

V_2O_3 粉末真空铝热法制备 AlV55 合金的研究

张苏新, 常福增, 祁 健, 张 娜

(承德钒钛新材料有限公司, 河北 承德 067102)

摘 要:以 V_2O_3 和 Al 粉为原料, 真空铝热还原法制备 AlV55 合金, 利用热力学软件和差热分析法对铝热法制备钒铝合金的过程进行了分析, 结果表明: 热力学计算常温下铝热还原反应可将 V_2O_3 一步还原为 V; 实际还原过程为分步进行, 开始温度为 749 $^{\circ}C$, 且属于液-固反应范畴; 单位热效应为 2 239.65 J/g, 绝热燃烧温度为 1 728.7 $^{\circ}C$ 。研究了真空加热过程中保温温度和造渣剂氧化钙加入量对钒收率的影响, 当保温温度超过 1 650 $^{\circ}C$ 时, 钒铝合金的钒收率可达到 95% 左右, 钒铝合金锭无裂隙和氧化膜, 钒铝合金的成品率显著提升。此外, 还确定了 CaO/Al_2O_3 比值对炉渣粘度的影响, 当造渣剂用量超过 22.5% 时, 渣金的分离效果显著提升。

关键词: 钒铝合金; 铝热还原; 造渣剂

中图分类号: TF841.3, TG146.4 文献标志码: A

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2025.02.005

文章编号: 1004-7638(2025)02-0033-06

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听
语
音
聊
科
研
与
作
者
互
动

Preparation of VAl55 alloy by vacuum aluminothermy with V_2O_3 powder

ZHANG Suxin, CHANG Fuzeng, QI Jian, ZHANG Na

(Chengde Vanadium and Titanium New Materials Co., Ltd., Chengde 067102, Hebei, China)

Abstract: Using V_2O_3 and Al powder as raw materials, AlV55 alloy was prepared by vacuum aluminothermic reduction method. The process of preparing vanadium-aluminum alloy by aluminothermic method was analyzed using thermodynamic software and differential thermal analysis method. The results showed that the thermodynamic calculation of aluminothermic reduction reaction at room temperature can reduce V_2O_3 to V in one step. The actual reduction process is carried out in stages, with a starting temperature of 749 $^{\circ}C$, belonging to the category of liquid-solid reactions. The unit thermal effect is 2 239.65 J/g, and the adiabatic combustion temperature is 1 728.7 $^{\circ}C$. The effects of insulation temperature and the amount of slag forming agent calcium oxide added during vacuum heating on vanadium yield were studied. When the insulation temperature exceeded 1 650 $^{\circ}C$, the vanadium yield of vanadium-aluminum alloy could reach about 95%. The vanadium-aluminum alloy ingot had no cracks or oxide film, and the yield of vanadium-aluminum alloy was significantly improved. In addition, the influence of CaO/Al_2O_3 ratio on slag viscosity was also determined. When the amount of slag forming agent exceeded 22.5%, the separation effect of slag and metal was significantly improved.

Key words: vanadium-aluminum alloy, thermite reduction, slag-forming agent

收稿日期: 2024-04-21

基金项目: 河北省重点研发计划资助项目 (编号: 20311008D); 承德市可持续发展示范区专项 (编号: 202302F011)。

作者简介: 张苏新, 1984 年出生, 男, 山东单县人, 硕士研究生, 高级工程师, 主要从事钒钛新材料研究工作, E-mail: zhsx455@126.com。

0 引言

近年来随着我国航空航天工业的迅速发展,应用于航空航天领域的钛合金和中间合金市场需求量大幅增加^[1-4],尤其是用于制造喷气发动机、高速飞行器骨架和火箭发动机机壳的 Ti-6Al-4V 和 Ti-8Al-1Mo-1V 合金市场需求量增长迅速,约占钛合金市场的 50% 以上^[5-7]。钛合金中钒是以钒铝合金的形式加入^[8],钒铝合金生产牌号主要有 VAl55 和 VAl85,国内主要生产 AIV55 合金,钛合金中加入一定比例的钒时,使钛合金具有良好的延展性、耐腐蚀性、成形性等优良性能^[9-12]。传统铝热还原 V_2O_5 制备 AIV55 具有流程短、产品质量高、杂质含量低等优点^[13],但也存在反应速度快、喷溅和氧化膜等问题,会增加钒的损失和降低成品率^[14-15]。如尹丹凤等^[16]确定了钒铝生产反应单位热效应对合金钒收率的影响较大;喇培清等^[17]指出 Al 过量 15% 时,高钒铝合金的纯度为 81.17%,钒收率最大为 92.4%;王永钢等^[18]指出 AIV55 结晶是含有脆性相的两相结晶,内部存在裂纹氧化导致氧化膜而降低钒铝成品率。段生朝等^[14]基于原子-分子理论建立 Al-V 二元合金熔体结构单元的热力学模型,确定温度与反应速率的关系。铝热法是一个多相反应过程,还原过程一旦开始就难以控制,鉴于传统 V_2O_5 铝热还原法生产钒铝合金存在钒收率低和成品率低的问题^[19-20],笔者以 V_2O_5 为原料减少反应放热和喷溅,

从而降低反应速率和提高钒的收率;采用真空电炉控温铝热还原制备 AIV55 合金,可减少脆性相氧化的量,提高合金的成品率;针对影响钒收率的因素和样品的形貌进行探讨,重点对 V_2O_5 制备钒铝合金的单位热效应、保温温度和造渣剂对金渣分离效果的变化情况进行了研究。

1 试验条件与方法

1.1 试验原料

试验所用原料见表 1。

表 1 试验原料的主要化学成分

原料	Fe	Si	Al	C	TV	Ca
V_2O_5	0.127	0.016	0.060	0.015	65.3	
铝粉	0.07	0.05	99.75			
氧化钙	0.075	0.132	0.050		0.008	71.51

1.2 试验设备

试验采用韶山恒升机械工业有限公司生产的 SYYVHR3/3/6-120-20 型真空还原炉设备,发热元件为特种石墨电极,包括 KT300 高真空油扩散泵和三路数显复合真空测量仪,反应罐采用高纯氧化铝坩埚。

1.3 试验方法

1.3.1 试验过程

V_2O_5 生产 AIV55 合金的工艺流程及设备见图 1。

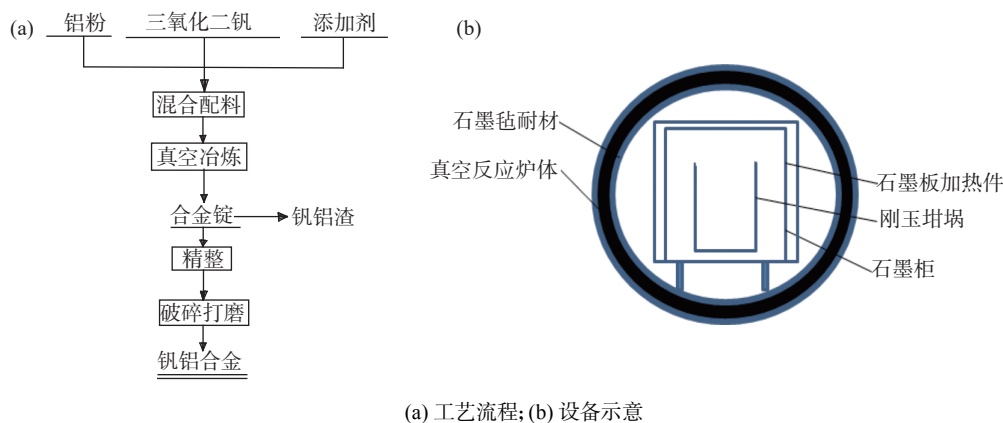


图 1 钒铝合金的生产工艺流程及设备示意

Fig. 1 Process of AIV alloy production and equipment diagram

试验用原料为 150 μm 铝粉和 100 μm 的 V_2O_5 粉末,准备流程如下:①将 V_2O_5 粉末置于真空烘箱中,在 120 $^{\circ}C$ 干燥 12 h 以上,尽可能去除原料中的水分;②取烘干后的 V_2O_5 粉和 Al 粉按质量比为 0.85:1 称取,加入一定比例的添加剂,在真空三维混料机内混料 2 h 后冷却到室温待用。

干燥后的混合样品放入氧化铝坩埚内,将坩埚

置于真空还原炉中,抽真空至 0.01 Pa 时,按 5 $^{\circ}C/min$ 的加热速率升温至 1 650 $^{\circ}C$ (AIV55 合金在 1 600 $^{\circ}C$ 左右开始熔化),并在最高温保温 20 min,确保熔化和反应彻底。整个反应过程中一直抽真空,保持炉内的氧、氮含量较低,保温完成后,关闭电源,通氩气至微正压后自然冷却降温,当样品随炉温冷却至

100 ℃ 以下,打开反应炉取出样品,渣金分离后取出化验检测。

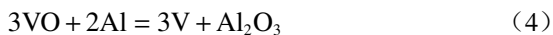
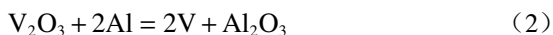
1.3.2 样品分析

采用同步热分析仪 Setsys Evolution(法国塞塔拉姆公司)对铝热还原 V_2O_3 过程进行 DSC 和 TGA 测量; Cambridge S-360 扫描电镜(英国剑桥科学仪器公司)检测试验样品表面形貌;用硫酸亚铁铵滴定法检测样品中钒元素含量,碳硫分析仪检测碳、氧、氮元素含量; JEOL-8200 型 EPMA 电子探针、ICP 对钒铝和渣样进行元素定性定量检测及分析。

2 结果与讨论

2.1 V_2O_3 的热力学分析

铝热还原时, V_2O_3 从高价到低价过程为 V_2O_3 、VO、V 及其它非化学计量的中间氧化物。根据钒氧化物的氧势高低,还原顺序为 $V_2O_3 \rightarrow VO \rightarrow V$ 。原料 V_2O_3 (熔点 1 970 ~ 2 070 ℃),产物 VO(熔点 1 830 ℃),通过热力学计算,Al 与 V_2O_3 为原料生产钒铝合金时可能发生的化学反应如下:



采用热力学分析软件 HSC Chemistry 7.0 计算钒氧化物在 0 ~ 2 000 ℃ 范围内的标准吉布斯自由能,各级钒氧化物铝热反应的标准吉布斯自由能与温度的关系见图 2。可以看出 V_2O_3 相关的铝热还原难易程度为 (1) > (2) > (4) > (3),即 V_2O_3 铝热还原易生成 VO,生成金属 V 次之;VO 还原成金属 V 相对较难。实际生产钒铝过程中,Al 是过量的, V_2O_3 的铝热还原存在直接还原成金属 V 单质,或生成 VO 后进一步还原成金属 V。

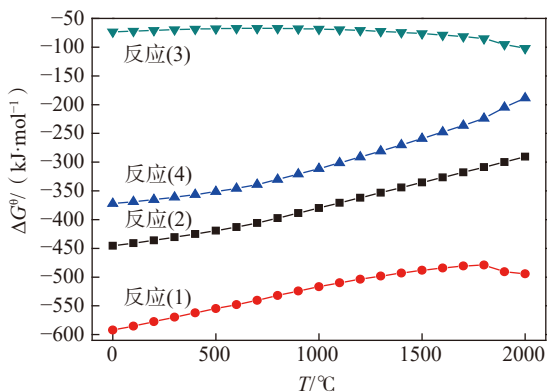


图2 吉布斯自由能与温度的关系

Fig. 2 Relationship between Gibbs free energy and temperature

根据已有热力学数据,利用 FactSage 热力学软件对主反应式(2)生产 AlV55 合金进行了基本的热力学参数计算,计算结果见表 2。

表2 热力学参数的计算结果

Table 2 Calculation results of thermodynamic parameters

$\Delta G_{298}^0 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$q / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$T_{ad} / \text{℃}$
-435.75	2 239.65	1 728.70

$\Delta G_{298}^0 < 0$ 表明从热力学角度分析反应可以自发进行;反应的单位热效应 $q < 4\,500 \text{ J/g}$ 表明反应不剧烈,过程是安全可控的^[16]; V_2O_3 铝热反应的绝热燃烧温度为 1 728.70 ℃,远低于 Al_2O_3 的熔点 2 049.85 ℃,存在渣相与合金分离效果差的问题,所以在反应的最后阶段补热或加入 V_2O_3 提高供热量^[21]。

按 AlV55 合金中 V 含量为 55% 配制原料,以氩气为保护气体,按 10 ℃/min 的升温速率对反应过程进行差热分析,结果见图 3。

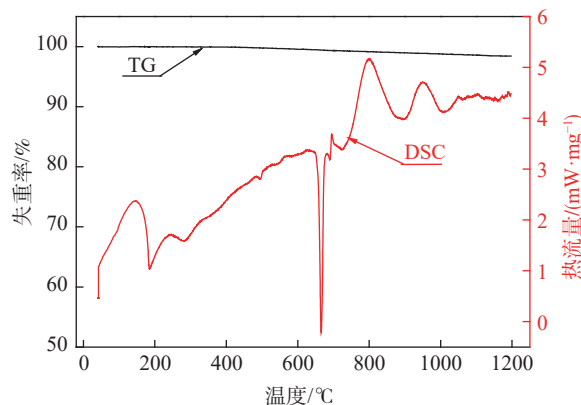


图3 差热分析结果

Fig. 3 Results of differential thermal analysis

从图 3 可知,整个过程出现四个明显热量变化峰。第一个吸热峰出现在 179 ℃ 左右,对应的是样品中水分的挥发吸热,而此时 TG 曲线也出现了稍微的下降趋势;在 642 ~ 667 ℃ 有一个最明显的吸热峰,结合原料特性和 TG 图对应分析,该峰即为铝熔化吸热峰(铝的熔化温度为 660 ℃);在 749 ~ 887 ℃ 是一个持续的放热峰,说明 V_2O_3 铝热反应的放热持续时间长,与单位热效应小而反应过程可控相对应;紧接着又出现一个放热峰,在 944 ℃ 达到峰值,此峰对应的是 V_2O_3 的进一步铝热还原过程。整个过程出现了两个相连的放热峰,结合热力学分析中可能出现的化学反应,可知还原过程为:第一个

放热峰为 V_2O_3 被还原成 VO, 第二个放热峰为 VO 进一步还原为 V, 且 V_2O_3 的还原过程是属于液-固反应。

2.2 温度对钒收率的影响

钒铝合金的密度及熔化温度与不同品位钒铝合金的关系见图 4。从图 4 可知, 随着钒铝合金中的 V 品位的增加, 合金的密度和熔化温度均随之增大。AIV55 合金的密度为 4.5 g/cm^3 , 熔化温度在 1600°C 左右。用 V_2O_3 生产 AIV55 合金时处于高温液态的时间较短, 且钒铝合金与 Al_2O_3 渣的密度差较小, 存在渣与合金难以完全分离的问题; 而用 V_2O_3 生产 AIV55 合金时, 就更需要提供更高热量使合金处于高温液态的时间增长, 提高合金与渣相的分离效果。真空条件下用 V_2O_3 生产钒铝合金时, 保温温度对钒铝合金钒收率的影响见图 5。

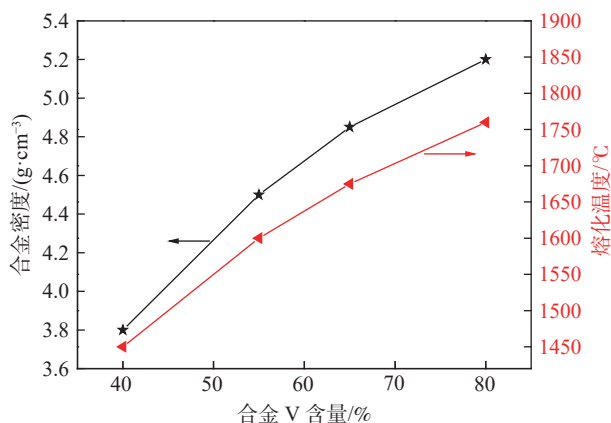


图 4 不同品位钒铝的密度和熔化温度的关系

Fig. 4 Relationship between density and dissolution temperature of AIV of different grades

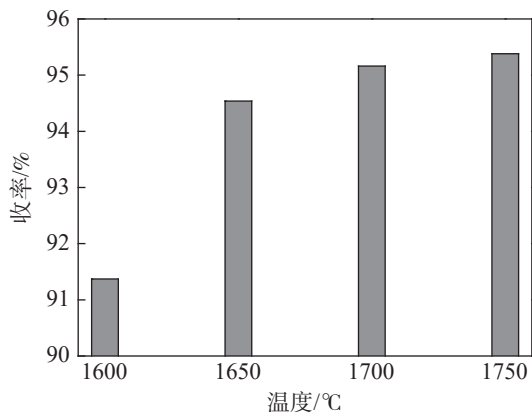


图 5 温度对合金收率的影响

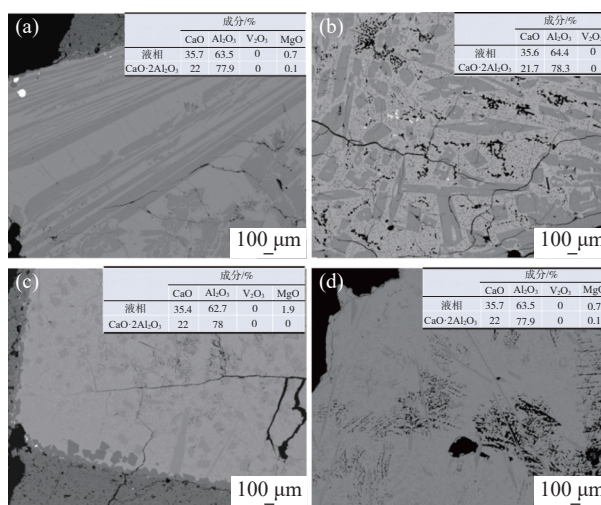
Fig. 5 Effect of temperature on alloy yield

由图 5 可知, 随着保温温度的提高, 钒收率增大。在 1600°C 时, VAI55 合金的钒收率为 91.37%; 而在 1650°C 以上时, 钒铝合金的钒收率达到 95% 左

右。主要原因是反应过程中钒铝合金处于高温液态时, 钒氧化物和金属铝能够得到充分反应, 渣相与合金分离能够充分进行, 合金的钒收率会增大。由于 V_2O_3 的铝热还原放热量少, 不会因喷溅造成钒损失; 相较于传统铝热法还原 V_2O_3 生产钒铝的钒收率可提高 3% 左右。

2.3 造渣剂对合金的影响

按 AIV55 合金的配比称量原料, 造渣剂氧化钙的加入量递增, 占 V_2O_3 的比例分别为 17.5%、20%、22.5%、25%, 生产钒铝合金得到的渣相见图 6。



造渣剂占比: (a)17.5%; (b) 20%; (c) 22.5%; (d) 25%

图 6 钒铝合金渣相图

Fig. 6 Phase diagram of vanadium-aluminum alloy slag

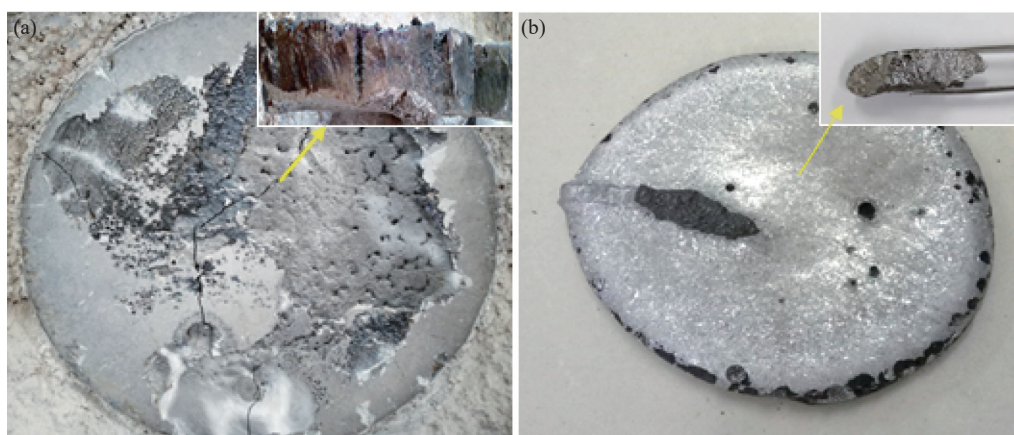
由图 6 可知, 钒铝合金渣主要由灰色液相和深灰色 $CaO \cdot 2Al_2O_3$ 固相组成, 部分区域存在明亮的钒铝合金块。灰色液相是由大约 35% 的 CaO 和 64% 的 Al_2O_3 组成。随着造渣剂氧化钙用量的增加, $CaO \cdot 2Al_2O_3$ 相减少, 导致渣粘度降低, 渣中钒铝合金含量降低, 当造渣剂占比达 22.5% 以上时, 渣中明显无钒铝合金块, 渣金分离效果显著提升, 这表明影响渣粘度的固相数是由 $CaO \cdot 2Al_2O_3$ 含量决定, 而 CaO/Al_2O_3 的比值影响着 $CaO \cdot 2Al_2O_3$ 的生成, 进而影响渣金的分离效果。

2.4 合金表现及形貌

传统生产钒铝的方法是自蔓延铝热还原 V_2O_3 制备钒铝合金, 笔者采用铝热真空还原 V_2O_3 制备钒铝合金。不同原料不同方法生产 AIV55 合金錠表面观对比见图 7。由图 7(a) 可知, 传统工艺生产的 AIV55 合金錠表面存在明显裂纹, 并且裂纹处有氧化膜, 合金成品率极低。相比之下, 采用真空热还原

法制备的钒铝合金锭表面无裂纹, 在合金内部也没有发现裂纹和氧化膜, 见图 7(b), 这一方法显著提

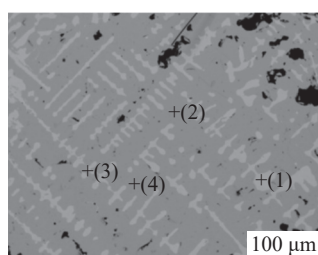
高了钒铝合金的成品率。测试样品的 SEM 和 EDS 结果如图 8 所示。



(a)传统生产工艺; (b)真空铝热法

图 7 钒铝合金锭

Fig. 7 Digital photos of vanadium-aluminum alloy ingot



钒铝合金 EDS 结果%				
位置	Al	V	Ca	F
1	31.61	68.30	0.03	0.06
2	43.41	56.55	0.01	0.02
3	31.16	68.77	0.04	0.03
4	43.65	56.18	0.02	0.15

图 8 钒铝合金 SEM 图和 EDS 结果

Fig. 8 SEM and EDS results of vanadium-aluminum alloy

由图 8 可知, 钒铝合金的基体相为 Al₁₈V₅, 其他相为钒的固溶体。脆性相 Al₁₈V₅ 是从液相和钒固溶体中析出的。由于合金饼中存在脆性相 Al₁₈V₅, 使得合金锭断裂和破碎过程中易产生大量细粉末, 未达到成品要求的钒铝细粉末占比达 15% 左右, 成为影响合金成品率的主要因素。

3 结论

1) 根据热力学分析, 室温下 V_2O_3 能进行铝热还

原反应, 先还原为 VO, 进一步还原成金属 V; 也可由铝一步还原 V_2O_3 为 V。 V_2O_3 铝热还原反应实际开始温度为 749 °C 左右, 属于液-固反应。 V_2O_3 铝热反应的单位热效应为 2 239.65 J/g, 绝热燃烧温度为 1 728.7 °C。

2) V_2O_3 铝热反应中保温温度达到 1 650 °C 以上时, 钒铝合金的钒收率达到 95% 左右, 钒收率较传统钒铝合金的生产方法提高了 3%; 钒铝合金锭无裂隙和氧化膜, 减少了喷涂除氧化膜造成的钒损失, 钒铝合金的成品率显著提升。

3) 钒铝合金渣由液相和 $CaO \cdot 2Al_2O_3$ 固相组成。当造渣剂用量达到 22.5% 以上时, $CaO \cdot 2Al_2O_3$ 相随着造渣剂用量的增加而减少, 即渣相粘度由 CaO/Al_2O_3 的比值决定。造渣剂的增加降低了渣粘度, 提高了渣金的分离效果, 增加了钒的收率。

参考文献

- [1] CHEN J, YAN F Y, CHEN B B, *et al.* Assessing the tribocorrosion performance of Ti-6Al-4V, 316 stainless steel and Monel K500 alloys in artificial seawater[J]. *Materials and Corrosion*, 2013, 64(5): 394-401.
- [2] KOSTOV A, ZIVKOVIC D, FRIEDRICH B. Thermodynamic study of Ti-V and Al-V systems using FactSage[J]. *Journal of Mining and Metallurgy B: Metallurgy*, 2006, 42(1): 57-65.
- [3] SHI W J, WANG S H, LI W L, *et al.* The phase transition of calcium phosphate coatings deposited on a Ti-6Al-4V substrate by an electrolytic method[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2007, 434: 693-696.
- [4] LI Y, CHEN C, HAN T, *et al.* Microstructures and oxidation behavior of NiCrAlCoY-Al composite coatings on Ti-6Al-4V

- alloy substrate via high-energy mechanical alloying method[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 697: 268-281.
- [5] LIU Y, WANG D, DENG C, *et al.* Novel method to fabricate Ti-Al intermetallic compound coatings on Ti-6Al-4V alloy by combined ultrasonic impact treatment and electrospark deposition[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 628: 208-212.
- [6] KURTZ R J, ABE K, CHERNOV V M, *et al.* Recent progress on development of vanadium alloys for fusion[J]. Journal of nuclear materials, 2004, 329: 47-55.
- [7] CHENG C, DOU Z H, ZHANG T A, *et al.* Synthesis of as-cast Ti-A-V alloy from titanium-rich material by thermite reduction[J]. JOM, 2017, 69(10): 1818-1823.
- [8] MA H S. Vacuum smelting of titanium and refractory metals[M]. Changsha: Central South University Press, 2010.
(马宏声. 钛及难熔金属真空熔炼[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2010.)
- [9] LI Y J, WANG J, WU H Q. XRD and TEM analysis of Fe₃Al alloy layer on the surface of the calorized steel[J]. Materials research bulletin, 2001, 36(13-14): 2389-2394.
- [10] LI S Y. Application and prospect of vanadium[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2000, 141: 58-61.
(刘世友. 钒的应用与展望[J]. 稀有金属与硬质合金, 2000, 141: 58-61.)
- [11] ZHANG E, WANG X, HAN Y. Research status of biomedical porous Ti and its alloy in China[J]. Acta Metall Sin, 2017, 53(12): 1555-1567.
- [12] RAHMATI B, SARHAN A D, BASIRUN W J, *et al.* Ceramic tantalum oxide thin film coating to enhance the corrosion and wear characteristics of Ti6Al4V alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 676: 369-376.
- [13] LA P Q, LU X F, SHEN D, *et al.* Study on high grade V-Al alloy prepared by aluminothermic reaction[J]. Powder Metallurgy Technology, 2012, 30(5): 371-375.
(喇培清, 卢学峰, 申达, 等. 铝热法制备高钒铝合金的研究[J]. 粉末冶金技术, 2012, 30(5): 371-375.)
- [14] DUAN S C, WANG Z Q, GUO H J, *et al.* Study on thermodynamic and kinetics for preparation of vanadium-aluminum alloy based on thermite reaction[J]. Powder Metallurgy Technology, 2017, 38(6): 47-54.)
(段生朝, 王竹青, 郭汉杰, 等. 铝热法制备钒铝合金热力学及动力学研究[J]. 钢铁钒钛, 2017, 38(6): 47-54.)
- [15] HUANG D X. Extraction of vanadium to make steel[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2000.
(黄道鑫. 提钒炼钢[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000.)
- [16] YIN D F, SUN Z H, CHEN H J, *et al.* Preparation of AlV55 alloy by aluminothermic reduction[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2017, 38(9): 42-45.
(尹丹凤, 孙朝晖, 陈海军, 等. 铝热还原法制备 AlV55 合金的研究[J]. 钢铁钒钛, 2017, 38(9): 42-45.)
- [17] LA P Q, LU X F, SHEN D, *et al.* Study on high grade V-Al alloy prepared by aluminothermic reaction[J]. Powder Metallurgy Technology, 2012, 30(5): 371-375.
(喇培清, 卢学峰, 申达, 等. 铝热法制备高钒铝合金的研究[J]. 粉末冶金技术, 2012, 30(5): 371-375.)
- [18] WANG Y G, WEN B C, SHA Z Z. Comparative analysis on properties of V-Al alloy[J]. Metallic Functional Materials, 2020, 27(6): 51-56.
(王永钢, 文本超, 沙志忠. 钒铝合金物性浅析[J]. 金属功能材料, 2020, 27(6): 51-56.)
- [19] CHEN X M. Physical chemistry of pyrometallurgical process[J]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1994.
(陈新民. 火法冶金过程物理化学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1994.)
- [20] CHEN H J, SHI Q H, WANG Y G, *et al.* Technical discussion on improving AlV55 yield[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2019, 40(6): 18-23.
(陈海军, 师启华, 王永钢, 等. 提高 AlV55 成品率技术探讨[J]. 钢铁钒钛, 2019, 40(6): 18-23.)
- [21] ZHANG S X, LI L J, LI J J, *et al.* Study on the production technology of vanadium aluminum alloy by electro-aluminothermic process[J]. Hebei Metallurgy, 2018(9): 23-25.
(张苏新, 李兰杰, 李九江等. 钒铝合金电铝热法生产技术研究[J]. 河北冶金, 2018(9): 23-25.)