

doi: 10.3969/j.issn.2095-1744.2022.01.07

# 采用 Ho 直接脱除钛废料中的固溶氧

朱立国<sup>1,2,3</sup>, 孔令鑫<sup>1,2,3,4</sup>, 徐俊杰<sup>1,2,3</sup>, 徐宝强<sup>1,2,3,4</sup>, 游彦军<sup>1,2,3</sup>,  
杨斌<sup>1,2,3,4</sup>, 李一夫<sup>1,2,3,4</sup>

1. 昆明理工大学 真空冶金国家工程实验室, 昆明 650093;
2. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 昆明 650093;
3. 云南省有色金属真空冶金重点实验室, 昆明 650093;
4. 省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 昆明 650093)

**摘要:**随着科技的发展,钛及钛合金应用日益广泛,钛废料也与日俱增,如何脱除钛废料中固溶氧是目前钛行业亟待解决的问题。针对现有钛废料脱氧方法存在效率低、流程长、金属/熔盐分离困难等问题,提出一种以 Ho 作脱氧剂,在 Ho/Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Ho/HoOCl/HoCl<sub>3</sub> 平衡下直接脱除钛废料中固溶氧的新方法。热力学计算结果表明:在 1 200 K 下, Ho/Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Ho/HoOCl/HoCl<sub>3</sub> 平衡的脱氧极限分别为 280 g/t 和 12 g/t。实验结果表明:在 1 200 K 下, Ho/Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 平衡脱氧极限为 420 g/t,随着 Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的降低,脱氧极限降低;相同温度下, Ho/HoOCl/HoCl<sub>3</sub> 平衡的脱氧极限为 180 g/t,远低于 Ho/Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 平衡的脱氧极限,并且随着 HoOCl 含量的降低,脱氧极限降低,表明 HoOCl 的生成可有效促进金属 Ho 深度脱氧,以 Ho 作脱氧剂,借助 HoOCl 的生成可有效脱除钛废料中的固溶氧。

**关键词:**钛废料;脱氧;稀土金属;HoCl<sub>3</sub>熔盐;热力学计算

**中图分类号:**TF823 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-1744(2022)01-0042-09

## Directly Removes Solid Dissolved Oxygen from Titanium Waste by Ho

ZHU Ligu<sup>1,2,3</sup>, KONG Lingxin<sup>1,2,3,4</sup>, XU Junjie<sup>1,2,3</sup>, XU Baoqiang<sup>1,2,3,4</sup>, YOU Yanjun<sup>1,2,3</sup>,  
YANG Bin<sup>1,2,3,4</sup>, LI Yifu<sup>1,2,3,4</sup>

1. National Engineering Laboratory for Vacuum Metallurgy, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
2. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
3. Key Laboratory of Vacuum Metallurgy for Non-ferrous Metal of Yunnan Province, Kunming 650093, China;
4. National Key Laboratory for Clean Application of Complex Non-ferrous Metal Resources, Kunming 650093, China)

**Abstract:** With the development of science and technology, the application of titanium and titanium alloys is becoming more and more extensive, and titanium scrap is also increasing. How to remove the solid dissolved oxygen

**收稿日期:**2021-03-03

**基金项目:**国家自然科学基金资助项目(21968013);2017年孔令鑫高层次人才平台建设项目(KKKP201752023);杨斌科技领军人才培养经费资助(110014078334)

**Fund:** Supported by the National Natural Science Foundation of China(21968013);2017 Kong Lingxin High-level Talent Platform Construction Project(KKKP201752023);Yang Bin Technology Leading Talent Training Fund(110014078334)

**作者简介:**朱立国(1998—),男,硕士研究生,研究方向为有色金属真空冶金。E-mail:707326596@qq.com

**通信作者:**孔令鑫(1988—),男,博士,副教授,研究方向为有色金属真空冶金。E-mail:kkmust@126.com

**引用格式:**朱立国,孔令鑫,徐俊杰,等. HoCl<sub>3</sub>熔盐介质中 Ho 直接脱除钛废料中固溶氧[J]. 有色金属工程,2022,12(1):42-50.

ZHU Ligu, KONG Lingxin, XU Junjie, et al. Directly Removes Solid Dissolved Oxygen from Titanium Waste by Ho[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2022, 12(1): 42-50

in the titanium scrap is an urgent problem to be solved in the titanium industry. The existing deoxidation method has disadvantage both including low efficiency, and difficulty in separation of molten salt from metal etc. This paper proposes a new method to directly remove solid solution oxygen from the titanium scrap by using Ho as a deoxidizer under the equilibrium of Ho/Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ho/HoOCl/HoCl<sub>3</sub>. The thermodynamic calculation results show that the deoxidation limit of Ho/Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ho/HoOCl/HoCl<sub>3</sub> equilibrium is 280 g/t and 12 g/t at 1 200 K. The experimental results show that the deoxidation limit under the equilibrium of Ho/Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is 420 g/t at 1 200 K. As the content of Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> decreases, the deoxidation limit decreases; at the same temperature, the deoxidation limit under the equilibrium of Ho/HoOCl/HoCl<sub>3</sub> is 180 g/t, much lower than the deoxidation limit of the Ho/Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> equilibrium. The decrease of HoOCl content reduces the deoxidation limit, indicating that the formation of HoOCl effectively promotes the deep deoxidation by Ho metal. Theoretical and experimental results prove that the addition of Ho as a deoxidizer can effectively remove the solid dissolved oxygen in the titanium scrap with the help of the generation of HoOCl.

**Key words:** titanium scrap; deoxidation; rare earth metals; HoCl<sub>3</sub> molten salt; thermodynamic calculation

钛及钛合金具有质轻、比强度高、耐腐蚀、耐高温等优异的性能,在航空航天领域应用广泛<sup>[1]</sup>。我国是全球钛生产第一大国,2020 年海绵钛产量为 11.10 万 t,约占世界总产量的 53%<sup>[2]</sup>。目前,克劳尔法是生产钛的主要方法,能制备氧含量约 500 g/t 的金属钛,但存在能耗高、工艺流程长、生产成本低等问题<sup>[3-4]</sup>。因此,钛及钛合金目前的应用仍局限于化工、生物医药、航空航天等领域<sup>[5]</sup>。氧是金属钛中的有害杂质元素且钛与氧的亲合力较强<sup>[6-7]</sup>。钛在熔炼、铸造及加工过程中,氧会溶解在钛中,使其氧含量升高。金属钛在加工过程中会产生 60%~90%的切削废料<sup>[8]</sup>,材料利用率低。例如,100 t 钛合金锭仅能加工出一架波音 787 飞机所需的 12 t 钛合金。目前,与海绵钛一起直接回炉重熔,是钛废料回收最经济、最有效的方法。然而,重熔过程无法脱除钛中的固溶氧,且会导致钛中的氧含量升高(钛产品及钛废料中的氧含量(2 000~4 000 g/t)远高于海绵钛(300~2 000 g/t))。因此开发一种经济、高效、环保的钛废料直接脱氧新方法具有重要意义。

目前,国内外学者对钛废料的脱氧开展了大量的研究工作,也提出了多种直接脱氧方法<sup>[9-11]</sup>。由于金属 Ca 与 O 具有很强的亲合力,且价格低廉,因此许多学者通常采用 Ca/CaO 平衡脱氧<sup>[12-16]</sup>。当体系中的 CaO 活度较高( $a_{CaO}=1$ )时,Ca/CaO 平衡的脱氧极限为 300~600 g/t<sup>[17-18]</sup>。由于 CaO 在 CaCl<sub>2</sub> 熔盐中的溶解度高(1 273 K 下的质量分数为 21%)<sup>[19]</sup>,能有效降低 CaO 的活度,当采用 CaCl<sub>2</sub> 为熔盐时,Ca/CaO 平衡的脱氧极限低至 200 g/t<sup>[20-23]</sup>。若采用熔盐电化学脱氧,由于 O<sup>2-</sup> 在阳极生成 CO<sub>x</sub> (CO 或 CO<sub>2</sub>) 而被排出体系,因此通过电化学脱氧可获得氧

含量为 40 g/t 或更低的钛<sup>[24-26]</sup>。采用钙脱氧是一种有效的方法,但脱氧后金属钛表面附着的 CaCl<sub>2</sub> 很难通过真空蒸馏去除,采用酸浸的方法虽然可以去除附着的 CaCl<sub>2</sub>,但钛中的氧含量会随之升高,且产生大量废水。

OKABE 等<sup>[27]</sup>对稀土金属脱氧进行了热力学分析。结果表明一些稀土金属具有较强的脱氧能力,尤其是稀土氯化物(REOCl)形成后脱氧效果更好。例如,在 1 200 K 时,Y/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Nd/Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 平衡的脱氧极限分别为 140 g/t 和 2 500 g/t, Y/YOCl/YCl<sub>3</sub> 和 Nd/NdOCl/NdCl<sub>3</sub> 平衡的脱氧极限分别为 0.84 g/t 和 85 g/t。与 Ca 和稀土金属(La、Y 和 Ho)相比,金属 Mg 的脱氧能力低。但金属 Mg 价格低廉,具备较大的成本优势,且金属 Mg 及 MgCl<sub>2</sub> 的饱和蒸气压较大,脱氧后钛表面残留的金属和熔盐易通过真空蒸馏脱除。ZHENG 等<sup>[28]</sup>在 1 300 K 下开展了热力学计算和实验研究,结果表明在 MgCl<sub>2</sub>-YCl<sub>3</sub> 熔盐中,借助 YOCl 的生成,MgO 副产物通过化学移除,促进了镁深度脱氧,钛中氧含量可降低至 1 000 g/t 以下,远低于 Mg/MgO 平衡条件下的氧含量。AKIHIRO 等<sup>[29]</sup>在 YCl<sub>3</sub> 熔盐中用稀土金属 Y 作脱氧剂,借助氯氧化钇(YOCl)的生成,有效降低了 O<sup>2-</sup> 的活度( $a_{O^{2-}}$ )。实验结果证明,在 Y/YOCl/YCl<sub>3</sub> 平衡的条件下,钛中的氧含量可降低至 100 g/t。

金属(Ho)是一种重稀土金属,其物理化学性质与 Y 相似。通过热力学计算可知,金属 Ho 也具有很强的脱氧能力。例如,在 1 200 K 和 1 300 K 时, Ho/Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 平衡的脱氧极限分别为 280 g/t 和 380 g/t, Ho/HoOCl/HoCl<sub>3</sub> 平衡的脱氧极限分别为

12 g/t 和 24 g/t。本课题组开展了 1 300 K 下, Ho/Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Ho/HoOCl/HoCl<sub>3</sub> 平衡的脱氧极限。结果表明, Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 HoOCl 的生成可有效脱除钛废料中的固溶氧<sup>[30]</sup>。由热力学计算可知, 1 200 K 比 1 300 K 的脱氧效果更好, 因此, 本课题组开展了 1 200 K 的脱氧实验研究。图 1 (a) 和 1 (b) 为 Ho/Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Ho/HoOCl/HoCl<sub>3</sub> 平衡的脱氧新方法。本研究以热力学为基础, 以 Ho 作脱氧剂, 研究 Ho/Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Ho/HoOCl/HoCl<sub>3</sub> 平衡下的脱氧极限。研究结果可为钛废料的脱氧提供一种新的方法, 也可为稀土金属钬(Ho)的应用开辟一条新的途径。

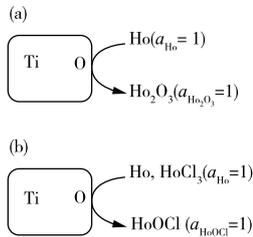


图 1 脱氧新方法

Fig. 1 New deoxidation methods

## 1 热力学分析

表 1 列出了 M—O—Cl (M = Mg, Ca, Ho, K, Na) 体系中化合物的标准生成吉布斯自由能 ( $\Delta G_{f,i}^{\ominus}$ )<sup>[6,11,17,31]</sup> 以及氧溶解在  $\beta$ -Ti 中的标准反应吉布斯自由能<sup>[31]</sup>。

表 1 1 200 K 下相关化合物以及氧在  $\beta$ -Ti 中溶解的标准生成吉布斯自由能

Table 1 The standard formation Gibbs free energy of related compounds and oxygen dissolved in  $\beta$ -Ti at 1 200 K

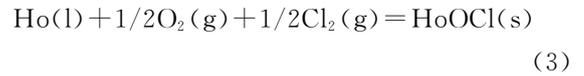
Compounds	Standard Gibbs energy of formation, $\Delta G_{f,i}^{\ominus}/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	Ref.
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	-1 537 100	[6]
HoCl <sub>3</sub> (l)	-720 900	[6]
HoOCl (s)	-784 500	[11]
NaCl (l)	-300 100	[6]
Na <sub>2</sub> O (s)	-245 400	[6]
KCl (l)	-315 400	[6]
K <sub>2</sub> O (l)	-178 500	[6]
CaCl <sub>2</sub> (l)	-616 900	[6]
CaO (s)	-509 700	[6]
MgCl <sub>2</sub> (l)	-459 900	[6]
MgO (s)	-469 600	[6]
MgO (l)	-427 000	[32]
O (1%, In $\beta$ -Ti) <sup>1)</sup>	-476 800	[17]

Note "1)":  $1/2 \text{O}_2(\text{g}) = [\text{O}]$  in Ti (1%), Henry's law, the mass fraction is 1% solution standard state

每种化合物的标准生成吉布斯自由能 ( $\Delta G_{f,i}^{\ominus}$ ) 与活度 ( $a_i$ ) 之间的关系 (以 Ho 为例) 见式 (1)~(6)。



$$\Delta G_{f,\text{Ho}_2\text{O}_3}^{\ominus} = -2.303RT \log \frac{a_{\text{Ho}_2\text{O}_3}}{a_{\text{Ho}}^2 \cdot P^{3/2\text{O}_2}} \quad (2)$$



$$\Delta G_{f,\text{HoOCl}}^{\ominus} = -2.303RT \log \frac{a_{\text{HoOCl}}}{a_{\text{Ho}} \cdot P^{1/2\text{O}_2} P^{1/2\text{Cl}_2}} \quad (4)$$

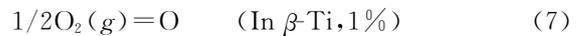


$$\Delta G_{f,\text{HoCl}_3}^{\ominus} = -2.303RT \log \frac{a_{\text{HoCl}_3}}{a_{\text{Ho}} \cdot P_{\text{Cl}_2}^{3/2}} \quad (6)$$

式中, R 为气体常数, 8.314 J/(K · mol); T 为绝对温度, K。

采用表 1 中的标准生成吉布斯自由能, 结合式 (1)~(6), 可计算得到 1 200 K 下, Ho/Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ho/HoCl<sub>3</sub> 及 Ho/HoOCl/HoCl<sub>3</sub> 平衡条件下的氧分压 ( $P_{\text{O}_2}$ ) 或氯分压 ( $P_{\text{Cl}_2}$ ) ( $a_{\text{Ho}_2\text{O}_3} = 1, a_{\text{HoOCl}} = 1, a_{\text{HoCl}_3} = 1, a_{\text{Ho}} = 1$ )。

溶解在  $\beta$ -Ti 中的氧含量与  $P_{\text{O}_2}$  的关系可通过式 (7) 表示。



$$\Delta G_{f,\text{Ti}}^{\ominus} = -2.303RT \log \frac{f_{\text{O}} \cdot [\text{O}]_{\text{Ti}}}{P_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad (8)$$

$$\Delta G_{f,\text{Ti}}^{\ominus} = -583000 + 88.5T (\text{J}) [1 173 \sim 1 373 \text{ K}] \quad (9)$$

式 (9) 中,  $\Delta G_{f,\text{Ti}}^{\ominus}$  是氧溶解在  $\beta$ -Ti 中的标准反应吉布斯自由能 (以溶解 1% O 为标准态);  $[\text{O}]_{\text{Ti}}$  是 Ti 中的 O 含量;  $f_{\text{O}}$  为亨利活度系数; 溶解在  $\beta$ -Ti 中的氧服从亨利定律,  $f_{\text{O}} = 1$ ; R 为气体常数, 8.314 J/(K · mol); T 为绝对温度, K。

利用表 1 中所列的热力学数据<sup>[6,18,32]</sup>, 结合式 (1)~(9), 计算并绘制了 M-Cl-O 体系在 1 200 K 下的  $\lg P_{\text{O}_2} - \lg P_{\text{Cl}_2}$  图, 如图 2 所示。

图 2 中, A 点为 Ho/HoCl<sub>3</sub> 平衡和 HoOCl/HoCl<sub>3</sub> 平衡的交点, 即 Ho/HoOCl/HoCl<sub>3</sub> 平衡点。从图 2 可以看出, A 点低于 Mg/MgO 和 Ho/Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 平衡线, 说明在 Ho/HoOCl/HoCl<sub>3</sub> 平衡下的脱氧极限比 Mg/MgO 和 Ho/Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 平衡下的脱氧极限更低, 脱氧效果更好。

利用式 (1) 和式 (7) 可得到式 (10)。



$$\Delta G_{\text{deox, Ho/Ho}_2\text{O}_3}^{\ominus} = 1/3\Delta G_{f,\text{Ho}_2\text{O}_3}^{\ominus} - \Delta G_{1,\text{Ti}}^{\ominus} \quad (11)$$

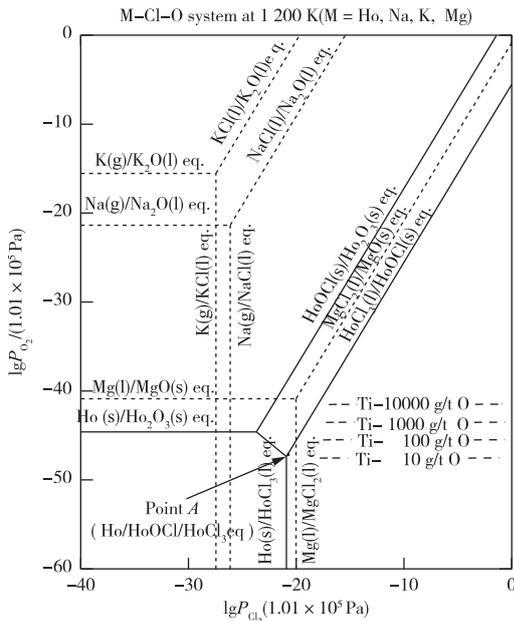


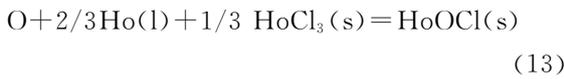
图 2 1 200 K 下 M-Cl-O 系优势区图

Fig. 2 The dominant area diagram of M-Cl-O system at 1 200 K

$$[O]_{Ti,(10)} = \frac{a^{1/3 Ho_2O_3}}{a^{2/3 Ho}} \cdot 10 \frac{\Delta G_{deox, Ho/Ho_2O_3}^\ominus}{2.303RT} \quad (12)$$

Ho/Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>平衡体系的脱氧极限可通过式(11)和式(12)计算得出。

利用式(3)和式(7)可得到式(13)。



$$\Delta G_{deox, Ho/HoOCl/HoCl_3}^\ominus = \Delta G_{f, HoOCl}^\ominus - 1/3 \Delta G_{f, HoCl_3}^\ominus - \Delta G_{f, Ti}^\ominus \quad (14)$$

$$[O]_{Ti,(13)} = \frac{a_{HoOCl}}{a_{Ho}^{2/3} \cdot a_{HoCl_3}^{1/3}} \cdot 10 \frac{\Delta G_{deox, Ho/HoOCl/HoCl_3}^\ominus}{2.303RT} \quad (15)$$

Ho/HoOCl/HoCl<sub>3</sub>平衡体系的脱氧极限可通过式(14)和式(15)计算得出。

利用公式(11)和(12)、(14)和(15)计算并绘制了 Ho/Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 Ho/HoOCl/HoCl<sub>3</sub>平衡下 β-Ti 中氧含量随温度变化关系图以及不同 a<sub>Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>和 a<sub>HoOCl</sub>下 β-Ti 中氧含量关系图(见图 3)<sup>[30]</sup>。

图 3 表明, Ho/HoOCl/HoCl<sub>3</sub>平衡线远低于 Ca/CaO 平衡线,在 1 200 K、Ho/HoOCl/HoCl<sub>3</sub>平衡时,钛中的氧含量可降至 12 g/t;1 200 K、Ho/Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

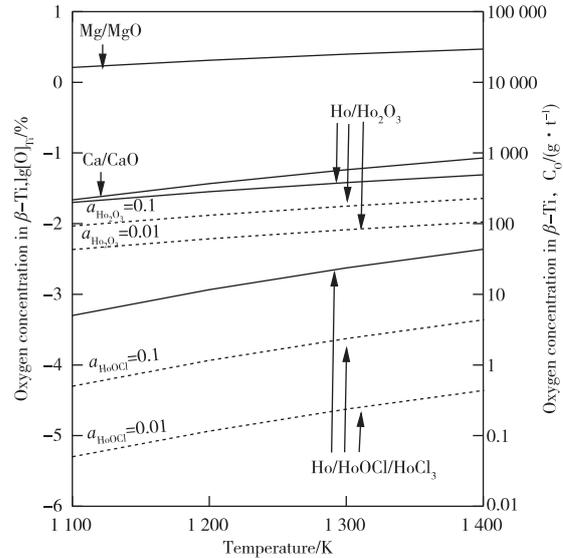


图 3 Ho/Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 Ho/HoOCl/HoCl<sub>3</sub>平衡下 β-Ti 中氧含量随 T、a<sub>Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>和 a<sub>HoOCl</sub>改变的关系图

Fig. 3 The relationship diagram of the O concentration in β-Ti with the change of T, a<sub>Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> and a<sub>HoOCl</sub> under the equilibrium of Ho/Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ho/HoOCl/HoCl<sub>3</sub>

平衡时,钛中的氧含量(280 g/t)也低于 Ca/CaO 平衡下的氧含量(370 g/t)。当使用相同的脱氧剂时,温度越低,脱氧极限越低,脱氧效果越好。例如在 Ho/HoOCl/HoCl<sub>3</sub>平衡条件下(a<sub>HoOCl</sub> = 1), 1 200 K时的脱氧极限为 12 g/t,而 1 400 K的脱氧极限则增加至 43 g/t。此外,由图 3 可知,同一温度下,采用 Ho 作为脱氧剂,钛中的氧含量随 a<sub>Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>或 a<sub>HoOCl</sub>的增加而升高,例如,在 1 200 K、Ho/Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>平衡下, a<sub>Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> = 0.01、0.1、1 对应的脱氧极限分别为 60、130、280 g/t; Ho/HoOCl/HoCl<sub>3</sub>平衡下, a<sub>HoOCl</sub> = 0.01、0.1、1 对应的脱氧极限分别为 0.12、1.2、12 g/t。基于上述热力学结果分析得出,以稀土金属 Ho 作脱氧剂,在 Ho/Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 Ho/HoOCl/HoCl<sub>3</sub>平衡下直接脱除钛废料中固溶氧的方法是可行的。

## 2 实验

### 2.1 实验原料

实验用钛线的直径分别为 1.0 mm 和 2.0 mm,氧含量分别为 720 g/t 和 1 100 g/t。每根钛线的质量约为 0.1 g,具体见表 2。

表 2 实验原料的基本信息

Table 2 Basic information of experimental raw materials

Materials	Form	Purity/Grade	Supplier
Ti foil	0.1 mm in thickness	Pure titanium <sup>2)</sup>	Baoji Chenhui Metal Material Co., Ltd.
Ti-1.0U	Wire with 1.0 mm in diameter	~ 720 g/t O	Baoji Chenhui Metal Material Co., Ltd.
Ti-2L	Wire with 2.0 mm in diameter	~ 1 100 g/t O	Baoji Chenhui Metal Material Co., Ltd.
Ti sponge	Spongy	≥ 97.0%	Pangang Titanium Industry Co., Ltd.
Ho	Lumpy	≥ 99%	Hunan Nuggets Rare Earth Technology Co., Ltd.
Anhydrous HoCl <sub>3</sub>	powder	99.9%	Aladdin reagent
Anhydrous KCl	powder	≥ 99%	Aladdin reagent
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	powder	≥ 99.9%	Aladdin reagent
HoOCl	powder		Laboratory synthesis
Stainless steel crucible		SUS 316, Ni:10%~14% Cr:16%~18% Mo:2%~3% Fe:Margin	Kunming Iron and Steel Co., Ltd.

Note "2)": Commercial grade pure titanium (~ 99.5%)

## 2.2 实验步骤

将直径为 1.0 mm 的钛线切成 10 mm 长度并弯曲成 U 型, 记为 Ti-1.0 U; 将直径为 2.0 mm 的钛线切成 10 mm 长度的圆柱, 记为 Ti-2.0 L。表 3 和表 4 列出了钛坩埚(直径为 25 mm, 高为 90 mm, 厚度为 1 mm)中样品的起始量。图 4 为脱氧实验的装置示意图。

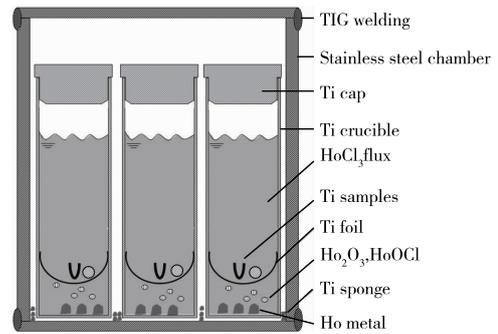


图 4 实验装置示意图

Fig. 4 Schematic of experimental apparatus

表 3 1 200 K 下 Ho/Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 平衡实验钛坩埚中原料起始量Table 3 The initial amount of raw materials in the titanium crucible in the Ho/Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> equilibrium experiment at 1 200 K

Exp. No.	$a_{Ho}$	Ho/g	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /g	KCl/g	Calculated deoxidation limit/(g · t <sup>-1</sup> ) <sup>4)</sup>
1	1	6.60		28.3	280
2	1	6.60		28.3	280
3	1	6.60	3.40	26.9	280
4	1	6.60	6.80	26.9	280
5	1	18.10	17.0		280

Note "3)": Approximately 2.5 g of titanium sample is placed in the titanium crucible, the same is next; Note "4)":  $a_{Ho}=1$ ,  $a_{Ho_2O_3}=1$ , the same is next

表 4 1 200 K 下 Ho/HoOCl/HoCl<sub>3</sub> 平衡实验钛坩埚中原料起始量Table 4 The initial amount of raw materials in the titanium crucible in the Ho/HoOCl/HoCl<sub>3</sub> equilibrium experiment at 1 200 K

Exp. No.	$a_{Ho}$	Ho/g	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /g	KCl/g	Calculated deoxidation limit/(g · t <sup>-1</sup> )
1	1	9.56	22.2		12
2	1	9.56	23.1	3.25	12
3	1	9.56	23.1	3.25	12
4	1	9.56	20.3	6.92	12
5	1	9.56	20.3	6.92	12

首先在钛坩埚中放置金属 Ho, 根据需要, 将 Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 HoOCl 粉末添加到钛坩埚中, 然后将厚度为 0.1 mm 的钛箔放在金属上方(避免金属与钛样

品之间的接触), 并将钛样品放在钛箔上, 接着将 KCl(吸收空气中的水分)或 HoCl<sub>3</sub> 粉末加入钛坩埚中。从图 2 可看出, 在 KCl 熔盐中, Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可稳定存

在,即能达到  $\text{Ho}/\text{Ho}_2\text{O}_3$  平衡。因此对于  $\text{Ho}/\text{Ho}_2\text{O}_3$  平衡实验,采用  $\text{KCl}$  作为熔盐。在不锈钢坩埚中加入约 40 g 的海绵钛(吸收水分及残留氧气),最后将钛坩埚放入不锈钢坩埚,并采用氩弧焊将不锈钢坩埚进行密封。

将不锈钢坩埚置于马弗炉中,加热至 1 200 K,并保温 48 h。保温时间是由高温下氧在  $\beta\text{-Ti}$  中的扩散系数决定的,该保温时间足以使脱氧反应达到平衡,后面的实验结果中不同初始氧浓度的钛样品经脱氧处理后,氧浓度基本相同的结果证实了这一点。保温 48 h 后,将不锈钢坩埚取出并在水中淬火,切开不锈钢坩埚盖,取出钛坩埚,将钛坩埚用切割机垂直一分为二,取出钛样品。依次用醋酸溶液、稀盐酸溶液和蒸馏水清洗钛样品,去除其表面附着的熔盐。

### 2.3 分析检测

采用 XRD(X 射线衍射)对  $\text{Ho}/\text{HoOCl}/\text{HoCl}_3$  平衡(实验 4)脱氧后的熔盐进行检测,测定物相组成。采用 LECO(TC-400)测定钛样品中的氧含量。采用  $\text{HF-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}(1:4:10)$  混合液对样品进行化学腐蚀,去除钛样品表面残留的盐类和脱氧产物( $\text{HoOCl}$ ),然后用蒸馏水、酒精和丙酮依次冲洗,最后干燥。测量时,为了顺利提取钛中的氧,用约 1 g 高纯镍(镍坩埚,含  $\text{O}(4\pm 2)\mu\text{g}$ )熔化钛样品。在氧分析中,使用钛标样(含  $\text{O}(930\pm 80)\text{g/t}$ )进行校准。另一个标准钛样品(含  $\text{O}(500\pm 50)\text{g/t}$ )用于交叉检查测量值的准确性。钛样品中氧含量分析的误差是由于校准曲线的不确定度和镍坩埚中总氧含量的波动引起的。用钛标准样品进行校准的分析误差在 9% 以内。镍坩埚中的氧含量波动约为  $2\mu\text{g}$ ,其他误差可忽略不计。

## 3 结果与讨论

图 5 为脱氧后钛坩埚剖面示意图。由图 5 可知,在脱氧过程中,钛样品( $\text{Ti-1.0 U}$  和  $\text{Ti-2.0 L}$ )完全浸入溶盐中,脱氧剂  $\text{Ho}$  在实验结束后仍留在坩埚中。表 5 和表 6 分别列出了在 1 200 K 下  $\text{Ho}/\text{Ho}_2\text{O}_3$  和  $\text{Ho}/\text{HoOCl}/\text{HoCl}_3$  平衡实验条件以及脱氧前后钛样品的氧含量。由表 5 和表 6 可知,钛样品的初始氧含量不同,但每次实验后大多数钛样品达到了相同的氧含量,结果表明保温 48 h 足以使氧在钛中扩散且体系达到平衡状态。

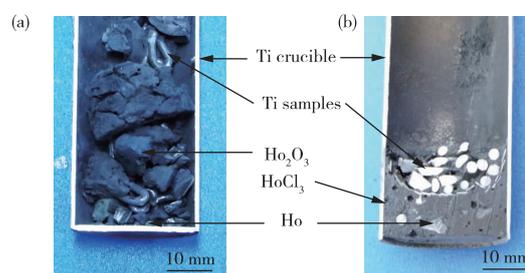


图 5 实验后钛坩埚剖面图:(a)  $\text{Ho}/\text{Ho}_2\text{O}_3$  平衡(实验 5); (b)  $\text{Ho}/\text{HoOCl}/\text{HoCl}_3$  平衡(实验 4)

Fig. 5 Sectional view of titanium crucible after experiment: (a)  $\text{Ho}/\text{Ho}_2\text{O}_3$  equilibrium(Experiment 5); (b)  $\text{Ho}/\text{HoOCl}/\text{HoCl}_3$  equilibrium(Experiment 4)

结合表 3 和表 5 数据可知,在  $\text{Ho}/\text{Ho}_2\text{O}_3$  平衡下,添加  $\text{KCl}$  而不加  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  时,钛样品的氧含量约为 280 ~ 340 g/t,低于海绵钛中的氧含量(约 500 g/t)。添加  $\text{KCl}$  和  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  时,钛样品的氧含量约为 390 ~ 510 g/t。不添加  $\text{KCl}$  而加入  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  时,钛样品的氧含量也降低到约 580 g/t。实验结果表明,使用  $\text{Ho}$  脱氧是有效的。

表 5  $\text{Ho}/\text{Ho}_2\text{O}_3$  平衡实验条件以及实验前后钛试样氧含量

Table 5  $\text{Ho}/\text{Ho}_2\text{O}_3$  equilibrium experimental conditions and oxygen content of titanium samples before and after the experiment

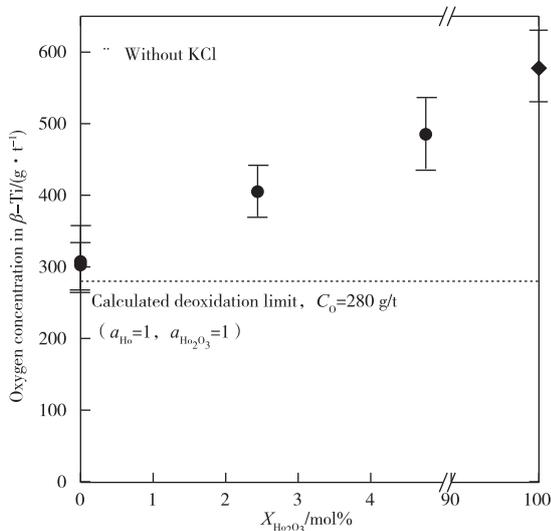
Exp. No.	Experimental conditions	Types of Ti samples	O concentration/( $\text{g} \cdot \text{t}^{-1}$ ) <sup>5)</sup>		Maximum analysis error of O concentration after exp. /%
			Initial <sup>6)</sup>	After exp. <sup>6)</sup>	
1	1 200 K; 48 h	Ti-1.0U	720	310 300	4
		Ti-2.0L	1 100	280 320	4
2	1 200 K; 48 h	Ti-1.0U	720	320 340	5
		Ti-2.0L	1 100	280 290	5
3	1 200 K; 48 h	Ti-1.0U	720	400 410	4
		Ti-2.0L	1 100	390 420	5
4	1 200 K; 48 h	Ti-1.0U	720	460 480	5
		Ti-2.0L	1 100	490 510	5
5	1 200 K; 48 h	Ti-1.0U	720	570 600	5
		Ti-2.0L	1 100	560 580	5

Note "5)": Analysis conditions is standard stainless steel sample of  $\sim 1.0\text{ g}$ ,  $(366\pm 6)\text{g/t O}$ ,  $(23\pm 2)\text{g/t N}$ , the same is next; Note "6)": Average value, the same is next

表 6 Ho/HoOCl/HoCl<sub>3</sub> 平衡实验条件以及实验前后钛试样氧含量Table 6 Ho/HoOCl/HoCl<sub>3</sub> equilibrium experimental conditions and oxygen content of titanium samples before and after the experiment

Exp. No.	Experimental conditions	Types of Ti samples	O concentration/(g · t <sup>-1</sup> ) <sup>5)</sup>		Maximum analysis error of O concentration after exp. /%
			Initial <sup>6)</sup>	After exp. <sup>6)</sup>	
1	1 200 K, 48 h	Ti-1. 0U	720	100 120	7
		Ti-2. 0L	1 100	110 110	7
2	1 200 K, 48 h	Ti-1. 0U	720	140 150	8
		Ti-2. 0L	1 100	170 180	9
3	1 200 K, 48 h	Ti-1. 0U	720	120 140	9
		Ti-2. 0L	1 100	130 160	8
4	1 200 K, 48 h	Ti-1. 0U	720	170 200	7
		Ti-2. 0L	1 100	180 210	6
5	1 200 K, 48 h	Ti-1. 0U	720	190 200	9
		Ti-2. 0L	1 100	210 220	10

结合公式(11)、(12)及实验数据绘制得到图 6。图 6 为 1 200 K、Ho/Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 平衡条件下,钛中氧含量与 Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的摩尔百分数变化的实验结果图( $X_{\text{Ho}_2\text{O}_3} = 100 \times n_{\text{Ho}_2\text{O}_3} / (n_{\text{Ho}_2\text{O}_3} + n_{\text{KCl}})$ )。计算结果与实验数据的偏差在实验数据的误差范围内。图 6 表明,当  $X_{\text{Ho}_2\text{O}_3}$  增加时,钛中的氧含量随之增加,且当  $X_{\text{Ho}_2\text{O}_3} = 100$  时,钛中的氧含量约为 580 g/t,表明使用 Ho 脱氧是有效的。

图 6 Ho/Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 平衡实验后钛中氧含量(实验值)随 Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量变化情况Fig. 6 The oxygen contents(experimental value) in titanium after the Ho/Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> equilibrium experiment changes with the Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content

结合表 4 和表 6 数据可知,在 1 200K、Ho/HoOCl/HoCl<sub>3</sub> 平衡下,添加 HoCl<sub>3</sub> 而不加 HoOCl 时,实验 1 中钛样品的氧含量约为 110 g/t。当添加 HoCl<sub>3</sub> 和 HoOCl 时,实验 2、3、4 和 5 中钛样品的氧含量约为 120~220 g/t。实验结果表明,借助 HoOCl 的生成,Ho/HoOCl/HoCl<sub>3</sub> 平衡条件下的脱

氧效果更好,钛中的氧含量可降至 200 g/t 左右。实验结果表明,该方法能将高氧钛废料转化为低氧钛废料,其中氧(100~300 g/t)的含量远低于海绵钛。

图 7 为在 1 200 K、Ho/HoOCl/HoCl<sub>3</sub> 平衡条件下,钛中氧含量与 HoOCl 的摩尔百分数变化的实验结果图( $X_{\text{HoOCl}} = 100 \times n_{\text{HoOCl}} / (n_{\text{HoCl}_3} + n_{\text{HoOCl}})$ )。图 7 表明,随着  $X_{\text{HoOCl}}$  的增加,Ho/HoOCl/HoOCl<sub>3</sub> 平衡下钛中的氧含量随之增加,但都低于海绵钛中的氧含量(约 500 g/t)。实验结果表明,在 HoCl<sub>3</sub> 熔盐中 Ho 脱除钛中固溶氧是有效的。此外,在 Ho/HoOCl/HoOCl<sub>3</sub> 平衡下实验得到的氧含量(110~200 g/t)远高于计算值(12 g/t),偏差主要是由于 HoOCl 和氧溶解在钛中的标准生成吉布斯自由能值的不准确性造成的。

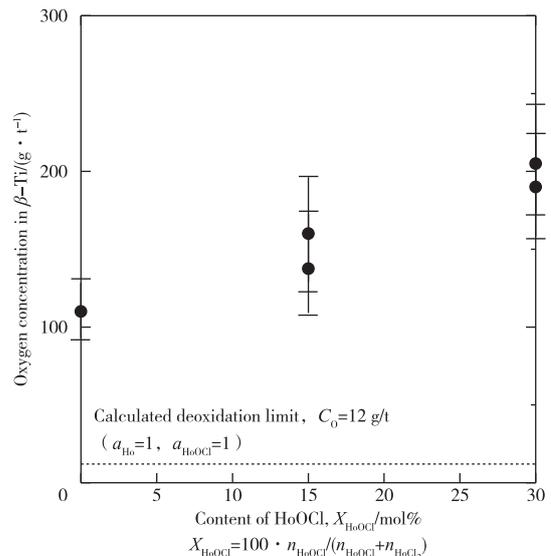
图 7 Ho/HoOCl/HoCl<sub>3</sub> 平衡实验后钛中氧含量(实验值)随 HoOCl 含量变化情况Fig. 7 Change of oxygen contents(experimental value) in titanium with HoOCl content after Ho/HoOCl/HoCl<sub>3</sub> equilibrium experiment

图 8 为 Ho/HoOCl/HoCl<sub>3</sub> 平衡实验 4 脱氧后熔盐的 XRD 图谱,在熔盐中检测到 HoOCl、HoCl<sub>3</sub> 和 HoCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O。HoCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 的存在是因 HoCl<sub>3</sub> 在实验后吸收了空气中的水分。由图 8 结合表 5 和表 6 可知,向熔盐中加入 HoOCl 时,最后可达到 Ho/HoOCl/HoCl<sub>3</sub> 平衡,在该平衡条件下,钛中氧含量远低于 Ho/Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 平衡条件下钛中氧含量。

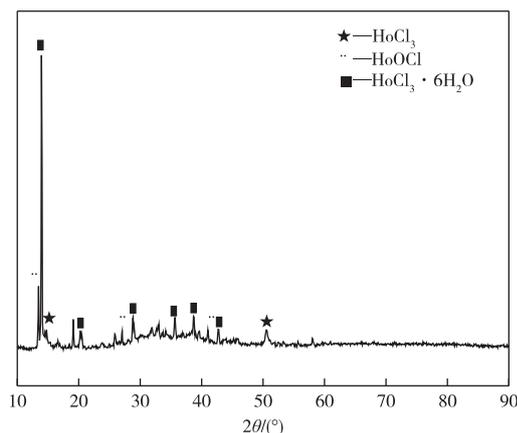


图 8 实验后熔盐的 XRD 图谱

Fig. 8 XRD pattern of molten salt after experiment

由表 3 至表 6 数据可知, Ho 是一种有效的脱氧剂,在 1 200 K、Ho/Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 平衡下,可以将钛中的氧含量降低到 420 g/t 以下;在 1 200 K、Ho/HoCl<sub>3</sub>/HoOCl 平衡下,可以将钛中的氧含量降低到约 180 g/t。这不仅为钛废料的脱氧和低氧钛粉的生产提供了一种新的方法,也为 Ho 的应用开辟了新的途径。

#### 4 脱氧新工艺

基于上述理论和实验研究,提出了一种脱氧新工艺,该工艺不仅可以对钛废料进行脱氧处理,还可用于高氧钛粉的脱氧,如图 9 所示。采用这一脱氧

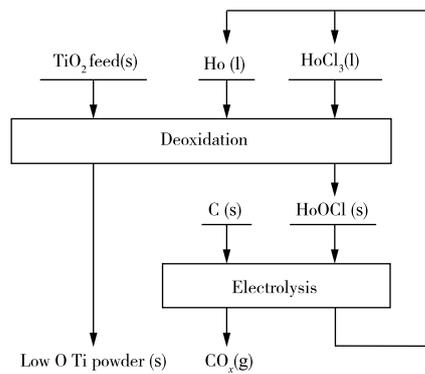


图 9 脱氧新工艺流程图

Fig. 9 Flow chart of new deoxidation process

新技术,以 Ho 为脱氧剂, HoCl<sub>3</sub> 为熔盐生产低氧钛,钛中的氧含量可降至 1 000 g/t 以下。此外,脱氧副产物 HoOCl 通过电解即可生成 Ho 和 HoCl<sub>3</sub>,二者均可重复使用,实现了副产物的循环利用,脱氧过程无稀土消耗。

#### 5 结论

1) 在 1 200 K 下, Ho/Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Ho/HoOCl/HoCl<sub>3</sub> 平衡的脱氧极限分别为 280 g/t 和 12 g/t,以稀土金属 Ho 作脱氧剂,直接脱除钛废料中固溶氧是可行的。

2) Ho/Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Ho/HoOCl/HoCl<sub>3</sub> 平衡的脱氧极限远低于 Mg/MgO 平衡体系。并且随着 Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 HoOCl 活度的降低,钛中氧含量也明显降低。

3) HoOCl 的生成,促进了稀土 Ho 深度脱氧。Ho/Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 平衡和 Ho/HoOCl/HoCl<sub>3</sub> 平衡的脱氧极限分别为 420 g/t 和 180 g/t,以稀土金属 Ho 为脱氧剂,借助 HoOCl 的生成可有效脱除钛废料中的固溶氧。

4) 提出的 Ho 脱氧新工艺,过程无稀土消耗,未来有望实现高氧钛的深度脱氧。

#### 参考文献:

- [1] 刘世锋,宋玺,薛彤,等. 钛合金及钛基复合材料在航空航天的应用和发展[J]. 航空材料学报, 2020, 40(3): 83-100.  
LIU Shifeng, SONG Xi, XUE Tong, et al. Application and development of titanium alloy and titanium-based composite materials in aerospace [J]. Journal of Aeronautical Materials, 2020, 40(3): 83-100.
- [2] Department of the Interior. Mineral commodity summaries 2021, U. S [R/OL]. U. S. Geological Survey, 2021. <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2021/mcs2021.pdf>.
- [3] 闫丽静. 钛制备方法研究现状[J]. 中国西部科技, 2008, 7(32): 35-36.  
YAN Lijing. Research status of titanium preparation methods[J]. Western China Technology, 2008, 7(32): 35-36.
- [4] KROLL W. The production of ductile titanium[J]. Transactions of the Electrochemical Society, 1940, 78(1): 35.
- [5] XIA Y, FANG Z Z, SUN P, et al. The effect of molten salt on oxygen removal from titanium and its alloys using calcium[J]. Journal of Materials Science, 2017, 52(7): 4120-4128.
- [6] BARIN I. Thermochemical data of pure substances. 2.

- La-Zr[M]. VCH-Verlag-Ges. ,1995;10-12.
- [7] CHEN G Z, FRAY D J, FARTHING T W. Cathodic deoxygenation of the alpha case on titanium and alloys in molten calcium chloride [J]. Metallurgical & Materials Transactions B,2001,32(6):1041-1052.
- [8] TAKEDA O, OKABE T H. Current status of titanium recycling and related technologies [J]. JOM, 2019, 71(6):1981-1990.
- [9] ZHENG C, OUCHI T, IIZUKA, et al. Deoxidation of titanium using Mg as deoxidant in MgCl<sub>2</sub>-YCl<sub>3</sub> flux[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2019, 50(2):622-631.
- [10] SUZUKI T. Recycling of titanium scrap[J]. Titanium Japan,2009,57(1):21-29.
- [11] TANINOUCHE Y, HAMANAKA Y, OKABE T H. Proceedings of Ti-2015;The 13th World Conference on Titanium[C]//San Diego, USA,2015, August 16-20,2015.
- [12] OKABE T H, HIROTA K, WASEDA Y, et al. Thermodynamic properties of Ln-O (Ln = La, Pr, Nd) solid solutions and their deoxidation by molten salt electrolysis[J]. Shigen-to-Sozai,1998,114(11):813-818.
- [13] KUBASCHEWSKI O, DENCH W A. The free-energy diagram of the system titanium-oxygen[J]. Journal of the Institute of Metals,1953,82:87-91.
- [14] ONE K, MIYAZAKI S. Study on the Limit of deoxidation of titanium and the reduction of titanium dioxide by saturated calcium vapors[J]. Journal of the Japan Institute of Metals,1985,49(10):871-875.
- [15] FISHER R L. Deoxidation of titanium and similar metals using a deoxidant in a molten metal carrier; US 4,923,531[P]. 1990-05-08.
- [16] FISHER R L. Deoxidation of a refractory metal; US 5,022,935[P]. 1991-06-11.
- [17] OKABE T H, SUZUKI R O, OISHI T, et al. Thermodynamic properties of dilute titanium-oxygen solid solution in beta phase [J]. Materials Transactions, JIM, 1991, 32(5):485-488.
- [18] KAMIHIRA K, HASEGAWA R, OGAWA O. Solid state deoxidation of some rare earth metals and reduction of their interstitial impurity concentrations by electron beam melting[J]. Materials Transactions, JIM, 1993, 34(3):243-247.
- [19] WENZ D A, JOHNSON I, WOLSON R D. CaCl<sub>2</sub>-rich region of the CaCb-CaF<sub>2</sub>-CaO system[J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 1969, 14(2):250-252.
- [20] OKABE T H, OISHI T, ONO K. Preparation and characterization of extra-low-oxygen titanium [J]. Alloys Compounds, 1992, 184(1):43-56.
- [21] OKABE T H, OISHI T, ONO K. Deoxidation of titanium aluminide by Ca-Al alloy under controlled aluminum activity [J]. Metallurgical Transactions B, 1992, 23(5):583-590.
- [22] OKABE T H, SUZUKI R O, OISHI T, ONO K. Production of extra low oxygen titanium by calcium-halide flux deoxidation [J]. Tetsu-to-Hagane, 1991, 77(1):93-99.
- [23] OKABE T H, HIROTA K, KASAI E, et al. Thermodynamic properties of oxygen in RE-O (RE = Gd, Tb, Dy, Er) solid solutions [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1998, 279(2):184-191.
- [24] OKABE T H, NAKAMURA M, OISHI T, et al. Electrochemical deoxidation of titanium [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 1993, 24(3):449-455.
- [25] OKABE T H, DEURA T N, OISHI T, et al. Electrochemical deoxidation of yttrium-oxygen solid solutions [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1996, 237(1/2):150-154.
- [26] HIROTA K, OKABE T H, SAITO F, et al. Electrochemical deoxidation of RE-O (RE = Gd, Tb, Dy, Er) solid solution [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1999, 282(1-2):101-108.
- [27] OKABE T H, ZHENG C Y, ZHENG Y K. Thermodynamic considerations of direct oxygen removal from titanium by utilizing the deoxidation capability of rare earth metals [J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2018, 49(3):1056-1066.
- [28] ZHENG C Y, OUVHI T, LIZUKA A, et al. Deoxidation of titanium using Mg as deoxidant in MgCl<sub>2</sub>-YCl<sub>3</sub> flux [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2019, 50(2):622-631.
- [29] IIZUKA A, OUCHI T, OKABE T H. Ultimate deoxidation method of titanium utilizing Y/YOCl/YCl<sub>3</sub> equilibrium [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2020, 51:433-442.
- [30] KONG L X, OUCHI T, Okabe T H. Deoxidation of Ti using Ho in HoCl<sub>3</sub> flux and determination of thermodynamic data of HoOCl [JO/L]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 863: 156047. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156047>.
- [31] CHASE M W. NIST-JANAF thermochemical tables [J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1998;9.
- [32] KUBASCHEWSKI O, DENCH W A. The free-energy diagram of the system titanium-oxygen [J]. Journal of the Institute of Metals, 1953, 82:87-91.