doi:10.16112/j.cnki.53-1223/n.202511090001
引用格式:万贺利,韩彦龙,王凤康,等. 真空铝热还原钒酸钙制备钒铝合金技术[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版),2026,51(3):13-21.
Citation:WAN Heli,HAN Yanlong,WANG Fengkang,et al. Preparation of Vanadium-Aluminum Alloy by Vacuum Aluminothermic Reduction of Calcium Vanadate[J]. Journal of Kunming University of Science and Technology(Natural Science),2026,51(3):13-21.

真空铝热还原钒酸钙制备钒铝合金技术

万贺利[1,2],韩彦龙[3],王凤康[4*],卢明亮[5],徐　峰[5],常佳姿[1],许　昉[1]
(1. 河北民族师范学院 化学与化工学院,河北 承德 067000; 2. 河北省双碳校园智慧管控技术重点实验室,河北 承德 067000; 3. 河北石油职业技术大学 机械与工程学院,河北 承德 067000; 4. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院,云南 昆明 650093; 5. 承德钒钛新材料有限公司,河北 承德 067000)

摘要: 铝热还原反应放热行为的调控是影响钒铝合金中氧、氮、碳等杂质含量的关键因素之一. 为了制备低杂质高品质钒铝合金,本研究提出了一条真空辅助加热还原钒酸钙($Ca_2V_2O_7$)制备钒铝合金的新路线,实现了铝热还原反应放热量以及合金产品中氧、氮、碳含量的有效调控. 理论分析表明,与 V_2O_5 相比,钒酸钙通过降低吉布斯自由能变(ΔG)和体系温度,可显著降低铝热反应的放热量,有利于反应过程可控. 真空下辅助加热还原钒酸钙的实验结果表明,该方法可实现渣金的良好分离,合金纯度得到显著提升. 研究讨论了原料干燥时间对钒铝合金产品质量的影响,发现将原料干燥 140 min 以上时,铝热还原钒酸钙制备的钒铝合金质量最优,合金中的杂质氧含量降至 0.1%,氮含量降至 0.009%. 研究还发现,将还原副产物炉渣用作耐火材料有助于降低钒铝合金中杂质碳的含量. 最终制得的钒铝合金主相为 Al_8V_5,分布均匀. 该研究有望改变传统钒铝制备工艺,为高品质钒铝合金的工业化生产提供参考.

关键词: 辅助加热;钒酸钙;真空;钒铝合金;炉渣
中图分类号:TF841.3　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1007-855X(2026)03-0013-09

Preparation of Vanadium-Aluminum Alloy by Vacuum Aluminothermic Reduction of Calcium Vanadate

WAN Heli[1,2],HAN Yanlong[3],WANG Fengkang[4*],LU Mingliang[5],
XU Feng[5],CHANG Jiazi[1],XU Fang[1]
(1. Faculty of Chemistry and Chemical Engineering,Hebei Minzu Normal University,Chengde 067000,Hebei,China;
2. Hebei Key Laboratory of Smart Control Technology for Carbon Neutrality Campus,Chengde 067000,Hebei,China;
3. School of Mechanical Engineering,Hebei Petroleum University of Technology,Chengde 067000,Hebei,China;
4. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering,Kunming University of Science and Technology,Kunming 650093,China;
5. Chengde Vanadium and Titanium New Materials Co.,Ltd.,Chengde 067000,Hebei,China)

收稿日期:2025-11-09. **基金项目**:2025 年引进高层次人才科研平台建设经费(CA25073M221A);第八批国家"万人计划"科技创新领军人才项目(KKEC202452002).
作者简介:万贺利(1983-),男,博士,教授级高级工程师. 主要研究方向:钒钛资源利用、钒合金材料制备.
E-mail:wanheli@163.com
通信作者:王凤康(1993-),男,博士,讲师. 主要研究方向:钒合金材料制备、稀有金属提纯.
E-mail:fengkangwang199435@163.com

Abstract: Regulating the exothermic behavior of the aluminothermic reduction reaction is one of the key factors affecting the impurities such as oxygen, nitrogen, and carbon in vanadium aluminum (V – Al) alloy. To prepare high – quality V – Al alloy with low impurities, this paper proposes a novel route for preparing V – Al alloy via vacuum – assisted heating reduction of calcium vanadate ($Ca_2V_2O_7$), achieving effective control over the exothermic heat of the aluminothermic reduction reaction as well as the oxygen, nitrogen, and carbon contents in alloy. Theoretical analysis indicates that, calcium vanadate significantly reduces the exothermic heat of the aluminothermic reaction by lowering both the Gibbs free energy change (ΔG) and the system temperature comparing with vanadium pentoxide (V_2O_5), thereby facilitating process control. Experimental results demonstrate that this method enables good slag – metal separation and significantly improves alloy purity. The influence of raw material drying on the product quality of V – Al alloy was investigated. It was found that drying the raw materials for more than 140 minutes yielded the optimal quality of V – Al alloy prepared via aluminothermic reduction of calcium vanadate, with the oxygen content in the alloy reduced to 0.1% and the nitrogen content to 0.009%. The study also revealed that utilizing the reduction by – product slag as a refractory material can help reduce the carbon impurity content in the V – Al alloy. The main phase of the final V – Al alloy was identified as Al_8V_5, with a uniform distribution. This study is expected to transform the conventional production process of V – Al alloy, guidance for the industrial – scale manufacturing of high – quality V – Al alloy.

Keywords: assisted heating; calcium vanadate; vacuum; vanadium – aluminum alloy; slag

0 引 言

当前,钛合金已广泛应用于航空航天、汽车、生物医药等工程领域,其中含钒钛合金 Ti – 6Al – 4V (TC4)是工业用钛合金的主要品种,占比接近一半[1-2]. TC4 的广泛应用得益于其高强度、低密度、优良的耐腐蚀性及较高的使用温度等优异材料性能[3-5]. 同时,全球超过 70% 的钒铝合金用于生产航空级 TC4 合金. 钒铝合金的质量是决定钛合金质量的关键因素,主要体现在其成分均匀性和杂质含量的控制方面[6-8]. 特别是 C、N、O 作为钒铝合金的主要非金属杂质,是影响钛合金材料的塑性、韧性及疲劳寿命等性能的关键因素. 在航空航天高端含钒钛合金中,低 C、N、O 含量的钒铝合金短流程生产技术已成为我国钛合金材料产业发展的薄弱环节.

我国目前形成了以铝热还原 V_2O_5 为基础的钒铝合金冶炼工艺路线,该工艺为典型的“一步法”,其核心是通过铝热还原 V_2O_5 粉末,以氟化钙或氧化钙为添加剂,高纯石墨为炉衬耐火材料,通过铝热自蔓延反应制备获得钒铝合金[9-12]. 该工艺普遍存在反应放热剧烈、过程控制难度大、杂质含量高及合金成分不均等问题. 为解决这些问题,工业上通常采用铝热还原 + 真空二次熔炼技术,以进一步降低杂质含量并改善合金均匀性. 然而,一步法制备钒铝合金的主要问题在于,铝热还原 V_2O_5 过程中反应放热量大、热量集中释放且放热速率难以控制,导致反应体系温度过高,进而引发石墨耐材向熔体渗碳,同时空气进入熔体加剧渗氮、渗氧反应,最终造成钒铝合金产品中 C、N、O 等非金属杂质含量超标以及合金产品成分偏析严重[13-16]. 为解决一步法产品中 C、N、O 含量超标及成分偏析严重的问题,研究人员在一步法基础上,对生产的钒铝合金进一步进行真空感应精炼,以达到脱除 C、N、O 及合金成分均匀化的目的. 文献[17 – 19]发现,在铝热还原 V_2O_5 过程中,由于反应前期放热量大,容易引起物料喷溅. 根据经验判据,热效应大于 2 300 J/g 时反应能够自发维持,而大于 4 500 J/g 时反应激烈,可能引发爆炸. 杨绍利[20]研究发现,采用铝热还原联合真空精炼法制备的钒铝合金中 C、N、O 含量(分别为 0.1%、0.04%、0.1%)仍未能满足高品质钒铝合金的要求,进一步分析表明,这些杂质主要来源于铝热还原阶段.

铝热还原制备钒铝合金不仅对原料纯度要求严苛,而且反应过程难以控制,影响合金的均匀性和纯度. 同时,合金再经真空熔炼,进一步延长了钒铝合金整体生产周期,增加了生产复杂度和生产成本[21-23]. 因此,上述技术路线大大增加了高端钛合金的生产成本,限制了含钒钛合金在高端领域和更多应用场景的应用. 针对传统工艺中存在的这些问题,本研究创新性地提出了以提钒中间产物钒酸钙为原料,开展铝热

可控反应研究,同时探讨原料的干燥处理及炉渣耐材对合金纯度的影响,旨在开发一条可稳定制备低杂质钒铝合金的可行技术路线.

1 实验与方法

1.1 实验原料

实验所用钒酸钙($Ca_2V_2O_7$)原料为某企业生产的工业级含钒中间产物,还原铝颗粒为工业级纯铝;炉体耐材选用钒铝合金生产过程中产生的炉渣($xCaO \cdot yAl_2O_3$). 各物料组成成分及物理特性如表 1 所示.

表 1　物料组成

Tab. 1　Material composition

原料名称	主要成分含量/%	杂质含量要求/%	粒度	还原热效应 ΔH_{273K}/(kJ·mol^{-1})
钒酸钙	$V_2O_5 \cdot Al_2O_3 \geqslant 99\%$	Fe≤0.1%,Si≤0.05%	≤80 目	-233.98
铝粒	Al≥99.5%	Fe≤0.1%,Si≤0.1%	≤2 mm	-
V_2O_5	$V_2O_5 \geqslant 99.5\%$	Fe≤0.05%,Si≤0.02%	≤80 目	-296.76
炉渣	$xCaO \cdot yAl_2O_3 \geqslant 95\%$	C≤0.10%	≤1 mm	-
高纯石墨	C≥99%	Fe≤0.10%,Si≤0.10%	-	-

1.2 实验设备与实验流程

本研究采用的主要设备包括:5 kg 真空感应熔炼炉(型号:ZG-5)、真空混料干燥一体机、制样机. 其中,5 kg 真空感应熔炼炉是本研究使用的核心设备,其线圈尺寸为Φ 25 cm×35 cm,精炼极限温度可达 2 000 ℃,极限真空度为 5 Pa.

本研究开发了一种真空条件下可控升温制备高品质钒铝合金的新工艺. 在真空条件(≤50 Pa)下,以反应副产物炉渣作为炉衬耐火材料,通过辅助加热还原钒酸钙制备钒铝合金,具体工艺流程如图 1 所示. 升温速率设定为 20 ℃/min,升温至 1 500 ℃ 后保温 2 h. 实验过程中,原料钒酸钙和铝的质量比初步设定为 2.2∶1. 与传统钒铝合金自蔓延合成工艺相比,本方法以提钒中间体钒酸钙为原料,替代了传统工艺中的高纯 V_2O_5 和造渣剂(CaO/CaF_2)[24-25].

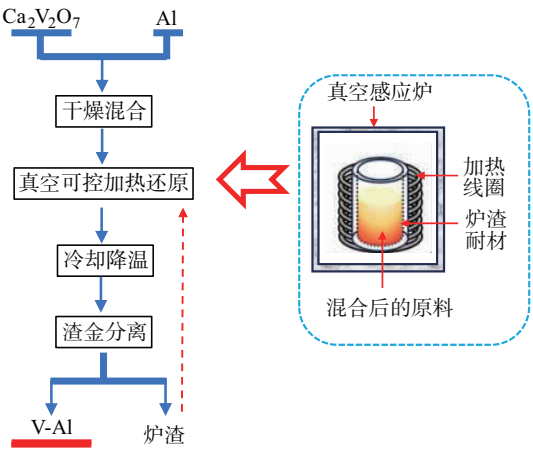


图 1　钒铝合金制备工艺流程图

Fig. 1　Schematic diagram of the preparation of V-Al alloy

1.3 样品表征

采用 LECO TCH600 型氧氮氢分析仪和 LECO C/S 230 型碳硫分析仪,分别测定钒铝合金样品中氧、碳、氮(O、C、N)及铁、硅(Fe、Si)杂质元素含量;采用德国布鲁克公司 D8/Advance 型 X 射线衍射仪对合金及炉渣产物进行物相分析;采用 S3400 N 型扫描电子显微镜(配备能谱仪)分析合金微观结构,并通过点扫描法分析合金中铝、钒元素的分布情况.

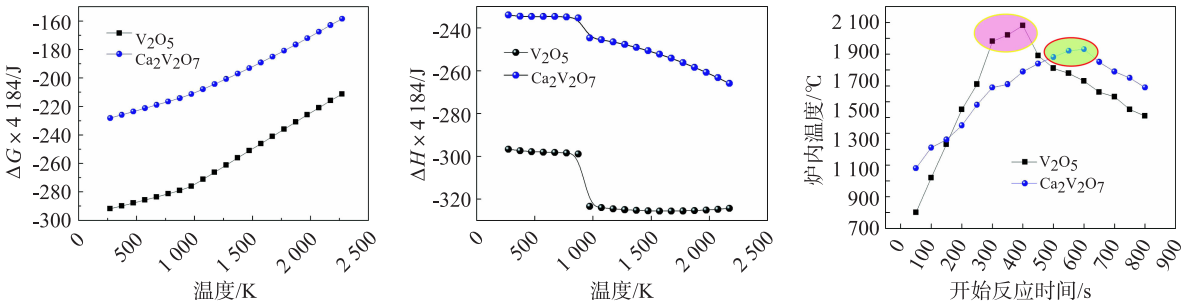
2 实验结果与讨论

2.1 理论分析

钒铝合金生产过程中的放热控制是影响合金质量的关键因素. 图 2 对比了传统铝热自蔓延还原方法与辅助加热还原钒酸钙的放热特性. 图 2(a)展示了不同原料的反应可行性,其中 ΔG 表示吉布斯自由能. 结果表明,V_2O_5 的铝热还原反应比钒酸钙更易发生. 同时,计算分析了两者的铝热还原放热行为,结果如图 2(b)所示,其中 ΔH 表示热效应值. 结果表明,以 V_2O_5 为原料时的放热量显著高于钒酸钙,且随着温度

升高,V_2O_5 的放热量持续增加,而钒酸钙的放热量则逐渐降低. 该结果进一步表明,以钒酸钙为原料时反应热可控性更强,更有利于维持还原反应稳定进行.

此外,对两种原料铝热还原过程中的系统升温过程进行了监测,炉内温度变化如图 2(c)所示. 结果表明,在传统工艺中采用铝热还原 V_2O_5 时,炉温急剧升高,瞬时放热量大,不利于整个过程的反应控制. 而以钒酸钙为原料进行还原时,炉温缓慢上升,无明显突变现象,反应放热更稳定,过程易控,与理论分析结果一致. 这表明,采用钒酸钙进行铝热还原的放热平稳性更好,相较于 V_2O_5 铝热还原,更不容易发生喷溅,有助于提高合金收率及反应过程的安全性. 传统工艺采用敞口石墨炉体,冶炼过程中易发生喷溅,不仅造成大量炉渣外溢,影响环境,还会导致部分钒损,因喷溅导致的钒损最高时超过 0.5%.

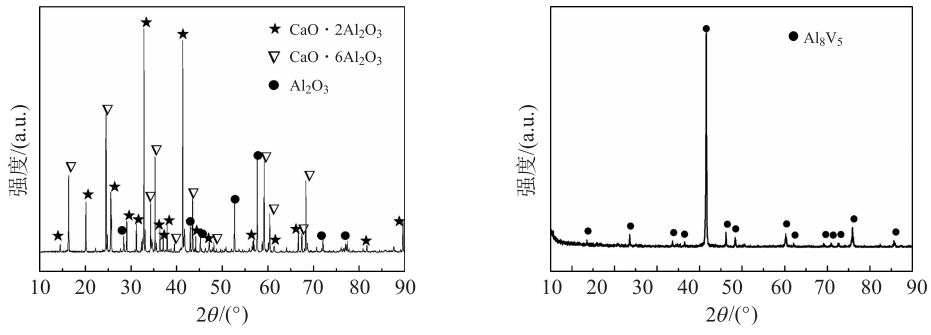


(a)不同原料的 ΔG 与温度的变化规律　(b)不同钒氧化物的 ΔH 与温度的变化规律　(c)不同原料铝热反应过程中炉内实际温度

图 2　铝热反应的放热行为

Fig. 2　The exothermic behavior of the aluminothermic reduction reaction

为了对产物进行分析,实验中将钒酸钙原料与铝粉按特定比例充分混合后,置于炉内自制的坩埚中. 当炉内压力降至 50 Pa 以下时开始加热,升温至 1 500 ℃. 为加速初始还原反应并确保钒酸钙完全还原,在原料中添加少量高纯 V_2O_5(1% ~3%),以改善初期升温效果、强化还原过程并提高钒回收率. 对所得合金和炉渣进行物相分析,结果如图 3 所示. 炉渣主要由 $CaO·2Al_2O_3$、$CaO·6Al_2O_3$ 和 Al_2O_3 组成,未检测到钒化合物(图 3(a)),表明钒酸钙已完全还原,生成了钒铝合金和铝酸钙炉渣. 所得炉渣纯度较高,可作为自制反应坩埚的耐火材料,实现副产物高值化利用. 对所得合金进行表面处理后分析其内部物相组成,结果如图 3(b)所示,合金主相为 Al_8V_5. 由于反应完全且渣金分离彻底,合金中未检出其他物相.



(a)炉渣　(b)合金

图 3　钒酸钙铝热反应后得到炉渣与合金物相分析结果

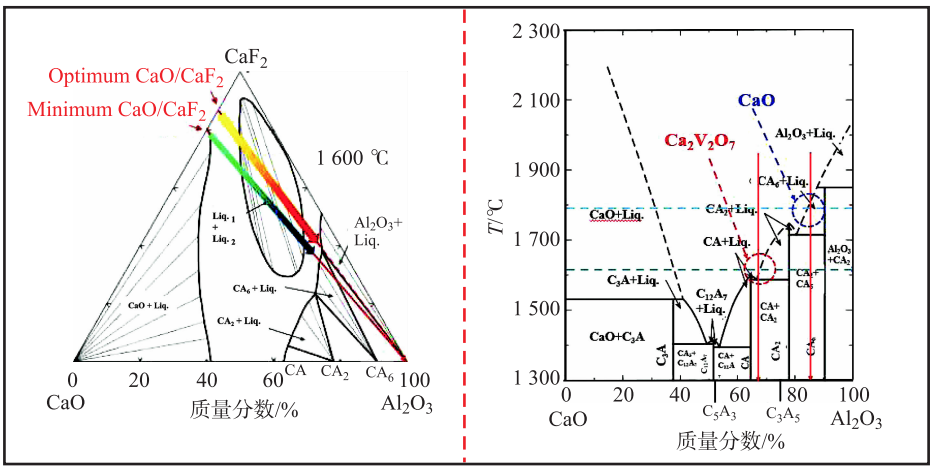
Fig. 3　X – ray diffraction patterns of the alloy and slag obtained from the reduction of calcium vanadate

为进一步分析以钒酸钙为原料所得副产物炉渣对合金质量的影响及其作为耐材的可行性,本文以传统工艺采用氟化钙/氧化钙作为造渣剂的体系为对照,开展系统理论计算及相图分析,结果如图 4 所示. 在以氟化钙为添加剂的炉渣体系中,增加氧化钙或氟化钙的添加量可扩大 1 600 ℃ 时的液相区,如图 4(a)所示. 液相区越大,炉渣的流动性越好、黏度越低,越有利于渣金有效分离和合金成分均匀化. 但在传统合金生产中,使用氟化钙作为添加剂时,800 ℃ 以上易发生如下副反应[12]:

$$Al_2O_3(s)+3CaF_2(s)=3CaO(s)+2AlF_3(g) \quad (1)$$

$$CaF_2(s)+2H_2O(g)=2HF(g)+Ca(OH)_2(s) \quad (2)$$

这些副反应会导致氟化钙水解生成有害气体 HF，不仅降低添加剂效果，还会造成严重环境污染[26]. 同时，以氧化钙作为炉渣改性剂会向反应体系中引入杂质，影响合金的最终纯度；若提高添加剂的纯度，又会大幅增加生产成本. 相比之下，由图 4(b)可以看出，以提钒中间体钒酸钙为原料所得渣系可避免上述问题，不仅有助于降低炉渣体系的熔点、改善炉渣流动性，确保渣金完全分离并抑制合金氧化，还能避免有害气体的释放，有利于生态环境保护. 因此，以钒酸钙为原料是优化炉渣体系性能、提升合金品质的理想替代方案.



(a) 氧化钙或氟化钙作为添加剂　　(b) 钒酸钙作为原料

图 4　不同渣系结构分析

Fig. 4　Analysis of different slag system structures

因此，将钒酸钙与金属铝按一定比例在真空条件下辅助加热还原，并对所得合金的微观结构进行进一步分析，主要元素分布如图 5 所示. 合金样品中两相分布均匀，经物相分析确定主相为 Al_8V_5，伴随少量的 AlV，并检测到微量 Si、Fe 和 O 杂质. 采用传统的铝热还原法，以 V_2O_5 和钒酸钙为原料还原制备的钒铝合金中，O 含量高达 0.15%～0.2%，且 O 含量高且波动较大. 而本文采用真空辅助加热还原方式制备的合金样品，O 含量可控制在 0.12% 以下.

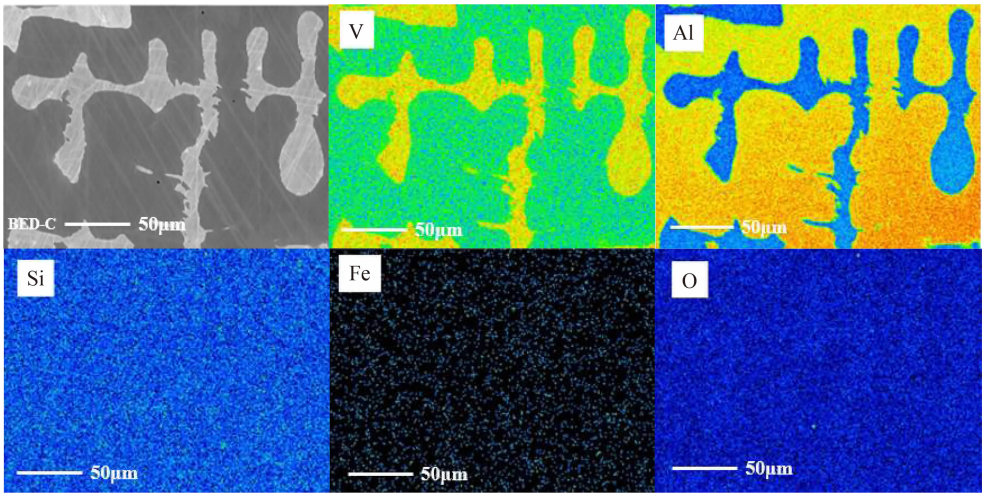


图 5　合金微观结构及元素分布

Fig. 5　Alloy microstructure and element distribution

2.2 原料预处理对产品质量的影响

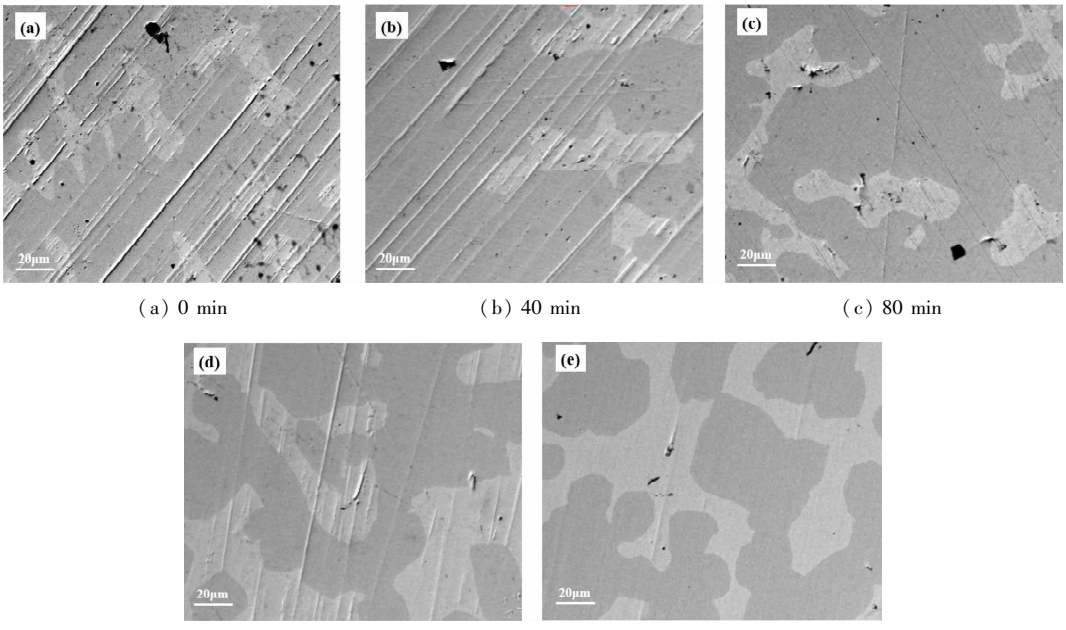
由于所用钒原料及添加剂种类不同,原料在选择和预处理过程中会含有一定水分. 高温下原料中的水分含量会对合金中的O、N等杂质含量产生较大影响,因此需要重点关注原料中的水分对反应过程及合金质量的影响. 原料(钒酸钙、氧化钒、氧化钙、氟化钙等)中的水分会导致合金内部产生孔隙或裂纹,严重影响合金纯度及产品收率. 因此,在反应前期需对原料进行脱水预处理. 实验中对原料预处理温度控制在90~100 ℃,这一温度范围接近水分蒸发温度,有利于获得超低水分原料. 实验研究了不同干燥时间对原料脱水效果的影响,结果如表2所示. 原料混合后的初始含水量约为0.05%;随着干燥混合时间的延长,含水量逐渐降低;当干燥时间达到140 min时,原料含水量降至0.01%. 进一步延长干燥混合时间,含水量下降趋势明显减弱,最终达到自由水脱除的上限,脱水量基本不再发生变化,表明此时脱水已接近极限.

表2 原料在进行不同的干燥时间后水分含量

Tab. 2 The moisture content of the material after different drying times

编号	干燥时间/min	水分残留量/%
1	0	0.05
2	20	0.05
3	40	0.04
4	60	0.03
5	80	0.03
6	100	0.02
7	120	0.015
8	140	0.01
9	160	0.01
10	180	0.01

图6为不同原料干燥时间下制备的钒铝合金微观结构. 由图6(a)可知,未经干燥处理的原料制备的合金内部含有大量孔隙,这主要是因为原料中的水分在反应过程中气化形成气体,未能及时有效排出而进入合金内部,表明原料中的水分含量直接影响合金致密性. 经过不同干燥时间处理后还原制备的合金微观结构差异显著:随着原料干燥时间的延长,合金样品中孔隙数量逐渐减少(图6(b)~图6(c)). 当干燥混合时间延长至100 min时,原料中水分脱除量较多,高温下残留水分生成的气体相应减少,残留水分对合金品质影响较弱. 微观结构分析还发现,此时合金孔隙数量最少,致密度显著提高(图6(d)~图6(e)). 上述结果表明,原料干燥脱水可有效减少合金内部孔隙,是制备高品质钒铝合金的关键步骤.



(a) 0 min (b) 40 min (c) 80 min

(d) 100 min (e) 120 min

图6 原料进行不同干燥时间后铝热还原得到的合金内部微观形貌

Fig. 6 The microstructure of V – Al alloy samples obtained under different raw material drying times

为系统研究原料干燥预处理对合金质量的影响，进一步对不同干燥脱水时长处理后所得合金中 O、N 杂质含量进行分析，结果如图 7 所示. 结果表明，原料未经干燥时，合金中 O、N 杂质含量分别为 0.265% 和 0.041%；随着干燥时间的延长，O、N 含量逐渐降低. 具体而言，当原料干燥预处理时间为 120 min 时，合金中 O 含量降至 0.115%，N 含量降至 0.011%；当干燥预处理时间延长至 140 min 时，钒铝合金中 O 含量降至 0.1%，N 含量仅为 0.009%. 此时合金中 O、N 杂质含量降至最低，获得高纯度的钒铝合金样品.

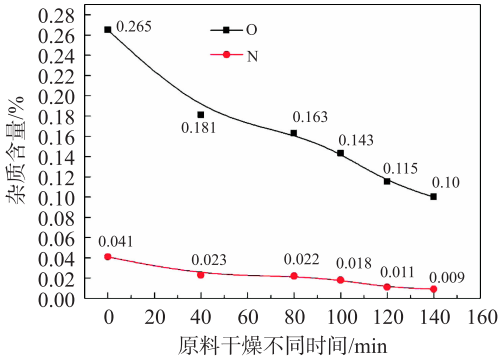


图 7　原料在进行不同干燥时长后反应得到的合金中 O、N 含量

Fig. 7　O and N contents in alloys obtained by reacting raw materials after different drying treatments

2.3 耐火材料结构对合金 C 含量的影响

采用钒酸钙作为含钒原料的另一优势在于，其副产物可作为炉衬耐火材料，从而降低合金中的 C 含量. 为进一步评估炉渣作为炉衬耐材的效果，对比分析了采用石墨坩埚和副产物炉渣作为耐材所得合金中的 C 含量，结果如图 8 所示. 结果表明，采用石墨作为坩埚耐材时，合金中的 C 含量超过 0.03%；而采用炉渣副产物作为耐材时，合金中的 C 含量显著降低，均低于 0.025%. 此外，对钒及其他杂质含量进行检测分析，结果显示：V 含量为 55% ~56%，O 含量≤0.10%，N 含量≤0.009%，Fe 含量≤0.15%，Si 含量≤0.12%，余量为铝. 这表明石墨耐火材料会导致合金 C 含量升高，而采用炉渣作为炉衬材料可显著降低合金 C 含量，有助于获得超低 C 的钒铝合金. 此外，传统铝热自蔓延法制备钒铝合金过程中大量使用石墨坩埚，不仅难以降低合金 C 含量，还会产生大量石墨废料，造成资源浪费与环境污染. 因此，真空辅助加热铝还原钒酸钙工艺不仅反应过程可控、合金纯度优异，还能减少含 C 固废产出，具有良好的工业应用潜力.

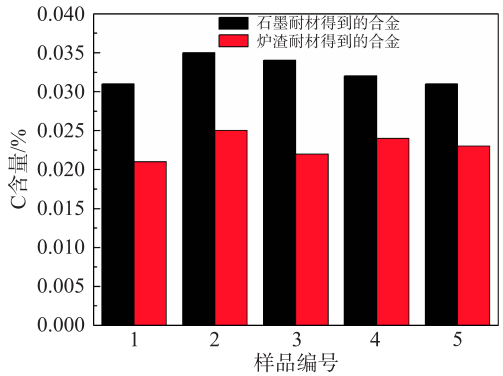


图 8　不同材质的坩埚耐材得到合金中的杂质 C 含量

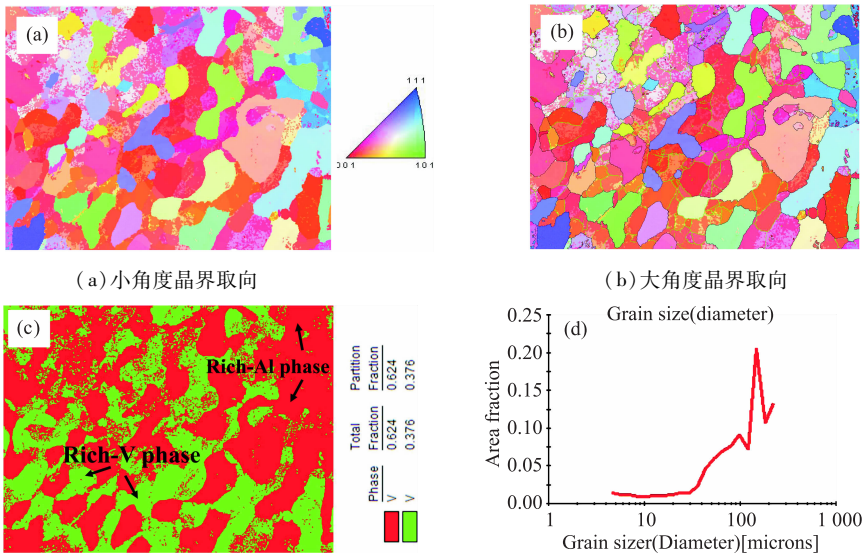
Fig. 8　C content of alloy produced using different refractory lining materials.

2.4 合金微观结构及物相分析

对经 120 min 干燥处理后的钒酸钙为原料制备的合金进行微观形貌分析发现，由于钒和铝的富集程度不同，区域微观结构存在显著差异. 合金样品中两种元素的主要富集区域大致可分为主要物相 Al_8V_5 和少量 AlV 相，推测这两种金属元素主要以这两种物相的晶体结构析出，该析出行为会影响合金的均匀性. 此外，Al_8V_5 相的均匀分布将影响合金的脆性，脆性增加将导致部分气体杂质渗入，进而影响合金的纯度[27]. 为验证这一结果，采用电子背散射衍射（Electron Back - scattering Diffraction，EBSD）技术对合金样品内部微观结构进行进一步分析，结果如图 9 所示. 图 9（a）和（b）分别为钒铝合金的小角度和大角度晶界取向信息，其中取向角 $2° < \theta < 15°$ 的晶界用绿线标记，$\theta \geq 15°$ 的晶界用黑线标记. 结果表明，富钒相中形成了取向角为 2° ~15° 的晶界. 图 9（c）显示，合金主相 Al_8V_5 的晶粒取向（取向成像显微镜 OIM）倾向于[101]和[111]方向，而 AlV 相的晶粒取向为[001]，表明 AlV 相可促进再结晶行为和晶粒细化. 合金晶粒尺寸分布如图 9（d）所示，AlV 晶粒以小尺寸为主，而 Al_8V_5 晶粒尺寸较大. 合金中较大尺寸的 Al_8V_5 颗粒会导致合金脆性增加，在合金冷却及预处理过程中将引发裂纹和孔隙，从而提高杂质（O、N）的渗入概率. 该分析结果与文献[28 - 29]的报道一致，即合金中 Al_8V_5 相的数量及其分布均匀性直接影响合金成分的均匀性及杂质含量.

3 结　论

本研究以钒酸钙（$Ca_2V_2O_7$）为原料，开发了真空铝热还原一步法制备高品质钒铝合金技术，主要结论



(a)小角度晶界取向　(b)大角度晶界取向

(c) Al_8V_5 的晶粒取向　(d)合金晶粒尺寸分布

图 9　合金样品的 EBSD 分析结果

Fig. 9　The EBSD analysis of alloy samples

如下:

1)实现了铝热还原反应放热的协同调控. 所得合金主相为 Al_8V_5,该相在合金中均匀分布,更有利于获得高纯度合金.

2)该方法实现了渣金的有效分离,同时实现了炉渣的高值化回收利用. 原料干燥脱水处理可提升合金纯度. 当原料干燥 140 min 后,原料中的水分脱除效果最佳,所得合金内部孔隙及裂痕明显减少,有效降低了水分对合金纯度的影响.

3)以干燥处理后的钒酸钙为原料进行还原,所得合金中 O 含量≤0.1%,N 含量≤0.009%,Fe 含量≤0.15%,Si 含量≤0.12%.

4)以炉渣作为炉衬耐火材料,可将合金 C 含量降至 0.025% 以下,进一步提高了合金纯度. 以钒酸钙作为原料,在提高合金纯度的同时,进一步降低了 F 和 C 的排放,有利于环境保护,具有工业化应用前景.

参考文献:

[1] POLISHETTY A, NOMANI J, LITTLEFAIR G. Effect of transus based heat treatment on material characterisation of wrought and additive titanium alloy Ti－6Al－4 V[J]. Materials Today: Proceedings, 2022, 59: 1749－1753.

[2] 吴优,陈东辉,刘武汉,等. 2023～2024 年全球钒工业发展报告[J]. 钢铁钒钛, 2025, 46(6): 20－28.
WU Y, CHEN D H, LIU W H, et al. Global vanadium industry development report in 2023－2024[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2025, 46(6): 20－28.

[3] JIANG P, FENG Z Q, LIU D W, et al. Microstructure, tensile properties and rollability of V－5(Al－5Ti－1B) alloys for hydrogen separation[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 947: 169684.

[4] ALI SHAH S W, ALI S, ULLAH H, et al. Material characterization of Ti_6Al_4V alloy additively manufactured using selective laser melting technique[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2024, 33: 1756－1763

[5] 万贺利,徐宝强,李东明,等. 航空航天级钒铝中间合金的国内研究现状[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版), 2019, 44(2): 11－18.
WAN H L, XU B Q, LI D M, et al. Research status of aerospace grade vanadium aluminum intermediate alloy in China[J]. Journal of Kunming University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2019, 44(2): 11－18.

[6] 马朝辉. 电铝热法制备高品质钒铝合金及冶炼渣综合利用研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2015.
MA Z H. Study on preparation of high quality V－Al alloy by electro－aluminothermic process and comprehensive utilization of melting slag[D]. Shenyang: Northeastern University, 2015.

[7] LI L J, LI B J, WAN H L, et al. Study of controlled aluminum－vanadium alloy prepared by vacuum resistance furnace[J]. In-

ternational Journal of Photoenergy,2021,2021:7055415.
[8] 李进. 微波辅助自蔓延合成钒铝合金的研究[D]. 重庆:重庆大学,2012.
LI J. Study on synthesis of V – Al alloy by microwave – assisted self – propagating[D]. Chongqing:Chongqing University,2012.
[9] LIU S P,LI J,LV X W. Synthesis of V – Al alloy by microwave – assisted self – propagating[J]. Metals International,2011,16:41.
[10] WANG L,WAN H L,XIONG H,et al. Investigation and study on the novel method of preparing Al – V alloy by electrode assisted heating[J]. Journal of Materials Research and Technology,2020,9(5):10576 – 10584.
[11] 李建兵. 钒铝合金的生产方法综述[J]. 铁合金,2017,48(6):13 – 15.
LI J B. Summary on the process of producing vanadium – aluminum alloy[J]. Ferro – Alloys,2017,48(6):13 – 15.
[12] YEE S L,WAN H L,CHEN M,et al. Development of a cleaner route for Aluminum – Vanadium alloy production[J]. Journal of Materials Research and Technology,2022,16:187 – 193.
[13] ZHANG Y F,HU X W,LIU F G,et al. Experimental and quantum chemical investigations on the generation mechanism of Al – V intermediate alloy by aluminothermic reduction of $NaVO_3$[J]. Journal of Alloys and Compounds,2023,945:169252.
[14] 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.
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.
[15] 李建兵,陈彦兄,李晓东,等. 铝热法制备钒铝合金过程中 Fe、Si、O、C 等杂质的控制[J]. 湖南有色金属,2023,39(4):68 – 71.
LI J B,CHEN Y X,LI X D,et al. Control of Fe,Si,O,C and other impurities in the process of aluminothermic preparation of vanadium aluminum alloys[J]. Hunan Nonferrous Metals,2023,39(4):68 – 71.
[16] 李东明,卢明亮,万贺利,等. 电铝热法生产钒铝合金的研究[J]. 河北冶金,2017(11):37 – 41 + 57.
LI D M,LU M L,WAN H L,et al. Study on the production of vanadium – aluminum alloy by electro – aluminothermic process[J]. Hebei Metallurgy,2017(11):37 – 41 + 57.
[17] GAO Z J,LU H M. Preparation of Ti – Al – V alloys by aluminothermic reaction[M]//Energy Technology 2016:Carbon Dioxide Management and Other Technologies. Cham:Springer International Publishing,2016:65 – 72.
[18] 李军,吴恩辉,侯静,等. 电铝热还原法制备钒铝合金的试验研究[J]. 中国有色冶金,2017,46(6):29 – 32.
LI J,WU E H,HOU J,et al. Experimental study on vanadium – aluminum alloy preparation by electrical aluminum thermal reduction process[J]. China Nonferrous Metallurgy,2017,46(6):29 – 32.
[19] 孙斌. 真空感应精炼制备 55 钒铝合金的研究[D]. 昆明:昆明理工大学,2024.
[20] 杨绍利. 钒钛材料[M]. 北京:冶金工业出版社,2007.
[21] AGAFONOV S N,KRASIKOV S A,PONOMARENKO A A,et al. Phase relations in the aluminothermic reduction of ZrO_2[J]. Inorganic Materials,2012,48(8):813 – 820.
[22] YEE S L,WANG X D,WAN H L,et al. Phase relationship in V_2O_3 – rich region of the V_2O_3 – CaO system between 1573 – 1773 K at $PO_2 = 10^{-10}$ and 10^{-11} atm[J]. Calphad,2021,74:102301.
[23] WAN H L,XU B Q,WANG L,et al. A novel method of AlV55 alloy production by utilizing AlV65 alloy scrap[J]. Vacuum,2018,155:127 – 133.
[24] KELLER J G,DOUGLASS D L. The high – temperature oxidation behavior of vanadium – aluminum alloys[J]. Oxidation of Metals,1991,36(5):439 – 464.
[25] WAN H L,XU B Q,LI L J,et al. Electrode heating effects on preparation of Al – 65V alloy[J]. Journal of Central South University,2020,27(1):1 – 9.
[26] BELLOMO S,AIUPPA A,D' ALESSANDRO W,et al. Environmental impact of magmatic fluorine emission in the Mt. Etna area[J]. Journal of Volcanology and Geothermal Research,2007,165(1/2):87 – 101.
[27] HUBER B,RICHTER K W. Observation of the new binary low temperatures compound AlV[J]. Journal of Alloys and Compounds,2010,493(1/2):L33 – L35.
[28] 张苏新,常福增,祁健,等. V_2O_3 粉末真空铝热法制备 AlV55 合金的研究[J]. 钢铁钒钛,2025,46(2):33 – 38.
ZHANG S X,CHANG F Z,QI J,et al. Preparation of VAl55 alloy by vacuum aluminothermy with V_2O_3 powder[J]. Iron Steel Vanadium Titanium,2025,46(2):33 – 38.
[29] SUN B,WAN H L,XU B Q,et al. Study on Al evaporation during AlV55 melting and alloy preparation[J]. Metals,2024,14(4):466.

(编　辑:陈　菊)