

刚玉-Ti₂O₃ 共存物相在氧化气氛下的相变与形貌演变郑清瑶¹, 孙加林¹, 李 勇¹, 岳 茜¹, 冯 立², 马淑龙³(1. 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083; 2. 锦州国泰实业有限公司, 辽宁 锦州 121000;
3. 北京金隅通达耐火技术有限公司, 北京 100041)

摘 要: 刚玉-Ti₂O₃ 共存物相是通过调整低钛铁的冶炼工艺得到的一种冶金副产品, 其中 Al₂O₃ 和 Ti₂O₃ 两相独立存在, 可以作为耐火材料原料使用。通过热重-差热结合热力学分析得知原料中的 Ti₂O₃ 在 700℃ 左右开始氧化反应, Al₂O₃ 和 TiO₂ 在 1 263℃ 左右开始反应, 将原料在不同温度空气气氛下保温 3 h 烧成, 由 XRD 结合 SEM 结果可知在 800℃ 左右 Ti₂O₃ 完成氧化反应, 在 1 300℃ 受钛酸铝分解反应的影响, 只有部分 TiO₂ 和 Al₂O₃ 在刚玉交界处反应生成片状 Al₂TiO₅。随着烧成温度升高至 1 400℃ 和 1 500℃, Al₂O₃ 和 TiO₂ 生成 Al₂TiO₅ 的反应逐渐完成, 在片状的基础上生成了典型的柱状的钛酸铝。

关键词: 钛酸铝; 刚玉; 三氧化二钛; 耐火原料

中图分类号: TQ175 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)03-0589-05
网络出版时间: 2023-02-09

Phase and Micromorphology Evolution of Corundum-Ti₂O₃ Two-Phase Material in Oxidation AtmosphereZHENG Qingyao¹, Sun Jialin¹, LI Yong¹, Yue Xi¹, Feng Li², MA Shulong³

(1. School of Material Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. Jinzhou Guotai Industrial Co., Ltd, Jinzhou 121000, Liaoning, China; 3. Beijing Jinyu Tongda Refractory Technologies Co. Ltd, Beijing 100041, China)

Abstract: Corundum-Ti₂O₃ two-phase material is a by-product obtained via adjusting the smelting process of low-ferrotitanium alloy. Al₂O₃ and Ti₂O₃ exist independently in raw material, which can be used as a refractory raw material. According to the results by thermogravimetry-differential scanning calorimetry and thermodynamic analysis, the oxidation reaction of Ti₂O₃ in the raw material starts at 700℃, and the reaction between Al₂O₃ and TiO₂ starts at 1 263℃. The results by X-ray diffraction and scanning electron microscopy indicate that Ti₂O₃ completes the oxidation reaction at 800℃, which is affected by the decomposition reaction of Al₂TiO₅ at 1 300℃, only part of TiO₂ and Al₂O₃ reacts at the corundum junction to form flake Al₂TiO₅. As the sintering temperature is increased to 1 400℃ and 1 500℃, the reaction of Al₂O₃ and TiO₂ to form Al₂TiO₅ is gradually completed, and a typical columnar aluminum titanate is formed on the basis of flakes.

Keywords: aluminum titanate; corundum; titanium trioxide; refractory raw material

在之前的工作中, 课题组通过改进冶炼钛铁合金的工艺, 成功得到了一种 Al₂O₃ 和 Ti₂O₃ 两相分离的复合新型原料^[1]。传统冶炼低钛铁的工艺需要在冶炼过程中添加 CaO 来促进渣铁分离, 副产品为 Al₂O₃-Ti₂O₃-CaO 系材料, 其中的 Al₂O₃ 含量约为 80%, TiO₂ 含量约为 10%, CaO 的含量约为 10%。

可以部分添加到耐火浇注料中替代高铝骨料, 但含 CaO 体系的材料高温性能受到了限制, 在实际应用中对会影响到材料的综合高温性能^[2-3]。在冶炼过程中不添加 CaO, 钛铁的收得率会相应下降, 但得到的副产品以 Al₂O₃ 和 Ti₂O₃ 为主要物相组成, 有少量 Al₂TiO₅ 和 MgAl₂O₄ 相。由于 Ti₂O₃ 在 Al₂O₃ 中的固

收稿日期: 2022-10-12。 修订日期: 2022-11-02。

基金项目: 科技部重点研发计划(2021YFB3701400); 高端合金制造及钢铁冶金用关键结构陶瓷材料开发及应用示范。

第一作者: 郑清瑶(1995—), 女, 博士研究生。

通信作者: 李 勇(1964—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-10-12. Revised date: 2022-11-02.

First author: ZHENG Qingyao (1995—), female, Doctorial candidate.

E-mail: qyaozheng@163.com

Correspondent author: LI Yong (1964—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: lirefractory@vip.sina.com

溶度较低^[4-5], Al_2O_3 和 Ti_2O_3 呈 2 相分离状态。该材料保有了刚玉的高温性能。在高炉中添加含钛物料时, 会在炉缸内形成碳氮化钛, 碳氮化钛会沉积于炉缸受侵蚀部位的工作面或砖缝中, 起到保护炉缸的作用^[6-8]。该材料作为耐火材料使用具有广阔的应用前景。且其作为冶炼的副产品兼具环保与经济效益。

TiO_2 在还原条件下会按照 $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($n=4-10$) $\rightarrow \text{Ti}_3\text{O}_5 \rightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{TiO} \rightarrow \text{Ti}(\text{TiC}, \text{TiN})$ 。的次序进行还原^[9-11]。因此通过不同气氛的热处理调控钛化合物的存在形式, 可以在还原气氛下生成 $\text{TiC}/\text{TiN}/\text{TiCN}$ 复合刚玉材料。在 1 400 °C 氮气气氛下保温 3 h 可以得到 Al_2O_3 - TiN 包覆的 Al_2O_3 - Ti_2O_3 材料, 样品表面形成了厚度约为 10 μm 的金色氮化钛包覆层, 是原料中的 Ti_2O_3 与 N_2 发生气固反应生成 Ti_3O_5 和 TiN , 实现了 Al_2O_3 - TiO_2 原料的表面增强^[12]。

可以预测 Al_2O_3 - Ti_2O_3 原料在氧化气氛下会向 Al_2O_3 - TiO_2 复合材料或者 Al_2O_3 - Al_2TiO_5 复合材料转变。钛酸铝在 α_a 、 α_b 、 α_c 3 个方向的热膨胀系数分别是 10.9×10^{-6} 、 20.5×10^{-6} 和 $-2.7 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, 热力学的各项异性使得钛酸铝在加热或者冷却的过程中形成大量的微裂纹^[13], 这使得钛酸铝在耐火材料中应用时具有较好的热力学性能^[14-16]。

本工作在空气气氛下对原料进行不同温度的烧

成处理, 通过热重-差热结合物相和热力学分析了原料在氧化气氛下的物相演变, 利用扫描电子显微镜观察了样品的形貌变化。以评估 Al_2O_3 - Ti_2O_3 原料在氧化气氛中的应用。

1 实验

1.1 样品制备

将 Al_2O_3 - Ti_2O_3 原料分别在箱式炉中不同温度条件下进行烧成, 1 300 °C 之前的升温速率为 5 °C/min, 1 300 °C 后升温速率为 3 °C/min。600~800 °C 烧成使用过 200 目筛 (筛孔尺寸为 74 μm) 的细粉, 1 300~1 500 °C 烧成使用 10 mm 左右的片状样品。表 1 为利用 X 射线荧光光谱仪测量的原料的化学成分组成表, 原料中 Al_2O_3 的含量为 71.9%(质量分数), TiO_2 的含量为 21.6%(所有钛化合物均以 TiO_2 表示), 杂质 Fe、Mg、Si、Ca、Mn、Na、K 中 Na 和 K 的含量较少。

1.2 样品表征

用 MiniFlex 型 X 射线粉末衍射仪分析产物物相组成, 测试条件: Cu 靶, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA。用 STA-449F3 型热重分析仪在空气气氛下研究样品在反应过程中的质量变化和反应开始的温度, 升温速率为 10 °C/min。用 Quanta FEG450 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察样品的表面形貌, 并结合能谱仪分析样品中各元素的含量, 测试电压为 20 kV。

表 1 原料的化学成分组成

Table 1 Chemical composition of the raw materials

Chemical composition	Al_2O_3	TiO_2	MgO	Fe_2O_3	SiO_2	CaO	MnO	Na_2O	K_2O
w/%	71.9	21.6	2.2	2.1	1.0	0.4	0.2	0.1	0.1

w—Mass fraction.

2 结果与讨论

2.1 物相与反应

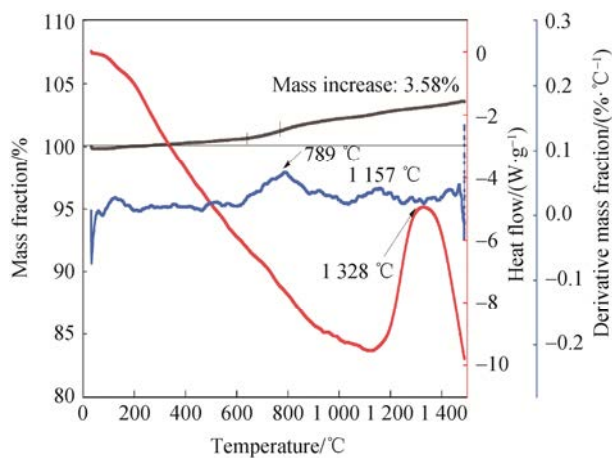
图 1 为样品在 25~1 500 °C 区间的 TG-DSC 曲线, 其中 DTG 为 TG 的一阶微分, 表示质量的变化速率。由图 1 可见, 在反应开始有 1 个质量降低的阶段, 材料失去吸附水, 是吸收的空气中的水分蒸发导致。在随后的过程一直保持质量增加, 在 789 °C 左右体系有 1 个质量增加平台, 在 1 157 °C 左右有 1 个质量增加平台, 样品自 25~1 150 °C 都处于放热状态, 1 150 °C 左右开始至反应结束有 1 个吸热峰, 峰值在 1 328 °C 左右。即该温度区间存在 1 个吸热反应。

根据 TG-DSC 曲线, 分别在 600, 700, 800,

1 300、1 400、1 500 °C 保温 3 h 对原料进行烧成, 为了更好的探究原料的物相与形貌变化, 600~800 °C 使用粉体烧成, 这可以排除原料致密度和气孔的存在对氧化反应的影响, 1 300~1 500 °C 使用片状样品进行烧成, 这有利于观察生成物相的晶体形貌。

图 2 为原料在 600~800 °C 烧后的 XRD 谱, 由图 2 可知: 原料在 600 °C 保温 3 h 后, Ti_2O_3 依然能稳定存在, 当温度升高至 800 °C 时 Ti_2O_3 完成向 TiO_2 的氧化。图 3 为原料在 1 300~1 500 °C 条件烧后的 XRD 谱。1 300 °C 烧后的物相为 Al_2O_3 和金红石 TiO_2 、有一定量的 Al_2TiO_5 生成, 在该温度条件下, Al_2TiO_5 会发生分解反应生成 Al_2O_3 和 TiO_2 ^[17], 因此 Al_2TiO_5 无法完全形成。随着烧成的温度升高

到 1 400 °C 和 1 500 °C, TiO₂ 的峰值逐渐降低, Al₂TiO₅ 的峰值逐渐增高。所有样品中均有一定量的 MgAl₂O₄。



Heating rate is 10 °C/min.

图 1 样品的 TG-DSC 分析

Fig. 1 TG-DSC curves of the raw materials

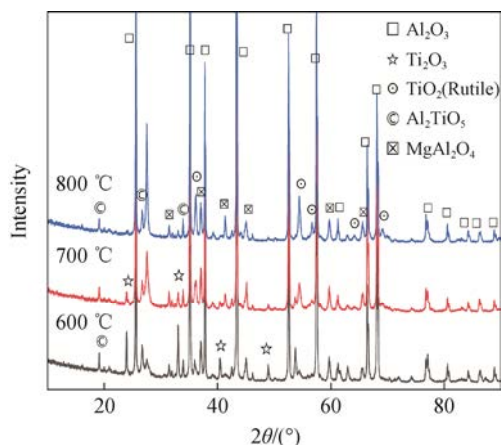


图 2 原料在 600、700 和 800 °C 条件下烧后的 XRD 谱

Fig. 2 XRD of raw materials treated at 600, 700 °C and 800 °C

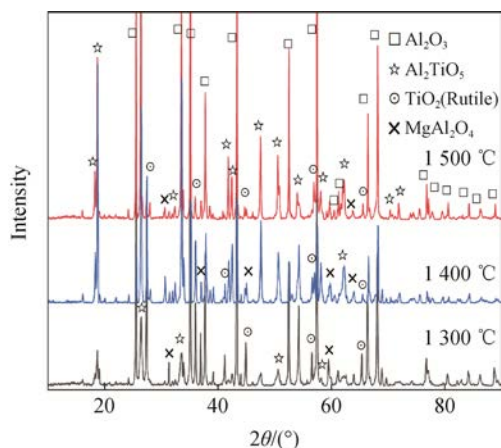


图 3 原料在 1 300、1 400 °C 和 1 500 °C 条件下烧后的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of raw materials treated at 1 300, 1 400 °C and 1 500 °C

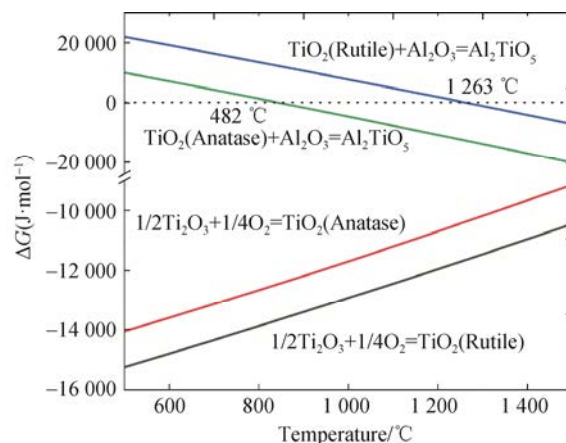


图 4 可能发生反应的 Gibbs 自由能计算

Fig. 4 Gibbs free energy (ΔG) vs. temperature diagram of reactions

2.2 形貌变化分析

图 5 和图 6 分别为片状原料在 1 300 °C 和 1 500 °C 烧后的表面的形貌。表 2 为图 5 和图 6 中各点的 EDS 能谱。由图 5a 可见, 点 A 对应的白色粒状形貌的颗粒的主要成分为 Ti 和 O, 有微量的 Al 元素。由图 5c 可见, 方形片状区域中由 Ti、Al、O 元素构成, 而点 C 对应的区域中主要由 Al 和 O 构成。结合衍射结果, 点 A、点 B 和点 C 对应的 3 种形貌分别为 TiO₂、Al₂TiO₅、Al₂O₃。由图 6c 可见, 点 D 对应的短柱状形貌的物质为 Al₂TiO₅, 点 E 对应的物质为 Al₂O₃。金红石 TiO₂ 结构中^[18], 钛离子填充了可利用的八面体的位置数的一半, 填充了的钛离子的氧离子会紧密堆积使得近似密堆的晶格发生畸变。由图 5 还可知, Ti₂O₃ 在 Al₂O₃-Ti₂O₃ 原料中原位置上氧化生成了粒状或短柱状的 TiO₂。Al₂O₃ 为刚玉结构, 氧离子形成六角密堆, 而铝离子填充 2/3 的八面体空隙^[19]。在这 2 个结构中 Al³⁺ 和 Ti⁴⁺ 的配位数都是 6。钛酸铝是由 [AlO₆] 和 [TiO₆] 共边的八面体在 a、b 方向扭曲形成双链, 在 c 方向上, 以 3 个共顶八面体形成单链的结构单元, 在空间上延续交叉, 形成空间网状结构^[20]。由于 Ti₂O₃ 的理论密度略高于 TiO₂, 在相变的过程中会有一定的体积膨胀, 促进与刚玉的接触, Al₂TiO₅ 颗粒是由 Al₂O₃ 和 TiO₂ 在 Al₂O₃ 晶粒连接处的反应形成的, 钛酸铝由于 c 方向的晶格参数(3.59)远低于 a 方向(9.44)和 b(9.65)方向, 在 1 300 °C 条件下, 形成了方形片状的形貌。随着温度的升高, 刚玉与钛酸铝进一步反应, 在片状的基础上生成了柱状的钛酸铝。

由图 5 和图 6 还可以看出, 1 300 °C 条件下体系中的钛化合物以 TiO₂ 为主, 有部分片状的钛酸铝形

成, 在 1 500 ℃ 生成了典型的柱状钛酸铝。2 种温度下形成的钛酸铝表面都有明显的微裂纹形成。钛酸

铝和 TiO_2 都在原料中的 Ti_2O_3 位置上, 形成后与刚玉呈 2 相分离的状态。

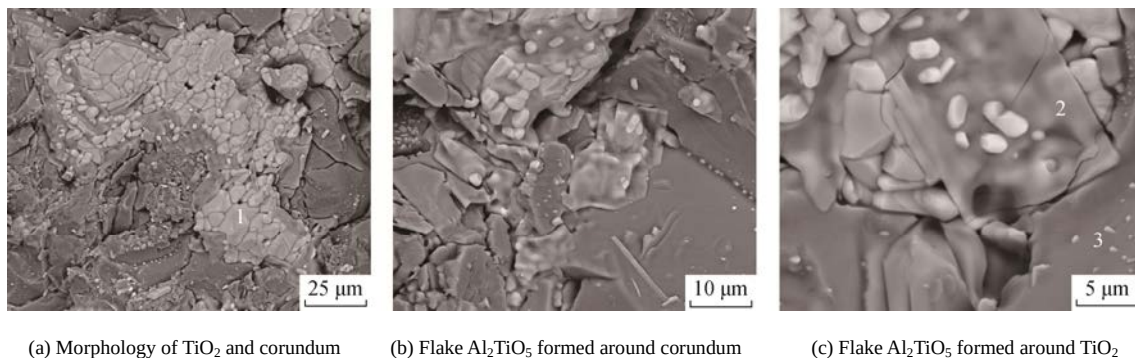


图 5 1 300 ℃ 烧后 SEM 照片

Fig 5 SEM images of the sample treated at 1 300 °C

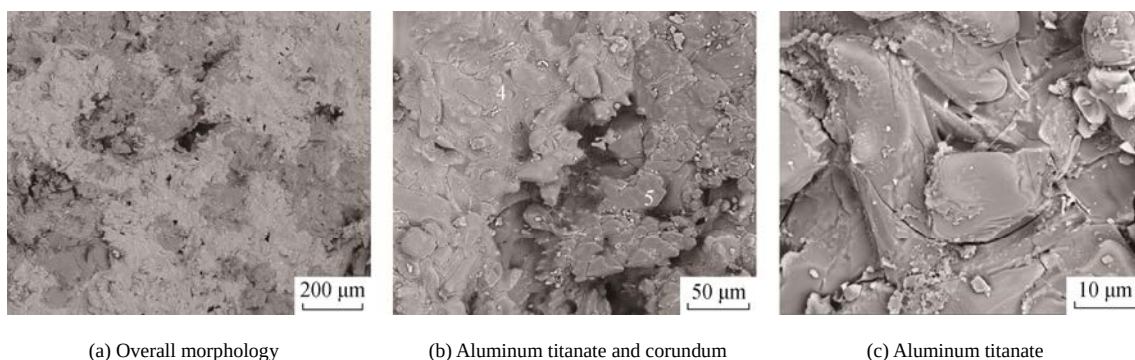


图 6 1 500 ℃ 烧后 SEM 照片

Fig. 6 SEM images of the sample treated at 1 500 °C

表 2 图 5 和图 6 中各点的 EDS 结果

Table 2 EDS results of different points in Fig. s (5) and (6)

Points	Al	Ti	O
A	1.8	35.8	62.4
B	26.7	21.2	52.2
C	37.6	0.9	61.5
D	29.6	24.2	46.3
E	53.9		46.1

x—Mole fraction.

3 结论

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Ti}_2\text{O}_3$ 新型原料在氧化气氛下会向 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ 或 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{TiO}_5$ 系复合材料转变。体系中的 Ti_2O_3 在 700 ℃ 左右开始发生氧化反应, 800 ℃ 可以实现完全氧化。 Ti_2O_3 直接氧化生成金红石结构的 TiO_2 , TiO_2 与 Al_2O_3 的反应在 1 200 ℃ 开始, 在 1 500 ℃ 可以实现完全反应, 形成的钛酸铝晶粒间带有微裂纹。

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Ti}_2\text{O}_3$ 原料是冶炼钛铁的副产品, 将该原

料引入到耐火材料中, 能以一种兼具经济和环保的工艺制备钛酸铝结合产品, 对钛酸铝在耐火材料中的推广应用具有重大意义。

参考文献:

- [1] ZHENG Qingyao, LI Yong, MA Chenhong, et al. A novel dense $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Ti}_2\text{O}_3$ slag synthesized while ferro-titanium alloy making[J]. J Asian Ceram Soc, 2022, 10(1): 150–157.
- [2] 王立锋, 赵惠忠, 冯立, 等. SiO_2 微粉加入量对钛铝酸钙烧结性能的影响[J]. 耐火材料, 2016, 50(3): 195–198.
WANG Lifeng, ZHAO Huizhong, FENG Li, et al. Refractories (in Chinese), 2016, 50(3): 195–198.
- [3] 欧阳军华, 张兰芹, 邱文冬, 等. 钛铝酸钙加入量对高铝浇注料性能的影响[J]. 耐火材料, 2019, 53(6): 472–474.
OUYANG Junhua, ZHANG Lanxin, QIU Wendong, et al. Refractories (in Chinese), 2019, 53(6): 472–474.
- [4] SPENCER Joseph A, MOCK Alyssa L, JACOBS Alan G, et al. A review of band structure and material properties of transparent conducting and semiconducting oxides: Ga_2O_3 , Al_2O_3 , In_2O_3 , ZnO , SnO_2 , CdO , NiO , CuO , and Sc_2O_3 [J]. Appl Phys Rev, 2022, 9(1): 011315.
- [5] XUAN Lingling, PISCH Alexander, DUFFAR Thierry. Thermodynamic Calculations of Ti Ion Concentrations and Segregation Coefficients

- during Ti: Sapphire Crystal Growth[J]. Cryst Growth Des, 2022, 22(4): 2407–2416.
- [6] JIAO Kexin, ZHANG Jianliang, LIU Zhengjian, et al. Formation mechanism of the protective layer in a blast furnace hearth[J]. Int J Min Met Mater, 2015, 22(10): 1017–1024.
- [7] 韦勤方, 张建良, 毛瑞, 等. 高炉炼铁条件下微钛熔渣中 Ti 还原行为[J]. 钢铁钒钛, 2013, 34(4): 41–46.
- WEI Mengfang, ZHANG Jianliang, MAO Rui, et al. Iron Steel Vanad Titan (in Chinese), 2013, 34(4): 41–46.
- [8] 车玉满, 王宝海, 谢明辉, 等. 高炉炉缸侵蚀特征及产生原因[J]. 炼铁, 2012(4): 26–29.
- CHE Manyu, WANG Baohai, XIE Minghui, et al. Ironmaking, 2012(4): 26–29.
- [9] KIM Jiwoong, KANG Shinho. Stable phase domains of the TiO₂-Ti₃O₅-Ti₂O₃-TiO-Ti (CxOy)-TiC system examined experimentally and via first principles calculations[J]. J Mater Chem A, 2014, 2(8): 2641–2647.
- [10] KWON Hanjung, KANG Shinho. Stability domains of TiO₂-Ti₃O₅-Ti₂O₃-TiC/Ti (CN) systems during reduction process[J]. J Am Ceram Soc, 2009, 92(1): 272–275.
- [11] WANG Fang, SHI Ruyue, LEI Yimin, et al. Formation mechanisms of interfaces between different Ti_nO_{2n-1} phases prepared by carbothermal reduction reaction[J]. CrystEngComm, 2019, 21(3): 524–534.
- [12] ZHENG Q, LI Y, Ma C et al. Formation mechanism of the TiN containing coating on the Al₂O₃-Ti₂O₃ composite at 1 400 °C nitrogen-blowing[J]. Ceram interl. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.12.189>
- [13] 高振昕. Al₂O₃-TiO₂ 系相关系与钛酸铝共析分解[J]. 耐火材料, 2015, 49(3): 226–231.
- GAO Zhenxin. Refractories 2015, 49(3): 226–231.
- [14] 徐刚, 何万波, 张影, 等. 添加钾长石对镁掺杂钛酸铝陶瓷烧结及热膨胀行为和抗弯强度的影响[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(2): 273–277.
- XU Gang, HE Wanbo, ZHANG Ying, et al. J Chin Ceram Soc (in Chinese), 2011, 39(2): 273–277.
- [15] PARK Sangyeup, JUNG Sugwoo, CHUNG Yungbin. The effect of starting powder on the microstructure development of alumina-aluminum titanate composites[J]. Ceram Int, 2003, 29(6): 707–712.
- [16] 董秀珍, 王秀文, 王瑞生, 等. 钛酸铝材料性能及合成工艺[J]. 硅酸盐通报, 2007, 26(5): 962–968.
- DONG Xiuzhen, WANG Xiuwen, WANG Ruisheng, et al. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2007, 26(5): 962–968.
- [17] DAS Karabi, CHOUDHURY Pritha, DAS Siddhartha. The Al-O-Ti (aluminum oxygen titanium) system[J]. J Phase Equilib Diffus, 2002, 23(6): 525.
- [18] RUBIO Ponce A, CONDE Gallardo A, OLGUIN D. First-principles study of anatase and rutile TiO₂ doped with Eu ions: A comparison of GGA and LDA+U calculations[J]. Phys Rev B, 2008, 78(3): 35107.
- [19] LIU R S, SHI W C, CHENG Y C, et al. Crystal structures and peculiar magnetic properties of α - and γ -Al₂O₃ powders[J]. Modern Phys Lett B, 1997, 11(26/27): 1169–1174.
- [20] SKALA R D, LI D, LOW I M. Diffraction, structure and phase stability studies on aluminium titanate[J]. J Eur Ceram Soc, 2009, 29(1): 67–75.