



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109996896 B

(45) 授权公告日 2021.10.26

(21) 申请号 201780067913.7

(73) 专利权人 通用金属钛有限责任公司

(22) 申请日 2017.09.13

地址 美国新泽西州

(65) 同一申请的已公布的文献号

(72) 发明人 J·R·克斯 C·L·德阿尔维斯

申请公布号 CN 109996896 A

B·A·科勒 M·G·路易斯

(43) 申请公布日 2019.07.09

(74) 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司 11314

(30) 优先权数据

代理人 程伟

62/394,588 2016.09.14 US

(51) Int.CI.

C22B 5/04 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2019.04.30

CN 101487067 A, 2009.07.22

(86) PCT国际申请的申请数据

US 3958983 A, 1976.05.25

PCT/US2017/051399 2017.09.13

审查员 李艳

(87) PCT国际申请的公布数据

W02018/125322 EN 2018.07.05

权利要求书5页 说明书14页 附图2页

(54) 发明名称

生产钛-铝-钒合金的方法

(57) 摘要

本申请提供一种从多种含钛矿石和含钒矿石生产钛-铝-钒合金的方法,与当前的Ti-Al-V合金生产方法相比,该方法显著减少了加工步骤。



商用Ti-Al-V合金生产步骤与本发明  
具体实施例生产步骤的比较

1. 一种方法, 该方法包含:

(a) 加热化学掺混物, 其中, 该化学掺混物包括:

含钛矿石和含钒矿石的混合物;

Al还原剂, 配置为将该含钛矿石和含钒矿石的混合物还原为钛-铝-钒合金粗产物; 以及

粘度剂;

(b) 在该化学掺混物中启动提取反应, 以形成: (1) 钛-铝-钒合金粗产物, 其中, 所提取的产物包括至少3.0重量%的氧, 和(2) 剩余矿渣; 以及

(c) 将该剩余矿渣与该钛-铝-钒合金粗产物分离, 其中, 经由该化学掺混物的比, 该粘度剂调节矿渣粘度, 以允许在该反应过程中, 将该钛-铝-钒合金粗产物与该剩余矿渣有效分离为两层;

(d) 将来自该提取反应的钛-铝-钒合金粗产物配置为电解池中的阳极, 其中, 该电解池配置有电解质;

(e) 将该电解质加热至介于600°C与900°C之间的温度, 以提供熔融电解质, 其中, 该熔融电解质被保留在反应容器内, 并与该阳极和阴极接触;

i. 引导来自该阳极的电流通过该熔融电解质, 并到达该阴极;

ii. 在阳极与阴极之间施加电性压差, 以将精炼的钛-铝-钒合金产物沉积在该阴极上; 以及

iii. 从该反应容器中回收该精炼的钛-铝-钒合金产物, 其中, 该精炼的钛-铝-钒合金产物包括至少85重量%的钛和5.0重量%的铝和3.0重量%的钒。

2. 如权利要求1所述的方法, 进一步包含启动、持续并控制该化学掺混物中的该提取反应。

3. 如权利要求1所述的方法, 其中, 该化学掺混物包含对应于该矿石混合物中氧化钛成分和氧化钒成分与该还原剂中的还原性金属的重量比的该含钛和钒的矿石混合物与该还原剂的比为1.7至2.3。

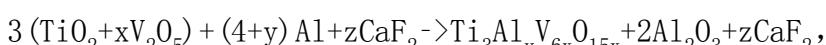
4. 如权利要求1所述的方法, 其中, 该加热步骤进一步包括: 以介于1°C至125°C/分钟之间的升温速率加热该化学掺混物。

5. 如权利要求1所述的方法, 其中, 该加热步骤进一步包括: 将该化学掺混物加热至介于1,500至1,800°C之间的温度。

6. 如权利要求5所述的方法, 其中, 该加热步骤进一步包括: 从外部加热该化学掺混物, 以将该化学掺混物在介于1600至1800°C之间的反应温度维持介于5至30分钟之间的时间。

7. 如权利要求1所述的方法, 其中, 在步骤(b)后, 该方法进一步包括将该钛-铝-钒合金粗产物和剩余矿渣冷却至介于1500°C与1600°C之间的温度。

8. 如权利要求1所述的方法, 其中, 该含钛矿石包括氧化钛, 该含钒矿石包括氧化钒, 该还原剂包括铝, 以及, 该粘度剂包括氟化钙, 进一步地, 其中, 该含钛矿石与含钒矿石与还原剂与粘度剂的比对应于下述:



其中,  $0.04 < x < 0.08$ ,  $0.3 < y < 1.2$ , 以及,  $2.0 < z < 3.0$ 。

9. 如权利要求8所述的方法, 其中, 该粘度剂是CaF<sub>2</sub>, 该含钛矿石包括氧化钛, 且该含钒

矿石包括氧化钒,以及,其中,该矿石混合物中氧化钛成分和氧化钒成分与该还原剂与粘度剂的比对应于下述比:

该矿石混合物中3摩尔的氧化钛成分和0.12至0.24摩尔的氧化钒成分,0.6至0.7的Al还原剂,和1.0至1.6的CaF<sub>2</sub>粘度剂。

10. 如权利要求8所述的方法,其中,0.05<x<0.07,且0.4<y<1.1。

11. 如权利要求8所述的方法,其中,x=0.06,且y=1.0。

12. 如权利要求1所述的方法,其中,该含钛矿石和含钒矿石的混合物包括氧化钛和氧化钒,该矿石混合物中氧化钛成分与氧化钒成分的重量比对应于5.5至11的比。

13. 如权利要求1所述的方法,进一步包含粘度剂,其中,该粘度剂包括氟化钙(CaF<sub>2</sub>),对应于该矿石混合物中氧化钛成分和氧化钒成分与粘度剂CaF<sub>2</sub>的重量比的该含钛矿石和含钒矿石的混合物与该粘度剂CaF<sub>2</sub>的比为1.1至1.8。

14. 如权利要求1所述的方法,其中,该提取的钛-铝-钒合金粗产物包括,以重量计,至少66.0%的钛、11.0%的铝、6.0%的钒和3.0%的氧。

15. 如权利要求1所述的方法,其中,该提取的钛-铝-钒粗产物的产率为介于85.0%与95.0%之间。

16. 如权利要求1所述的方法,其中,该精炼的钛-铝-钒合金产物是纤维状的。

17. 如权利要求1所述的方法,其中,该精炼的钛-铝-钒合金产物具有绒样的形态。

18. 如权利要求1所述的方法,进一步包含,将该精炼的钛-铝-钒合金产物压制为近净成形的生坯体而不使用粘合剂。

19. 如权利要求1所述的方法,其中,该精炼的钛-铝-钒合金产物包括钛-铝-钒金属合金线。

20. 如权利要求1所述的方法,其中,该精炼的钛-铝-钒合金产物包括,以重量计,至少88.0%的钛、5.0%的铝和3.0%的钒。

21. 如权利要求1所述的方法,进一步包含,将精炼的钛-铝-钒合金产物研磨及/或球化加工为粉末。

22. 如权利要求21所述的方法,其中,该粉末包括至少90重量%的钛和5.5重量%的铝和3.5重量%的钒。

23. 如权利要求1所述的方法,其中,该含钛矿石和含钒矿石的混合物的粒径为介于50微米与200微米之间。

24. 如权利要求1所述的方法,其中,该含钛矿石和含钒矿石的混合物的粒径小于80微米。

25. 如权利要求1所述的方法,其中,含钒矿石可以被或可以不被该化学掺混物排除在外,而适宜数量的铝、铁、铬、铜、锰、硅、锆、钼、银、钒、镍、钴、锡、稀土或其它矿石被用来生产具有所期望组成的合金。

26. 如权利要求1所述的方法,其中,该电性压差为介于0.5伏特与2.5伏特之间。

27. 如权利要求1所述的方法,其中,该电流的密度为介于0.01A/cm<sup>2</sup>与1.0A/cm<sup>2</sup>之间。

28. 如权利要求1所述的方法,其中,该加热步骤进一步包括:以介于1℃至10℃/分钟之间的升温速率加热该化学掺混物。

29. 如权利要求1所述的方法,其中,该电解质主要由下列组成:

碱金属的卤化物盐；  
碱土金属的卤化物盐；或  
碱金属的卤化物盐与碱土金属的卤化物盐的组合。

30. 一种方法，包含：

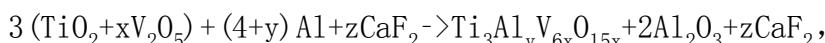
(a) 将化学掺混物加热至介于1500°C至1800°C之间的温度，其中，该化学掺混物包括：

包含氧化钛的含钛矿石和包含氧化钒的含钒矿石的混合物；

Al还原剂，配置为用来将该含钛矿石和含钒矿石的混合物还原为钛-铝-钒粗产物；以及

CaF<sub>2</sub>粘度剂；

其中，该矿石混合物中氧化钛成分和氧化钒成分与该还原剂与粘度剂的比对应于下述：



其中， $0.04 < x < 0.08$ ,  $0.3 < y < 1.2$ , 以及,  $2.0 < z < 3.0$ ,

且对应于下述的比：

该矿石混合物中3摩尔的氧化钛和0.12至0.24摩尔的氧化钒组分，0.6至0.7的该Al还原剂，以及1.0至1.6的CaF<sub>2</sub>粘度剂；

(b) 在该化学掺混物中启动提取反应，以形成：(a) 钛-铝-钒合金粗产物，其中，所提取的产物包括至少66.0重量%的钛、11.0重量%的铝、6.0重量%的钒和3.0重量%的氧，和  
(b) 剩余矿渣；以及

(c) 将该剩余矿渣与该钛-铝-钒合金粗产物分离，其中，经由该化学掺混物的比，该CaF<sub>2</sub>粘度剂调节矿渣粘度，以允许在该反应过程中，将该钛-铝-钒合金粗产物与该剩余矿渣有效分离为两层；

(d) 将来自该提取反应的钛-铝-钒合金粗产物配置为电解池中的阳极，其中，该电解池配置有电解质；

(e) 将由碱金属的卤化物盐、碱土金属的卤化物盐、及其组合组成的该电解质加热至介于600°C与900°C之间的温度，以提供熔融电解质，其中，该熔融电解质被保留在反应容器内，并与该阳极和阴极接触；

i. 引导来自该阳极的电流通过该熔融电解质，并到达该阴极；

ii. 在阳极与阴极之间施加电性压差，以将精炼的钛-铝-钒合金沉积在该阴极上；以及

iii. 从该反应容器中回收该精炼的钛-铝-钒合金产物，其中，该精炼的钛-铝-钒合金产物包括至少85重量%的钛和5.0重量%的铝和3.0重量%的钒。

31. 如权利要求30所述的方法，其中，该方法进一步包含启动、持续并控制该化学掺混物中的提取反应。

32. 如权利要求30所述的方法，其中，对于该矿石混合物中氧化钛成分和氧化钒成分与该还原剂中的还原性金属的重量比的该化学掺混物中该含钛和钒的矿石混合物与该还原剂的比为1.8至2.2。

33. 如权利要求30所述的方法，其中，该化学掺混物包括：对于该矿石混合物中氧化钛成分和氧化钒成分与该还原剂中的还原性金属的重量比的该含钛和钒的矿石混合物与该还原剂的比为1.9至2.1。

34. 如权利要求30所述的方法,其中,该加热步骤进一步包括:以介于1℃至25℃/分钟的升温速率加热该化学掺混物。

35. 如权利要求30所述的方法,其中,该加热步骤进一步包括:以介于26℃至50℃/分钟的升温速率加热该化学掺混物。

36. 如权利要求30所述的方法,其中,该加热步骤进一步包括:以介于51℃至100℃/分钟的升温速率加热该化学掺混物。

37. 如权利要求30所述的方法,其中,该加热步骤进一步包括:以介于101℃至125℃/分钟的升温速率加热该化学掺混物。

38. 如权利要求30所述的方法,其中,该加热步骤进一步包括:从外部加热该化学掺混物,以将该化学掺混物在介于1600至1800℃之间的温度维持介于10与20分钟之间的时间段。

39. 如权利要求30所述的方法,其中,该加热步骤进一步包括:从外部加热该化学掺混物,以将该化学掺混物在介于1600至1800℃之间的温度维持介于21与30分钟之间的时间段。

40. 如权利要求30所述的方法,其中,该提取反应进一步包括,在该反应步骤后,将该钛-铝-钒粗产物和剩余矿渣冷却至介于1500℃与1600℃之间的温度。

41. 如权利要求30所述的方法,其中,该含钛矿石和含钒矿石的混合物包括氧化钛和氧化钒,该矿石混合物中该氧化钛成分与该氧化钒成分的重量比对应于6.0至9.0的比。

42. 如权利要求30所述的方法,进一步包含粘度剂,其中,该粘度剂包括氟化钙(CaF<sub>2</sub>),以及,对应于该矿石混合物中的氧化钛成分和氧化钒成分与粘度剂CaF<sub>2</sub>的比的该含钛矿石和含钒矿石的混合物与该粘度剂CaF<sub>2</sub>的比为1.2至1.6。

43. 如权利要求30所述的方法,其中,该提取的钛-铝-钒粗产物包括:介于66%至76%之间的钛、介于11%至21%之间的铝、介于6%至10%之间的钒和介于3%至7%之间的氧。

44. 如权利要求30所述的方法,其中,该提取的钛-铝-钒粗产物的产率介于85.0%至95.0%之间。

45. 如权利要求30所述的方法,其中,该精炼的钛-铝-钒合金产物是纤维状的。

46. 如权利要求30所述的方法,其中,该精炼的钛-铝-钒合金产物具有绒样的形态。

47. 如权利要求30所述的方法,进一步包含,将精炼的钛-铝-钒合金产物压制为近净成形的生坯体而不使用粘合剂。

48. 如权利要求30所述的方法,其中,该精炼的钛-铝-钒合金产物包括钛-铝-钒合金绒。

49. 如权利要求30所述的方法,其中,该精炼的钛-铝-钒合金产物包括88重量%至92重量%的钛、5.0重量%至7.0重量%的铝、3重量%至5重量%的钒。

50. 如权利要求30所述的方法,进一步包含,将精炼的钛-铝-钒合金产物研磨为粉末。

51. 如权利要求30所述的方法,进一步包含,将精炼的钛-铝-钒合金产物研磨及/或球化加工为粉末。

52. 如权利要求51所述的方法,其中,该粉末包括至少88.0重量%的钛和5.0重量%的铝和3.0重量%的钒。

53. 如权利要求30所述的方法,其中,该含钛矿石和含钒矿石的混合物的粒径为介于81

微米与100微米之间。

54. 如权利要求30所述的方法,其中,该含钛矿石和含钒矿石的混合物的粒径为介于101微米与200微米之间。

55. 如权利要求30所述的方法,其中,该含钛矿石和含钒矿石的混合物的粒径小于80微米。

56. 如权利要求30所述的方法,其中,含钒矿石可以被或可以不被该化学掺混物排除在外,而适宜数量的铝、铁、铬、铜、锰、硅、锆、钼、银、钒、镍、钴、锡、稀土或其它矿石被用来生产具有所期望组成的合金。

57. 如权利要求30所述的方法,其中,该含钛矿石和含钒矿石的混合物包括,以重量计,介于75%至95%的氧化物成分。

58. 如权利要求30所述的方法,其中,该含钛矿石和含钒矿石的混合物包括,以重量计,介于95%至99%的氧化物成分。

59. 如权利要求30所述的方法,其中,该电性压差为介于0.7伏特与1.4伏特之间。

60. 如权利要求30所述的方法,其中,该电性压差为介于1.5伏特与2.0伏特之间。

61. 如权利要求30所述的方法,其中,该电性压差为介于2.1伏特与3.0伏特之间。

62. 如权利要求30所述的方法,其中,该电流的密度为介于0.01A/cm<sup>2</sup>与0.06A/cm<sup>2</sup>之间。

63. 如权利要求30所述的方法,其中,该电流的密度为介于0.07A/cm<sup>2</sup>与1.0A/cm<sup>2</sup>之间。

64. 一种方法,包含:

(a) 对含钛矿石和含钒矿石的掺混物应用热提取过程,其中,该热提取过程包括:

加热化学掺混物以启动提取反应,其中,该化学掺混物包括:含钛矿石、含钒矿石、以及还原剂;

令该化学掺混物反应以形成:(1)钛-铝-钒产物,其中,所提取的产物包括至少3.0重量%的氧,和(2)剩余矿渣,其中,经由粘度剂,将该钛-铝-钒产物与该剩余矿渣分为两层;

(b) 在电化学分离过程中精炼从该热提取过程获得的该钛-铝-钒产物,其中,该电化学分离过程包括:

i. 将主要由碱金属的卤化物盐、碱土金属的卤化物盐、或其组合组成的电解质加热至介于600°C与900°C之间的温度,以提供熔融电解质,其中,该电解质被保留在反应容器内;

ii. 在阳极与阴极之间施加电性压差,以将钛沉积在该阴极上,其中,该阳极和该阴极配置在该反应容器中并与该电解质接触;以及

iii. 从该反应容器回收精炼的钛-铝-钒产物,其中,该精炼的钛-铝-钒产物包括至少85重量%的钛和5重量%的铝和3重量%的钒,进一步地,该精炼的钛产物经由(a)和(b)而配置为纤维状、绒样的形态;以及

(c) 将该精炼的钛产物在模具中压制,以形成近净成形的钛零件。

## 生产钛-铝-钒合金的方法

[0001] 相关申请

[0002] 本申请主张2016年9月14日提交的序列号为62/394,588的美国专利申请的权益和优先权,该申请的公开和内容通过引用而以其整体并入本文。

### 技术领域

[0003] 本发明涉及生产金属合金的方法,更具体地,涉及生产钛合金如Ti-6Al-4V (“Ti64”)、钛-铝-钒(Ti-Al-V)合金的方法。

### 背景技术

[0004] 优良的结构性能如耐蚀性、轻质和高熔点令钛及其合金成为用于多种工程化应用的优选材料。合金Ti-6Al-4V (Ti64)是最常用的钛合金,且被称为是钛合金的“主力”。截至今天,所有钛金属中的50%是作为从钛海绵生产的Ti64钛合金而使用。Ti64的强度显着高于未合金化的钛,且与商用纯钛形成对照,钛合金可经热处理以增加其强度,这使得Ti64成为高强度、轻质、高耐蚀性和良好成形性的优异组合。

[0005] 但是,由于钛及其合金的生产成本高,其使用受到限制。例如,为了根据目前已知的方法生产Ti-Al-V合金,必须首先使用被称为“Kroll过程”的已知过程生产钛海绵,且随后必须使用各种熔融过程加入铝和钒。在某些情况下,使用液压机形成合金压块,再将该合金压块焊合在一起以形成电极,而该电极在真空电弧重熔炉中熔融若干次以获得高质量的合金。因此,钛合金的成本比钛的原始成本高几倍。钛合金粉末的生产需要进一步的加工步骤,且需要使用合金化的钛作为起始给料。因此,该粉末的成本比原始的钛高15至30倍。

[0006] 无论生产成本如何,钛合金是多种工程应用的唯一选择。据此,对于显着降低成本的新的钛合金生产方法存在需求。

[0007] 已经尝试不使用钛海绵而直接生产Ti-6Al-4V合金。例如,Gao等人的研究论文 (Study on preparing Ti6Al4V alloy from V-Ti bearing beachplacers, Energy Technology:Carbon Dioxide Management and Other Technologies, Edited by L.Li, D.P.Guillen, N.R.Neelameggham, L.Zhang, J.Zhu, X.Liu, S.N.Basu, N.Haque, T.Wang, D.E.Verhulst and A.Pandey, TMS, 2016) 揭示,使用以催化剂进行的传统铝热还原反应生产Ti-6Al-4V。但是,Ti64产物从未实现。此外,升压器/催化剂的使用和另外的热产生组分增加了该过程的额外成本,且这些材料无法安全地处置。

[0008] US 2008D187455A1 (Armstrong et.al)、US 8,562,715B2 (Haidar) 和 J.C.Withers 的研究论文 (Production of titanium powder by an electrolytic method and compaction of the powder, Titanium Powder Metallurgy, Science, Technology and Applications, Edited by M.Quian and F.H.Froes, Elsevier, 2015) 各自揭示了使用钛、钒和铝的卤化物的混合物作为前体材料而直接生产Ti-6Al-4V的不同方法。这些参考文献无一揭示含钛矿石和含氧化钒的矿石直接用于Ti-6Al-4V生产的用途。

[0009] 通常,现有文献教导避免使用铝热方法和电化学方法来直接生产Ti-Al-V合金。而

且,基础热力学和电化学理论也教导避免使用这些方法。据信,没有无需目前存在的熔融/合金化后处理而直接生产Ti-Al-V合金的商业化过程。

## 发明内容

[0010] 本发明提供一种无需使用先前生产的钛金属作为起始材料而直接生产钛-铝-钒合金的方法。因此,加工步骤的数目和每一加工步骤的成本得以显着减少。

[0011] 一种具体实施例中,可通过在给料中包括所期望的合金化金属矿石而生产所期望的合金,其中该合金化金属矿石的量是至少为合金中存在的钛、钒和铝所必需的化学计量学的量。对于一些组成,由于某些金属对该反应产出的影响不同于其它金属,因此为了优化产率,调节该给料总合金化金属矿石的比是必要的。对产率的经验性分析将允许轻微变动,以解释该些实施例中未具体揭示的金属组合。

[0012] 本发明还提供直接从各种含钛矿石和含钒矿石生产钛-铝-钒合金产物的方法,与当前的Ti-Al-V合金生产方法相比,该方法减少了加工步骤的数目。

[0013] 本发明的其它方面和优点将部分地详述于下述说明书中,且从该说明书中部分地知晓或通过实践本发明而部分地了解本发明的其它方面和优点。

[0014] 可通过提供包括下述步骤的方法而实现本发明:加热化学掺混物,且该化学掺混物包括含钛矿石和含钒矿石的混合物、配置为用以将含钛和钒的矿石混合物还原为钛-铝-钒合金粗产物的Al还原剂、以及粘度剂;在该化学掺混物中启动、持续并控制提取反应,以形成钛-铝-钒合金粗产物以及剩余矿渣,且该提取产物包括至少3.0重量%的氧;将该剩余矿渣与该钛-铝-钒合金粗产物分离,且经由该化学掺混比,该粘度剂调节该矿渣的粘度,以允许在该反应过程中将该钛-铝-钒合金粗产物与该剩余矿渣有效分为两层;将来自该提取反应的该钛-铝-钒合金粗产物作为阳极配置在电解池中,且该电解池配置有电解质;将该电解质加热至介于600°C与900°C之间的温度,以提供熔融电解质,并将该熔融电解质保留在反应容器中并与该阳极和阴极接触;引导来自该阳极的电流通过该熔融电解质浴并到达该阴极;将精炼的钛-铝-钒合金沉积在该阴极输尿管;以及,从该反应容器中回收精炼的钛-铝-钒合金产物,且该精炼的钛-铝-钒合金产物包括至少85重量%的钛和5.0重量%的铝和3.0重量%的钒。

[0015] 另一具体实施例中,该粘度剂是CaF<sub>2</sub>,该含钛矿石包括氧化钛(TiO<sub>2</sub>),该含钒矿石包括氧化钒(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>),且根据下述通用化学方程式,该矿石混合物中氧化钛成分和氧化钒成分与该还原剂与粘度剂的摩尔比,对应于下述的比:该矿石混合物中3摩尔的氧化钛成分和0.12至0.24摩尔的氧化钒成分,0.6至0.7的该Al还原剂、以及1.0至1.6的该CaF<sub>2</sub>粘度剂。

[0016] 另一具体实施例中,该化学掺混物中,该含钛和钒的矿石混合物与该还原剂的比,对应于该矿石混合物中氧化钛成分和氧化钒成分与该还原剂中还原性金属的重量比,为1.7至2.3。

[0017] 另一具体实施例中,该加热步骤进一步包括,以介于1°C至125°C/分钟之间的升温速率加热该化学掺混物。

[0018] 另一具体实施例中,该加热步骤进一步包括,将该化学掺混物加热至介于1500至1800°C之间的温度。

[0019] 另一具体实施例中,该加热步骤进一步包括,从外部加热该化学掺混物,以将该化

学掺混物在介于1600至1800°C之间的温度维持介于5与30分钟之间的时间段。

[0020] 另一具体实施例中,该热提取过程进一步包括,在该反应步骤后,将该钛-铝-钒粗产物和剩余矿渣冷却至介于1500°C与1600°C之间的温度。

[0021] 另一具体实施例中,该含钛矿石包括氧化钛,该含钒矿石包括氧化钒,该还原剂包括铝,且该粘度剂包括氟化钙,以及,该含钛矿石与含钒矿石与还原剂与粘度剂的比对应于下述方程式:3(TiO<sub>2</sub>+xV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)+(4+y)Al+zCaF<sub>2</sub>→Ti<sub>3</sub>Al<sub>y</sub>V<sub>6x</sub>O<sub>15x</sub>+2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+zCaF<sub>2</sub>,

[0022] 其中:0.04< x<0.08,0.3< y<1.2,以及,2.0< z<3.0。

[0023] 另一具体实施例中,0.05< x<0.07且0.4< y<1.1。

[0024] 另一具体实施例中,x=0.06且y=0.9。

[0025] 另一具体实施例中,该含钛-钒的矿石混合物包括氧化钛(TiO<sub>2</sub>)和氧化钒(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>),且该矿石混合物中氧化钛成分与氧化钒成分的重量比对应于5.5至11的比。

[0026] 另一具体实施例中,该掺混物进一步包括粘度剂,且该粘度剂包括氟化钙(CaF<sub>2</sub>),以及,该含钛和钒的矿石混合物与该粘度剂CaF<sub>2</sub>的比,对应于该矿石混合物中氧化钛成分和氧化钒成分与粘度剂CaF<sub>2</sub>的重量比,为1.1至1.8。

[0027] 另一具体实施例中,该热提取的钛-铝-钒-氧合金粗产物包括,以重量计,至少66.0%的钛、11.0%的铝、6.0%的钒和3.0%的氧。

[0028] 另一具体实施例中,该热提取的钛-铝-钒粗产物的产率为介于85.0%至95.0%之间。

[0029] 另一具体实施例中,该精炼的钛-铝-钒金属合金产物是纤维状。

[0030] 另一具体实施例中,该精炼的钛-铝-钒金属合金产物具有绒(wool)样的形态。

[0031] 另一具体实施例中,该方法进一步包括,将精炼的钛-铝-钒金属合金产物压制为近净成形的生坯体而不使用粘合剂。

[0032] 另一具体实施例中,该精炼的钛产物包括钛-铝-钒金属合金绒。

[0033] 另一具体实施例中,该精炼的钛-铝-钒合金产物包括,以重量计,至少88.0%的钛、5.0%的铝、和3.0重量%的钒。

[0034] 另一具体实施例中,该方法进一步包括,将精炼的钛-铝-钒金属合金产物研磨及/或球化加工为粉末。

[0035] 另一具体实施例中,该金属合金粉末包括至少90重量%的钛和5.5重量%的铝和3.5重量%的钒。

[0036] 另一具体实施例中,该含钛-钒的矿石混合物的粒径为介于50微米与200微米之间。

[0037] 另一具体实施例中,该含钛-钒的矿石混合物的粒径小于80微米。

[0038] 另一具体实施例中,含钒矿石可能被该化学掺混物排除在外或可不被排除,且适宜数量的铝、铁、铬、铜、锰、硅、锆、钼、银、钒、镍、钴、锡、稀土或其它矿石可用来生产具有所期望组成的合金。

[0039] 另一具体实施例中,该电性压差为介于0.5伏特与2.5伏特之间。

[0040] 另一具体实施例中,该电流密度为介于0.01安培(A)/平方厘米(cm<sup>2</sup>)与1.0A/cm<sup>2</sup>之间。

[0041] 另一具体实施例中,该加热步骤进一步包括,以介于1°C至10°C/分钟之间的升温

速率加热该化学掺混物。

[0042] 另一具体实施例中,该电解质主要由下列组成:碱金属的卤化物盐;碱土金属的卤化物盐;或碱金属的卤化物盐与碱土金属的卤化物盐的组合。

[0043] 还可通过提供包括下述步骤的方法实现本发明:将化学掺混物加热至介于1500°C至1800°C之间的温度,且该化学掺混物包括包含氧化钛( $TiO_2$ )的含钛矿石和包含氧化钒( $V_2O_5$ )的含钒矿物的混合物、配置为用以将该含钛和钒的矿石混合物还原为钛-铝-钒粗产物的Al还原剂、以及 $CaF_2$ 粘度剂,以及,根据本文中的通用化学方程式,该矿石混合物中该氧化钛成分和氧化钒成分与该还原剂与粘度剂的摩尔比,对应于下述的比:该矿石混合物中3摩尔的氧化钛成分和0.12至0.24摩尔的氧化钒成分,0.6至0.7的该Al还原剂,以及1.0至1.6的该 $CaF_2$ 粘度剂;在该化学掺混物中启动提取反应,以形成钛-铝-钒粗产物和剩余矿渣,且该提取产物包括至少66.0重量%的钛、11.0重量%的铝、6.0重量%的钒和3.0重量%的氧;以及,将该剩余矿渣与该钛-铝-钒粗产物分离,且经由该化学掺混比,该 $CaF_2$ 粘度剂调节该矿渣粘度,以允许在该反应过程中将该钛产物与该剩余矿渣有效分离为两层;将来自该提取反应的该钛产物作为阳极配置在电解池内,且该电解池配置有电解质;将由碱金属的卤化物盐、碱土金属的卤化物盐、及其组合组成的电解质解热至介于600°C与900°C之间的温度,以提供熔融电解质,且将该熔融点阶级保留在反应容器中并与该阳极和一阴极接触;引导来自该阳极的电流通过该熔融电解质浴并到达该阴极,将精炼的钛-铝-钒合金沉积在该阴极上,以及从该反应容器中回收精炼的钛-铝-钒合金产物,且该精炼的钛-铝-钒合金包括至少85.0重量%的钛、5.0重量%的铝和3.0重量%的钒。

[0044] 另一具体实施例中,该方法可进一步包括,启动、持续和控制该化学掺混物中的提取反应。

[0045] 另一具体实施例中,该化学掺混物中,该含钛和钒的矿石混合物与该还原剂的比,对应于该矿石混合物中氧化钛成分和氧化钒成分与该还原剂中还原性金属的重量比,为1.8至2.2。

[0046] 另一具体实施例中,该化学掺混物中,该含钛和钒的矿石混合物与该还原剂的比,对应于该矿石混合物中氧化钛成分和氧化钒成分与该还原剂中还原性金属的重量比,为2.0至2.3。

[0047] 另一具体实施例中,该加热步骤进一步包括,以介于1°C至25°C/分钟之间的升温速率加热该化学掺混物。

[0048] 另一具体实施例中,该加热步骤进一步包括,以介于26°C至50°C/分钟之间的升温速率加热该化学掺混物。

[0049] 另一具体实施例中,该加热步骤进一步包括,以介于51°C至100°C/分钟之间的升温速率加热该化学掺混物。

[0050] 另一具体实施例中,该加热步骤进一步包括,以介于101°C至125°C/分钟之间的升温速率加热该化学掺混物。

[0051] 另一具体实施例中,该加热步骤进一步包括,从外部加热该化学掺混物,以将该化学掺混物在介于1600至1800°C之间的温度维持介于10与20分钟之间的时间段。

[0052] 另一具体实施例中,该加热步骤进一步包括,从外部加热该化学掺混物,以将该化学掺混物在介于1600至1800°C之间的温度维持介于21与30分钟之间的时间段。

[0053] 另一具体实施例中,该热提取过程进一步包括,在该反应步骤后,将该钛-铝-钒粗产物和剩余矿渣冷却至介于1500℃与1600℃之间的温度。

[0054] 另一具体实施例中,该含钛-钒的矿物混合物包括氧化钛( $TiO_2$ )和氧化钒( $V_2O_5$ ),且该矿物混合物中氧化钛成分与氧化钒成分的重量比对应于6.0至10的比。

[0055] 另一具体实施例中,该掺混物进一步包括粘度剂,该粘度剂包括氟化钙( $CaF_2$ ),其该含钛和钒的矿石混合物与该粘度剂 $CaF_2$ 的比,对应于该矿石混合物汇总氧化钛成分和氧化钒成分与粘度剂 $CaF_2$ 的重量比,为1.2至1.6。

[0056] 另一具体实施例中,该热提取的钛-铝-钒粗产物包括,介于66%至76%之间的钛、介于11%至21%之间的铝、介于6%至10%之间的钒和介于3%至7%之间的氧。

[0057] 另一具体实施例中,该热提取的钛-铝-钒粗产物的产率为介于85.0%至95.0%之间。

[0058] 另一具体实施例中,该精炼的钛-铝-钒金属合金产物是纤维状。

[0059] 另一具体实施例中,该精炼的钛-铝-钒金属合金产物具有绒样的形态。

[0060] 另一具体实施例中,该方法进一步包括,将精炼的钛-铝-钒金属合金产物压制为近净成形的生坯体而不使用粘合剂。

[0061] 另一具体实施例中,该精炼的钛产物包括钛-铝-钒金属合金绒。

[0062] 另一具体实施例中,该精炼的钛-铝-钒合金产物包括,88重量%至92重量%的钛、5.0重量%至7.0重量%的铝、以及3重量%至5重量%的钒。

[0063] 另一具体实施例中,该方法进一步包括,将精炼的钛-铝-钒金属合金产物研磨为粉末。

[0064] 另一具体实施例中,该方法进一步包括,将精炼的钛-铝-钒金属合金产物研磨及/或球化加工为粉末。

[0065] 另一具体实施例中,该金属合金粉末包括至少88.0重量%的钛和5.0重量%的铝和3.0重量%的钒。

[0066] 另一具体实施例中,该含钛-钒的矿石混合物的粒径为介于81微米与100微米之间。

[0067] 另一具体实施例中,该含钛-钒的矿石混合物的粒径为介于101微米与200微米之间。

[0068] 另一具体实施例中,该含钛-钒的矿石混合物的粒径小于80微米。

[0069] 另一具体实施例中,含钒矿石可能被或可不被该化学掺混物排除在外,且适宜数量的铝、铁、铬、铜、锰、硅、锆、钼、银、钒、镍、钴、锡、稀土或其它矿石可用来生产具有所期望组成的合金。

[0070] 另一具体实施例中,该含钛-钒的矿石混合物包括,以重量计,介于75%至95%之间的氧化物成分。

[0071] 另一具体实施例中,该含钛-钒的矿石混合物包括,以重量计,介于95%至99%之间的氧化物成分。

[0072] 另一具体实施例中,该电性压差为介于0.7伏特与1.4伏特之间。

[0073] 另一具体实施例中,该电性压差为介于1.5伏特与2.0伏特之间。

[0074] 另一具体实施例中,该电性压差为介于2.1伏特与3.0伏特之间。

[0075] 另一具体实施例中,该电流密度为介于0.01A/cm<sup>2</sup>与0.06A/cm<sup>2</sup>之间。

[0076] 另一具体实施例中,该电流密度为介于0.07A/cm<sup>2</sup>与0.1A/cm<sup>2</sup>之间。

[0077] 还可通过提供包括下述步骤的方法实现本发明:对含钛矿石和含钒矿石的掺混物应用热提取过程,且该热提取过程包括加热化学掺混物以启动提取过程,其中该化学掺混物包括含钛矿石、含钒矿石和还原剂;令该化学掺混物反应,以形成钛-铝-钒粗产物和剩余矿渣,且经由该粘度剂,将该钛-铝-钒粗产物与该剩余矿渣分离为两层;在电化学分离过程中精炼从该热提取过程中获得的钛-铝-钒粗产物,其中该电化学分离过程包括,将主要由碱金属的卤化物盐、碱土金属的卤化物盐、或其组合组成的电解质加热至介于600℃与900℃之间的温度,以提供熔融电解质,并将该电解质保留在反应容器中;在阳极与阴极之间施加电性压差,以将钛沉积在该阴极上,其中该阳极和阴极配置在该反应容器中并与该电解质接触;以及,从该反应容器中回收精炼的钛-铝-钒产物,且该精炼的钛-铝-钒产物包括至少85重量%的钛和5重量%的铝和3重量%的钒,进一步地,该精炼的钛产物配置为纤维状、绒样的形态;以及,在模具中压制该精炼的钛产物,以形成近净成形的钛零件。

[0078] 另一具体实施例中,本发明可用来加热化学掺混物,以启动、持续并控制提取反应。

[0079] 另一具体实施例中,可通过实施热反应以从含钛矿石和含钒矿石的混合物中提取含氧的钛-铝-钒粗产物,以及在电化学分离过程中精炼从该热提取过程中获得的产物以生产Ti-Al-V合金,从而实现本发明。

[0080] 另一具体实施例中,该热提取过程可包括,将包含有含钛矿石、含钒矿石、还原剂和粘度剂的化学掺混物混合,其中,该含钛矿石和含钒矿石与该还原剂的比,对应于该矿石混合物中氧化钛成分和氧化钒成分与该还原剂中还原性金属的重量比,为1.7至2.1;加热该化学掺混物,以启动、持续并控制提取反应,其中,以介于5℃至15℃/分钟之间的升温速率加热该化学掺混物;将该化学掺混物在介于1500至1800℃之间的反应温度维持介于5与30分钟之间的时间段;将该化学掺混物冷却至介于1500℃与1600℃之间的温度,随后冷却至室温;以及,将钛产物与剩余矿渣分离。

[0081] 另一具体实施例中,该精炼过程包括,将热提取的产物置于阳极隔室中,将电解质加热至介于600℃与900℃之间的温度,在电极之间施加0.5V至2.0V的电势差,以及回收该钛-铝-钒合金。

[0082] 另一具体实施例中,该含钛和钒的矿石混合物可包括(以重量计),介于25%与95%之间的氧化钛(TiO<sub>2</sub>)和氧化钒(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>),其中,TiO<sub>2</sub>与V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的重量比为8.0至11。

[0083] 另一具体实施例中,对于本发明来说,该提取的金属粗产物的元素组成具有根本的重要性。这一材料作为给料用于该过程的精炼部分,并将决定最终合金产物的化学构成。

[0084] 另一具体实施例中,为了生产Ti64合金,该热提取的钛-铝-钒粗产物包括介于66%至76%之间的钛、介于11%至21%之间的Al、介于6%至10%之间的V和介于3%至7%之间的O。

[0085] 另一具体实施例中,该精炼的钛-铝-钒合金包括,介于88%至92%之间的钛、介于5%至7%之间的Al和介于3%至5%之间的V。

## 附图说明

[0086] 图1例示性说明商用Ti-Al-V合金的生产步骤与本发明具体实施例生产步骤的比较。

[0087] 图2例示性说明根据本发明具体实施例的Ti-Al-V精炼合金绒的扫描电子显微镜(SEM)图像。

## 具体实施方式

[0088] 现在,将详述本发明的各种具体实施例。该些具体实施例揭示于下,以提供对本发明的组分、过程和设备的更完整理解。所给出的任何实施例均为例示性说明之用,而非限制性的。贯穿该说明书和权利要求书通篇,除非语境中明确地另作说明,否则下述术语取其明确与本文相关的意义。本文中使用的短语“某些具体实施例中”和“一种具体实施例中”不一定指代相同的具体实施例,但可以指代相同的具体实施例。而且,本文中使用的短语“另一具体实施例中”和“某些其它具体实施例中”不一定指代不同的具体实施例,但可以指代不同的具体实施例。如下文所述,本发明的各种具体实施例可轻易地合并,而不悖离本发明的范畴或精神。

[0089] 本文中,除非语境中明确地另作说明,否则术语“或”是包含性的词汇,等同于术语“及/或”。除非语境中明确地另作说明,否则术语“基于”不是排他性的,且允许基于未揭示的其它因素。此外,贯穿该说明书通篇,“一”和“该”的意义包括复数含义。“在…中”的意义包括“在…中”和“在…上”。

[0090] 本发明提供从含钛矿石和含钒矿石直接提取钛-铝-钒合金金属产物的方法。可经由比现有商用方法更经济有效的途径生产钛-钒-铝合金如Ti-6Al-4V合金。可直接生产钛-铝-钒合金,而无需使用先前生产的钛金属作为起始材料。因此,加工步骤的数目和每一加工步骤的相关成本得以显着减少(见图1)。再者,可经由环境友好的途径生产钛-钒-铝合金,不产生二氧化碳(CO<sub>2</sub>)或其它“温室”气体,也不使用有害或危险的化学品如钛或钒的氯化物和高氯酸盐或高锰酸盐。

[0091] 一种具体实施例中,本发明提供生产金属合金产物的方法,该方法包括使用含金属的矿石,从该含金属的矿石中提取金属产物,以及将所提取的金属产物精炼为精炼的金属合金产物。

[0092] 例如,某些具体实施例中,本发明提供从含钛矿石和含其它金属的矿石的混合物生产钛合金产物的方法。但是,本发明并不限于此,且本发明的其它具体实施例可用于生产其它金属合金产物,例如但不限于,铝、铁、铬、铜、锰、硅、锆、钼、银、钒、镍、钴、锡和稀土金属的任意组合。

[0093] 本发明的一种具体实施例提供生产钛合金产物的方法,尤其是从含钛矿石和含钒矿石的混合物生产钛-铝-钒(Ti-Al-V)的方法。生产钛-铝-钒合金产物的方法可包括,准备含钛矿石和含钒矿石,从含钛矿石和含钒矿石的混合物中提取钛-铝-钒粗产物,以及,精炼所提取的钛-铝-钒粗产物。其它具体实施例中,该方法可包括将精炼的Ti-Al-V合金产物转变为最终的钛-铝-钒合金粉末或锭产物。

[0094] 不同于传统过程,本发明提供一种经济且环境安全的方法,直接从含钛矿石和含钒矿石的多种混合物中生产钛-铝-钒合金产物。当传统的合金化方法需要先前生成的钛金

属来生产钛-铝-钒或其它钛合金时,本发明可使用含钛矿石和含钒矿石的混合物或含钛矿石和含其它金属的矿石的混合物。例如,在传统的Ti-Al-V合金生成方法中,需要通过被称为“Kroll过程(Kroll Process)”生成的Ti金属,并随后加入合金元素Al和V。相比之下,本发明可使用含钛矿石和含钒矿石的混合物以及该还原剂来生产Ti-Al-V合金。本发明可使用含钛精矿和含钒精矿或其混合物,其中,TiO<sub>2</sub>和V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的含量为95%至99%。然而,这些类型的高纯度矿石通常极其昂贵。此外,本发明可使用TiO<sub>2</sub>浓度低于95%的含钛矿石或含钛矿石的混合物。另一实例中,本发明可使用TiO<sub>2</sub>浓度低于90%的含钛矿石或含钛矿石的混合物。另一实例中,本发明可使用TiO<sub>2</sub>浓度低于85%的含钛矿石或含钛矿石的混合物。另一实例中,本发明可使用TiO<sub>2</sub>浓度低于80%的含钛矿石或含钛矿石的混合物。另一实例中,本发明可使用TiO<sub>2</sub>浓度低于75%的含钛矿石或含钛矿石的混合物。另一实例中,本发明可使用TiO<sub>2</sub>浓度介于25%与95%之间的含钛矿石或含钛矿石的混合物。再一实例中,本发明可使用TiO<sub>2</sub>浓度至少为35%的含钛矿石或含钛矿石的混合物。本发明可使用V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>浓度低于95%的含钒矿石或含钒矿石的混合物。另一实例中,本发明可使用V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>浓度低于90%的含钒矿石或含钒矿石的混合物。另一实例中,本发明可使用V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>浓度低于85%的含钒矿石或含钒矿石的混合物。另一实例中,本发明可使用V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>浓度低于80%的含钒矿石或含钒矿石的混合物。另一实例中,本发明可使用V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>浓度低于75%的含钒矿石或含钒矿石的混合物。其它具体实施例中,本发明可使用含钛矿石和含钒矿石的混合物,该混合物含有,以重量计,介于25%与95%之间的氧化钛(TiO<sub>2</sub>)和氧化钒(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、最多30%的钙(Ca)、最多20%的镁(Mg)、最多20%的锰(Mn)、以及至少5%的铁(Fe)。另一具体实施例中,本发明可使用含钛矿石和含钒矿石的混合物,该混合物含有,以重量计,超过50%的氧化钛(TiO<sub>2</sub>)和氧化钒(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、超过5%的钙(Ca)、超过5%的镁(Mg)、超过5%的锰(Mn)、以及超过5%的铁(Fe)。

[0095] 该领域技术人员应知晓,含有不想要的可被铝还原的成分(如,氧化铁)的矿石,将会需要更大量的矿石和更大量的铝来提取给定量的钛和钒。

[0096] 本发明的一种具体实施例中,从含钛矿石和含钒矿石的混合物提取钛-铝-钒粗产物以及精炼所提取的钛-铝-钒粗产物的方法,可包括制备用于提取的该含钛矿石及/或含钒矿石。含钛矿石及/或含钒矿石通常布满杂质,且从地层中取出时通常结块。据此,可在操作过程中对含钛及/或钒的原料矿石进行清洗或选矿过程,以移除脉石矿物并创建含钛及/或钒的精矿,之后,根据本发明从该精矿提取钛-铝-钒粗产物。例如,可对该含钛及/或钒的原料矿石进行物理选矿,如破碎、分离较重颗粒与较轻颗粒,且可通过螺旋选矿移除脉石矿物以生产含钛及/或钒的精矿。一种具体实施例中,将该含钛及/或钒的矿石或含钛及/或钒的精矿研磨至公称粒径为直径介于50至200微米之间的范围。另一具体实施例中,将该含钛及/或钒的精矿加工为其生效粒径最大为1000微米的范围。

[0097] 本发明的一种具体实施例中,从该含钛矿石和含钒矿石的混合物中提取钛-铝-钒粗产物。可事先将该含钛矿石及/或含钒矿石制备为含钛精矿及/或含钒精矿。本发明的一种具体实施例中,从该含钛矿石和含钒矿石的混合物中提取该钛-铝-钒粗产物包括热提取反应。例如,一种具体实施例中,令该含钛矿石和含钒矿石的混合物进行热提取,以生产该钛-铝-钒粗产物。某些具体实施例中,将该含钛矿石和含钒矿石的混合物与其它组分与试剂混合以创建化学掺混物,随后对该化学掺混物进行热提取。例如,可将该含钛矿石与一种

或多种其它组分如还原剂和粘度剂混合,以创建该化学掺混物,并令其进行本发明中的热提取。

[0098] 一种具体实施例中,该化学性掺混物包括还原剂。铝(Al)、镁(Mg)、钠(Na)、钙(Ca)和碳(C)是常见的还原剂。但是,鉴于该最终的钛合金需要含有显着量的铝,如,以重量计,Ti-6Al-4V合金中含有6.0%Al,因此铝是唯一可用于本发明中的还原剂。

[0099] 一种具体实施例中,该化学掺混物所需其它组分的量对应于该含钛和钒的矿石混合物的组成。例如,其它组分的量将根据下述方程式而对应于该矿石混合物中的 $TiO_2$ 组分和 $V_2O_5$ 组分:  $3(TiO_2+xV_2O_5)+(4+y)Al+zCaF_2 \rightarrow Ti_3Al_yV_{6x}O_{15x}+2Al_2O_3+zCaF_2$ ,

[0100] 式中,  $0.04 < x < 0.08$ ,  $0.3 < y < 1.2$ , 以及,  $2.0 < z < 3.0$ 。

[0101] 另一具体实施例中,  $0.07 < x < 0.08$  和  $0.6 < y < 1.1$ 。

[0102] 另一具体实施例中,  $x=0.06$  且  $y=0.9$ 。

[0103] 一种具体实施例中,该化学掺混物包括含氧化钛( $TiO_2$ )的矿石和含氧化钒( $V_2O_5$ )的矿石的混合物和铝(Al)还原剂,且该化学掺混物中,  $(TiO_2+V_2O_5)$  : Al的重量比为1.7至2.2。这些具体实施例的其它实例中,该化学掺混物中,  $(TiO_2+V_2O_5)$  : Al的重量比为2.1至2.3。这些具体实施例的再其它实例中,该化学掺混物中,  $(TiO_2+V_2O_5)$  : Al的重量比为2.0至2.2。

[0104] 一种具体实施例中,该化学掺混物包括含 $TiO_2$ 的矿石和含 $V_2O_5$ 的矿石,其中,  $TiO_2$  :  $V_2O_5$ 的重量比为5.5至8.0。

[0105] 另一具体实施例中,该化学掺混物包括一种或多种粘度剂,以实现所期望的矿渣粘度。对该矿渣粘度的调节,令该金属合金与该含金属的矿石有效分离,并产生可在固化且冷却已经出现后从该金属合金中移除的矿渣。一种具体实施例中,选择仅影响该化学掺混物和所得矿渣的粘度而对该化学掺混物的热量仅造成有限程度影响的粘度剂。氟化钙( $CaF_2$ )是此类粘度剂的一个实例。 $CaF_2$ 不参与该含钛矿石和含钒矿石的混合物与该还原剂之间的化学反应,仅仅有助于控制该熔体的粘度。而且,  $CaF_2$ 的熔点(1418°C)和沸点(2533°C)令其成为粘度剂的良好选择。通常,不参与该反应且有助于控制该矿渣粘度的组分,均为潜在的候选者。某些具体实施例中,各种碱金属卤化物、碱土金属卤化物、及某些氧化物可用作粘度剂。

[0106] 一种具体实施例中,可通过改变氧化钛和氧化钒与 $CaF_2$ 的重量比而调节该矿渣粘度。一种具体实施例中,  $TiO_2$  和  $V_2O_5$  与  $CaF_2$  的重量比是1.3至1.5。

[0107] 根据本发明的多种具体实施例,该提取操作是在外部加热的。由该化学掺混物中的该含钛矿石和含钒矿石的混合物以及该还原剂所生成的热量,其自身可能不足以驱动该提取反应。换言之,为了驱动该提取反应,该化学掺混物必须达到至少1610°C的温度以熔融该化学掺混物中的钛-铝-钒粗产物,并令该温度最短持续5分钟的时间。

[0108] 本发明的一种具体实施例中,使用外部热源实施该提取反应。例如,一种具体实施例中,该提取操作使用外部感应炉来加热该化学掺混物。其它具体实施例中,使用其它外部热源如电阻性加热元件炉或感应炉加热该化学掺混物。相对于内部自加热反应,外部加热的提取反应因其提供控制该化学反应的能力而具有优势。通常,在外部加热的提取反应中,在该感应炉温度升高过程中,该外部热量启动在介于1500°C与1600°C之间的温度进行的该提取反应。外部加热的提取反应加热整个反应容器,并令该化学掺混物均匀且彻底地混合,

从而得到可充分地分离的钛-铝-钒粗产物和矿渣。

[0109] 一种具体实施例中,当在外部加热时,该化学掺混物不需要额外的热量生成组分来提供补充性内部热量。据此,所得矿渣的化学组成复杂度较低,允许对该矿渣进行更直截了当地回收利用或废弃。此外,当将该化学掺混物的组分选择为在室温下稳定以防止自燃时,可使用该外部热源来启动、以及持续和控制该提取反应,而无需使用点火组分。

[0110] 外部加热的提取反应不依赖该化学掺混物以产生热量。反之,该外部热源提供控制该提取反应所必需的热量。此外,当使用外部热量产生器时,该热量更均匀地分布在整個掺混物中,与使用点火组分时热量在小的局部区域开始出现再漫延至该化学掺混物剩余处形成鲜明对照。外部加热的提取反应令该反应产物(即,金属和矿渣)得以更有效地分离。此外,可更好地控制该反应温度,以提供仅够驱动该提取反应而避免该钛-铝-钒粗产物与该矿渣或反应容器反应的热量。例如,一种具体实施例中,将该化学掺混物置于该感应炉内,并将该感应炉设定为以10°C/分钟的速率升温。其它具体实施例中,该升温速率为介于5°C至15°C/分钟之间。其它具体实施例中,该升温速率为介于50°C与125°C/分钟之间;当该化学掺混物的温度达到1500与1600°C之间时,该提取反应被启动。但是,在这一温度范围内,一些具体实施例中,该提取过程将不完全。随着该感应炉朝着1725°C的最终温度升温,该提取反应继续进行,并在该加热曲线的这一阶段生成足够将该钛-铝-钒粗产物与该矿渣分离的热量。因为钛-铝-钒粗产物和矿渣在这一温度系均熔融,密度较低的矿渣上升并“漂浮”在熔融的钛产物上方。一种具体实施例中,从该提取反应启动开始,将该温度在1725°C维持10至30分钟。某些具体实施例中,该最终温度为介于1750°C与1800°C之间,且该反应时间为介于10与20分钟之间。其它具体实施例中,该最终温度为介于1700°C与1725°C之间,且该反应时间为介于12与18分钟之间。某些具体实施例中,该反应时间范围令该钛-铝-钒粗产物与该矿渣分离,并生产钛-铝-钒粗产物,基于含钛和钒的精矿混合物中钛和钒的总量的产率为介于85%与95%之间。如果该最终温度的维持时间短于5分钟,或如果该最终温度低于1625°C,该提取反应可能具有较不明显的钛-铝-钒粗产物/矿渣分离,导致钛-铝-钒粗产物的产率较低。如果该最终温度高于1800°C,或如果该最终温度的维持时间超过30分钟,由于熔融的钛-铝-钒与该反应容器壁和该矿渣反应,该提取反应可能生产具有较高杂质含量的钛-铝-钒粗产物。

[0111] 通过外部热源调节该反应温度的能力,以及对该最终温度的持续时间的控制,使得当选择该提取反应所用的化学比和所使用的化学组分类型时更为灵活。这一灵活性使得将多种原料矿石并入该过程并改善该生产过程的整体效率成为可能。

[0112] 本发明在经济上比现有方法更具优势。截至今天,未合金化的钛海绵的平均成本为每千克9.00美元,而Ti-6Al-4V为每千克17.00美元。据估计,本发明将能以每千克7至8.00美元生产Ti-6Al-4V,甚至低于未合金化的钛的成本。

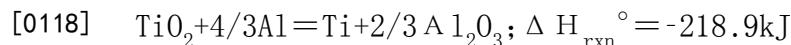
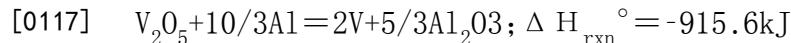
[0113] 此外,通过消除对升压机/催化剂和额外的热量生成组分的使用,本发明远离在现有方法中使用的传统铝热还原反应。这些组分的使用增加了该过程的额外成本,且无法安全地处置。

[0114] 本发明的多种具体实施例直接使用含钛矿石和含氧化钒的矿石生产Ti-6Al-4V,而不像现有方法中所使用的那样依赖钛、钒和铝的氯化物的混合物作为前体材料。

[0115] 本发明的多种具体实施例可用以成功地直接生产Ti-Al-V合金,而无需熔融/合金

化后处理。通常,现有文献教导避免使用铝热方法和电化学方法来直接生产Ti-Al-V合金。而且,基础热力学和电化学理论也教导避免使用这些方法。

[0116] 氧化物的直接还原并未被用来生产除二元合金如Ti-Al、V-Al、V-Cr等之外的金属合金。当存在超过一种氧化物组分时,由于该些反应的放热性之间的差异,不可能预测该反应的结果。例如,考虑下述方程式和反应焓:



[0119]  $TiO_2$ -Al反应的放热性不足,导致包含在V基质中的经部分还原的 $Ti_xO_y$ -Al。因此,必需进行第二精制方法以获得Ti-V-Al合金,而迄今为止尚无已证明的商用方法。电化学方法由于不可能共氧化或共还原Ti、V和Al,因而不是精炼过程的显见选择。为了共氧化或共还原,这些元素的氧化还原电位需要非常接近。但是,Al和V的氧化-还原电位( $Al^{3+}/Al = -1.74\text{V}$ ,而 $V^{3+}/V = -1.22\text{V}$ )不够接近,以至于不能与Ti( $Ti^{2+}/Ti = -1.82\text{V}$ )一起共氧化或共还原Al和V。

[0120] 本发明的具体实施例解决这些及其它课题,且可用来成功地直接生产Ti-Al-V合金,而无需金属化/合金化后加工。

[0121] [实施例]

[0122] 实施例1

[0123] 本发明的一个实施例中,如下所述,从含钛矿石和含钒矿石提取钛-铝-钒粗产物。令氧化钛精矿和氧化钒精矿在球磨机中穿过200目标准筛(<74微米( $\mu\text{m}$ ))。将403.3克(g)备好的、研磨过的氧化钛精矿、222.0g铝粉、44.5g氧化钒精矿和328.6g氟化钙在罐磨机中掺混30至45分钟,以实现均匀的化学掺混物,从而制备该化学掺混物。随后将该化学掺混物充入圆柱状石墨反应容器(3.63" d X 5.5" h)中。随后将含有该化学掺混物的该石墨反应容器放置在处于50KW Ajax-Tocco感应电机的5圈10KHz铜感应线圈内的石墨基座坩埚(4.25" d x 4.75" h)中,并置于保护罩(containment housing)内。关闭保护罩,充入氩气以置换该系统中的氧。随后将该惰性气体流设定为50标准立方呎每小时(SCFH)的流速,并在该提取操作的全部剩余时间内维持该流速。随后激活该感应电机,从而以10°C/分钟的升温速率将该化学掺混物加热至~1725°C,并在该温度保持大约10分钟。将感应炉快速冷却至1575°C,随后自然冷却至室温。移除反应产物以备分析。化学组成见本文表1。

[0124] 本发明的多种具体实施例中,关键是生产具有恰当化学组成的未精炼的、提取的金属,该金属给料至该过程的精炼部分以实现所期望的最终合金组成。必须据此调节掺混比、反应温度和时间。例如,对于表1中列出的精炼前的粗提取金属的化学组成范围,是以生产Ti64合金为目标的。通过调节该化学组成和本发明的条件,可生产其它含有Ti-Al-V的合金。

[0125] 本发明的一种具体实施例中,在该热过程中提取的钛-铝-钒粗产物可进一步精炼,以实现所期望的该钛-铝-钒合金组成。例如,在该热过程中提取的钛-铝-钒粗产物可进一步精炼,以实现Ti-6Al-4V的组成。

[0126] 本发明的一种具体实施例中,该钛-铝-钒粗产物的精炼是经由电化学精炼完成的。例如,一种具体实施例中,将该提取操作获得的粗产物置于具有阴极和阳极的反应容器中。将能运输钛离子、铝离子和钒离子的电解质置于该反应容器内,并加热,以令该钛-铝-

钒粗产物进行电精炼过程。本发明的一种具体实施例中,该精炼操作是在惰性气氛下完成的。

[0127] 本发明的一种具体实施例中,该阳极由非消耗性网眼容器组成。另一具体实施例中,该阳极与该阴极间的距离在该精炼操作过程中可调节。调节该阴极与阳极间的距离,防止随着钛-铝-钒合金被沉积在该阴极上而造成的该阴极-阳极短路,并且允许在整个该精炼操作中维持该阴极与该阳极之间的最优距离。该精炼操作过程中所使用的电解质可包括碱金属或碱土金属的卤化物盐或两者的组合,以生产600℃至900℃范围内的化学熔体。如果该化学熔体的温度高于900℃,则该电解质的蒸发速率可能过高。

[0128] 本发明的一种具体实施例中,可使用电阻元件炉或感应炉来加热该电解质。另一具体实施例中,在热提取操作中使用的外部热原可用来在精炼操作中加热该电解质。

[0129] 本发明的精炼操作是环境安全的和低成本的。该操作不使用有害化学品如钛、钒和铝的卤化物,也不产生温室气体如CO<sub>2</sub>。

[0130] 该精炼操作之后,可将所得的精炼的钛-铝-钒合金产物进一步加工为最终产物。例如,可将所得的精炼的钛-铝-钒合金研磨或碾压为Ti-Al-V粉末。

[0131] 根据本发明的一种具体实施例,该精炼操作生产具有纤维状的、绒样形态的精炼的钛-铝-钒合金产物(见图2)。例如,该钛-铝-钒合金产物可包含已经在该电精炼过程中沉积在该阴极上的钛-铝-钒绒。该钛-铝-钒合金的绒状结构,独特地提供了一种通过液压和后续在没有粘合剂的辅助下进行烧结而形成近净成形的零件的途径。

[0132] 由于该精炼的钛-铝-钒产物的小体积和精巧特性,可压制近净成形的产物,用于进一步加工。例如,在一种具体实施例中,可使用液压来压制纤维状的该精炼的钛-铝-钒合金产物(钛-铝-钒合金绒)。为达成这一目的,将该钛-铝-钒合金绒置于具有所期望形状的压模内。随后将该模具置于液压机内,在该处施加介于35至65吨/平方米的压力。这一过程可生产近净成形的钛-铝-钒合金零件,该零件随后可经烧结,作为消耗性电极用于真空电弧重熔(VAR)过程中,并依据该产物应用而被熔融或进一步加工。

[0133] 一种具体实施例中,精炼设备可包括反应容器、阴极和阳极。该阳极可呈现为由石英或比钛更惰性的金属(如,镍或铁)作成的穿孔篮子/容器,以容纳从该提取操作获取的钛-铝-钒粗产物。该反应容器容纳该阴极、该阳极和电解质,这些全部用来令该钛-铝-钒粗产物进行电精炼过程。另一具体实施例中,精炼设备可包括反应容器、阴极和阳极。该阳极是由镍、铁或比钛、铝和钒更惰性的金属作成的可移动的穿孔篮子/容器,以容纳从该热提取操作获取的钛-铝-钒粗产物。该反应容器容纳位于底部的该阴极、悬浮在该阴极上方的该阳极、以及被用来令该钛产物进行电精炼过程的电解质。具备随着钛-铝-钒合金被沉积在该阴极上以及绒生长的厚度而调节该阴极与该阳极间的距离,从而防止该阳极-阴极短路的能力,允许在贯穿该精炼操作过程中均维持该阴极与该阳极间的最优距离。例如,在一种具体实施例中,该阴极到阳极的距离是介于2厘米(cm)与4cm之间。

[0134] 一种具体实施例中,该精炼操作过程中所使用的电解质可包括碱金属或碱土金属的卤化物盐或两者的组合,以生产600℃至900℃范围内的熔体。可使用电阻元件炉加热该电解质。将来自该提取操作的待精炼的钛-铝-钒粗产物置于穿孔篮子内,并通过导线连接至电源的正极(+)侧而用作电路中的阳极。一种具体实施例中,可将金属箔置于该反应容器的内部周围,并通过连接至电源的负极(-)侧而用作该阴极。一种具体实施例中,在操纵过

程中,该钛-铝-钒粗产物被氧化(离子化),钛离子、铝离子和钒离子迁移至该阴极,并在该处被还原以形成钛-铝-钒合金绒层,从而作成该精炼的钛-铝-钒合金产物。一些具体实施例中,杂质被浓缩(留下来)在该阳极篮子内或保留在该熔融电解质中。

[0135] 或者,另一具体实施例中,可将金属板形式的阴极放置为平行于该反应容器的底部,并将该阳极篮子悬浮在该板的上方。在这种配置中,可通过在贯穿该精炼操作过程中垂直地移动该阳极篮子,而维持该阴极板与该阳极篮子间的最优距离。该阴极被通过导线连接至电源的负极(-)侧,而该阳极被连接至电源的正极(+)侧。一种具体实施例中,该阴极到阳极的距离是介于2cm与4cm之间。尽管揭示了该电精炼池的多种具体实施例,但本发明并不限于此,也可能是其它用于电纯化池的配置。

[0136] 实施例2

[0137] 通过如下所述的精炼操作来精炼通过热提取操作获得的钛-铝-钒粗产物:将234g的Ti-Al-V提取产物置于500ml镍阳极穿孔篮子内部的一侧。该提取产物的组成为71%Ti、16%Al、8%V和5%O。随后,将具有Ti-Al-V提取产物碎片的该阳极篮子悬浮在反应容器中心并位于阴极的上方,该反应容器由石英(体积为8000ml)作成并填充有7500g由氯化钠(NaCl)和氯化钾(KCl)构成的碱金属卤化物盐掺混物,其中,NaCl:KCl的重量百分数之比为44:56。将环状阴极放置为平行于该反应容器的底部,位于该阳极篮子的下方。阴极与阳极篮子之间的距离为3.0cm。该阴极由钼作成。将碱金属卤化物盐的混合物掺混,以生产温度大约为650°C的熔融盐电解质。将该精炼设备置于保护罩内,并将电极连接至电源。向该保护罩内充入氩气并加热至约850°C。

[0138] 使用在750°C的温度施加的6.0安培直流电流,同时维持0.8至1.3伏特的电势差,借此实施电精炼。一些具体实施例中,该精炼过程在比该盐掺混物的熔点高100°C的温度下实施,以确保完全熔融并避免由于盐蒸发损失而造成的熔点改变。其它具体实施例中,该电势差为介于0.5与2.5伏特之间或介于1.0与1.8伏特之间。40小时后,将该精炼容器冷却至室温。经计算,平均阴极电流密度为0.03A/cm<sup>2</sup>。其它具体实施例中,该电流密度为介于0.01A/cm<sup>2</sup>与1.0A/cm<sup>2</sup>之间或介于0.02A/cm<sup>2</sup>与0.05A/cm<sup>2</sup>之间。通过以去离子水洗涤,将冻结的电解质盐从精炼的钛产物中移除。实施例2生产了103.0g精炼的钛-铝-钒合金(钛-铝-钒绒)。最终产物随后经干燥,以备分析和进一步加工。

[0139] 表1总结了从提取操作获得的多种钛-铝-钒合金产物在该精炼操作之前和之后的组成结果。如本文表1中所例示,在对从具有TiO<sub>2</sub>的含钛精矿和具有V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的含钒精矿的混合物获得的钛-铝-钒热提取粗产物的该精炼操作过程中,钛、铝和钒的元素组成被改变。在精炼操作之后,该绒的产率为介于65.0%至85.0%之间。

表 1

元素	钛-铝-钒产物的组成(重量%)	
	精炼过程之前(粗产物)	精炼过程之后(精炼产物)
Ti	66.0 至 76.0	85.0 至 92.0
Al	11.0 至 21.0	5.0 至 10.0
V	6.0 至 10.0	3.0 至 5.0

[0140]

[0141]	O	3.0 至 7.0	0.2 至 0.6
--------	---	-----------	-----------

[0142] 表1中的数据表明,一些具体实施例中,从该精炼操作获得的钛产物可作为基底金属用于生产Ti-6Al-4V粉末或锭。为了获得具有至少3.0重量%钒的精炼Ti-Al-V绒,钛-铝-钒粗提取产物含有大量的氧(例如,至少3.0重量%)是必不可少的。Ti-Al-V粗产物中大量的氧的缺失,将在该精炼过程中消除钒。这在实施例3中得以证实。

[0143] 实施例3

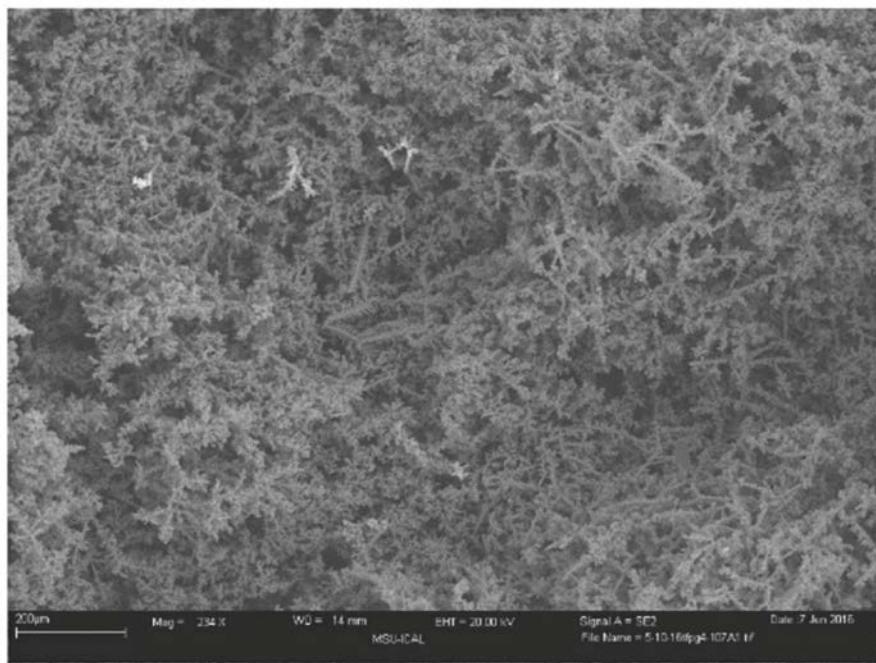
[0144] 根据实施例2中揭示的实验条件,精炼225.0g商用Ti-6Al-4V碎片(分析结果:以重量计,6.0%Al、4.0%V、0.2%O、余量为Ti)。在6.0A电解40.0小时后,收集到142.0g的绒进行分析。分析显示组成为3.2%Al、1.0%V、0.38%O和95.3%Ti。

[0145] 尽管已经详细揭示了本发明的具体具体实施例,但该领域技术人员应知晓,鉴于本公开的整体教导,可对那些细节进行各种修饰和变更。据此,所揭露的特定安排意为仅做示例性说明之用,而非限制本发明的范畴,本发明的范畴为所附权利要求书及其任何和所有等效物所涵盖者给出。



商用Ti-Al-V合金生产步骤与本发明  
具体实施例生产步骤的比较

图1



本发明具体实施例中精炼的Ti-Al-V合金  
绒的扫描电子显微镜(SEM)图像

图2