子的均匀性促使扩散形成合金的过程具有很高的速度,电解样品中没有发现单质钛的存在,说明合金化过程并非反应的限制性环节,此时电解反应实际由步骤①控制。

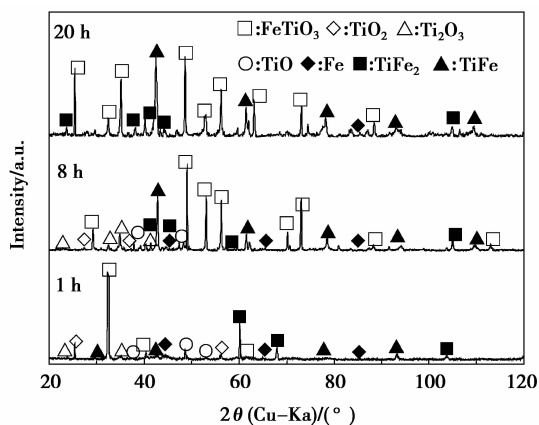


图 8 样品电解 1 h、8 h、20 h 后阴极断面 XRD 图

#### 2.4 钛精矿电解脱氧合金化过程的反应机制

钛精矿成分复杂,其熔盐电解脱氧是一个复杂的反应过程,不但涉及电化学还原过程、化学反应过程,而且涉及固相中氧离子的扩散,以及氧离子在熔

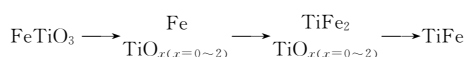


图 9 铁精矿电解还原过程示意图

### 3 结 论

1) 在温度为 900 ℃、电解电压为 3.1 V 的 CaCl<sub>2</sub> 熔盐体系中,对熔融后再凝固的钛精矿阴极进行了电解还原,可以得到成分均匀的 TiFe 合金,产物形成颗粒为 3 μm 的空间网状结构。

2) 钛精矿的还原经历了从优先生成铁到逐步形成 TiFe 的合金化历程,中间产物包括 Fe、TiO<sub>2</sub>、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 以及 TiO,初始时样品表面还会产生中间产物 CaTiO<sub>3</sub>。

3) 氧离子在阴极中的扩散迁移是钛精矿熔盐电解反应的限制性环节。

#### 参考文献:

[1] LIU Y, WU Y, LONG F. Research progress in the preparation techniques of TiFe system hydrogen storage alloy[J]. Materials Review, 2008, 22(11): 111-114.

[2] CHEN G Z, FRAY D J, FARTHING T W. Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium molten Calcium Chloride [J]. Nature, 2000 (407): 361-364.

[3] SUZUKI R O. Calciothermic reduction of TiO<sub>2</sub> and in situ electrolysis of CaO in the molten CaCl<sub>2</sub>[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2005, 66 (2/4): 461-465.

[4] GLOWACKI B A, FRAY D J, YAN X Y, et al. Superconducting Nb<sub>3</sub>Sn intermetallics made by electrochemical reduction of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SnO<sub>2</sub> oxides [J]. Physical C: Superconductivity, 2003, 387 (1/2): 242.

[5] DRING K, BHAGAT R, JACKSON M, et al. Direct electrochemical production of Ti-10W alloys from mixed oxide pre-form precursors [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 419(1/2): 103-109.

[6] YAN X Y, FRAY D J. Electrochemical studies on reduction of solid Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in molten CaCl<sub>2</sub>-NaCl eutectic [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2005, 152(10): 308-318.

[7] 邱国红,汪的华,金先波,等.直接熔盐电化学还原固态 Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 制备 Tb<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>[J].金属学报,2008,7(44): 859-862.

QIU GUO-HONG, WANG DI-HUA, JIN XIAO-BO, et al. Preparation of Tb<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> by direct electrochemical reduction of Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pellet in molten calcium chloride [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2008, 44 (7): 859-862.

- [8] 赵炳建,王岭,戴磊,等.熔盐电脱氧法制备金属 Cr 粉的研究[J].粉末冶金工业,2008,18(2):23-27.
- ZHAO BING-JIAN, WANG LING, DAI LEI, et al. Research of preparation of Cr by electrodeoxidation in molten salt [J]. Powder Metallurgy Industry, 2008, 18(2): 23-27.
- [9] 廖先杰,谢宏伟,翟玉春,等.低温熔盐电解制备 Ni-Ti 合金[J].轻金属,2009(2):53-57.
- LIAO XIAN-JIE, XIE HONG-WEI, ZHAI YU-CHUN, et al. Preparation of Ni-Ti alloy by direct electrochemical deoxidation in low temperature molten salt [J]. Light Metal, 2009(2): 53-57.
- [10] CHEN Z, ZHANG M L, HAN W, et al. Electrodeposition of Zr and electrochemical formation of Mg-Zr alloys from the eutectic LiCl-KCl [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 459(1/2): 202-214.
- [11] HYSLOP D J S, ABDELKSDER A M, COX A, et al. Electrochemical synthesis of a biomedically important Co-Cr alloy [J]. Acta Materialia, 2010, 58 (8): 3124-3130.
- [12] SUZUKI R O, TATEMOTO K, KITAGAWA H. Direct synthesis of the hydrogen storage V-Ti alloy powder from the oxides by calcium co-reduction [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 385(1/2): 173-180.
- [13] DU J H, XI Z P, LI Q Y, et al. Preparation of TiFe alloy by electro-deoxidization in molten salt [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2008, 37(12): 2240-2243.
- [14] TAN S, ORS T, AYDINOL M K, et al. Synthesis of TiFe from mixed oxide precursors [J]. Alloys and Compounds, 2009, 475 (1/2): 1-5.
- [15] KAR P, EVANS J W. A model for the electrochemical reduction of metal oxides in molten salt electrolytes [J]. Electrochimica Acta, 2008, 54(2): 835-843.

(编辑 王维朗)