



TiO₂-FeO-(SiO₂,CaO,MgO)三元渣系的流变特性

李生平¹, 吕学伟¹, 宋兵², 缪辉俊², 韩可喜²

(1. 重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400044;

2. 攀钢集团研究院有限公司, 攀枝花 617000)

摘要: 利用内圆柱体旋转法测试 TiO₂-FeO-SiO₂、TiO₂-FeO-CaO 和 TiO₂-FeO-MgO 三元高钛渣体系的黏度和熔化性温度的变化规律, 并结合 XRD 及激光拉曼光谱对高钛渣结构进行初步的表征。结果表明: SiO₂ 含量增加会提高三元钛渣黏度及熔化性温度, 恶化熔渣流动性。CaO 和 MgO 含量增加会降低钛渣黏度及熔化性温度, 改善熔渣流动性; 钛渣完全熔化后, 黏度约为 70~100 mPa·s, 继续升高温度对钛渣黏度无显著影响。经 XRD 和 Raman 光谱分析可知: 钛渣凝固后 TiO₂ 以金红石形式存在。SiO₂、MgO 和 CaO 的添加对 TiO₂-FeO 二元钛渣拉曼特征峰影响不大, 但均能使特征峰发生红移; Ca²⁺和 Mg²⁺以网络修饰子形式进入钛氧八面体, 形成 CaTiO₃ 和 MgTi₂O₅。

关键词: 高钛渣; 黏度; 拉曼光谱; 结构表征

中图分类号: TF803.3

文献标志码: A

随着天然金红石资源的减少, 采用钛铁矿生产高钛渣已成为钛工业的主要发展趋势。电炉冶炼钛铁矿是目前制备高钛渣的主流工艺^[1-2]。电炉冶炼工艺的核心是后期的渣铁分离, 决定着钛渣的冶炼成本、品位, 而决定渣铁分离的关键因素是渣相在高温下的流变特性。

国内外对于高钛渣黏度的研究较少, 所能见到公开发表的文献主要包括前苏联科学院工作者^[1]测量不同 TiO₂、Ti₂O₃、FeO、MgO 含量下的高钛渣黏度。研究发现, 一旦高钛渣完全熔化后, 其表观黏度均为 100~300 mPa·s, 同时 Ti₂O₃、Al₂O₃ 和 MgO 的添加会增加渣相的体相黏度, FeO、Cr₂O₃、MnO 和 CaO 的添加可降低钛渣的黏度, 但其测试准确度受到后来很多学者质疑, 一方面可能是受黏度计的精确度限制, 很难测量黏度值低于 100 mPa·s 的渣; 另一方面, 炉渣高温下保温时间只有 15~20 min, 因此, 其测试结果的准确性受到质疑。TUSET 等^[3]报道了其 TiO₂-Ti₂O₃-MgTiO₃ 三元体系下的 54 种渣样的黏度实验, 得出结论: 无论化学成分如何变化, 炉渣完全融化后, 黏度均为 50~100 mPa·s, 即使温度继续升高, 黏度也不受影响。遗憾的是 TUSET 等^[3]并未给出详细的黏度数据及炉渣的粘温曲线。HANDFIELD 等^[4]研

究工业高钛渣的黏度, 研究发现钛渣完全熔化后, 黏度约为 30 mPa·s, 继续升温, 其黏度无明显变化, 但仅报道了 FeO(15%)和 FeO(3.3%)(质量分数)两种钛渣, 更详细的数据没有公开。高国强等^[5]研究化学组分及温度对钛渣的黏度和熔点的影响。研究发现当钛渣中 TiO₂ 的还原度为 0.2~0.3 时, 黏度最低, 一定量的 Ti₂O₃ 有利于钛渣的冶炼; 还原度高(>0.45)则会增加钛渣的黏度和熔点。赵志军等^[6-7]研究 Al₂O₃ 和 FeO 对钛渣生产的影响, 研究发现保持一定的 FeO 浓度以及控制 Al₂O₃ 浓度对于正常冶炼非常重要。无论是合成渣还是工业高钛渣, 均具有明显短渣的特点, 在熔化性温度以上, 黏度很低, 在接近熔化性温度附近时, 黏度突然变大, 有少量结晶固体析出悬浮在熔体中, 使熔体变得粘稠。

TURKDOGAN^[8]指出钛渣中的 TiO₂ 主要是八面体结构形式排列。钛渣中的四价钛离子的酸性并未表现出比氧化铝强比二氧化硅的弱, 高炉渣中添加适量的 TiO₂ 可以降低炉渣的黏度。液态熔渣中的 TiO₂ 和 SiO₂ 因固态时的结构差异性所表现出的性质有很大差异。TOROMANOFF 等^[9]和 TOGURI^[10]研究了索雷尔渣中主要物相——镁钛矿(FeO·MgO·4TiO₂)对其钛渣性质的影响规律。渣中二氧化钛主要以 6 配位八面体

结构，二氧化钛的熔点也较低价钛氧化物的熔点低，低价钛含量增加可改变钛渣的物理性质。

现有的大型电炉冶炼工艺渣铁分离效率低、冶炼过程能耗偏高，使得钛渣的生产成本较高。攀枝花地区钛精矿生产得到的钛渣，氧化钙和氧化镁含量高^[11-12]。关于这类钛渣的高温流变特性及熔体结构数据的报道缺乏。本文作者旨在研究高钙镁硅型钛渣的黏度，并结合高温下熔体的结构揭示其流变行为，以丰富高钛渣的黏度基础数据，为提高渣铁分离效率提供依据。

1 实验

1.1 实验原料及制备

基于攀钢 85 钛渣化学成分用合成法制备三元高钛渣试样，试剂均为分析纯，如表 1 所列。其中 FeO 与 CaO 分别由草酸亚铁及碳酸钙在隔绝空气条件下分解得到。渣中的 Ti₂O₃ 全部换算为 TiO₂。实验前后钛渣的化学成分及变化如表 2 所列，是由 XRF 分析所得。

表 2 攀钢现场 85 渣的化学成分

Table 2 Main chemical composition of Panzhihua 85 slag (mass fraction, %)

TiO ₂	Ti ₂ O ₃	FeO	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	MnO	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₅
68.72	13.21	9.49	2.84	0.58	1.32	2.06	1.36	0.13	0.29

表 3 实验前后钛渣的化学成分

Table 3 Chemical composition of titanium slag before and after experiment

Sample No.	Composition before experiment, w/%					Composition after experiment, w/%					
	TiO ₂	FeO	CaO	MgO	SiO ₂	TiO ₂	FeO	CaO	MgO	SiO ₂	MoO _x
1	87.98	10	2	—	—	86.72	9.83	2.04	—	—	1.41
2	86.18	9.82	4	—	—	84.84	9.75	3.92	—	—	1.49
3	84.47	9.53	6	—	—	82.93	9.34	5.87	—	—	1.86
4	82.59	9.41	8	—	—	80.92	9.28	7.79	—	—	2.01
5	88.88	10.1	—	1	—	86.43	10.1	—	1.06	—	2.46
6	87.98	10	—	2	—	86.14	9.89	—	1.94	—	2.03
7	87.08	9.92	—	3	—	85.32	9.48	—	3.19	—	2.01
8	86.18	9.82	—	4	—	84.07	9.61	—	4.21	—	2.11
9	89.33	10.2	—	—	0.5	88.04	10.1	—	—	0.61	1.24
10	88.88	10.1	—	—	1	87.32	9.97	—	—	0.97	1.74
11	88.43	10.1	—	—	1.5	86.96	9.85	—	—	1.58	1.61
12	87.98	10	—	—	2	86.51	9.71	—	—	2.24	1.54

1.2 实验设备及方法

本实验使用内圆柱体旋转测试法^[13-15]。所用的主要设备为高温黏度测试仪，其装置如图 1 所示。实验所用测头和坩埚均为钼制。黏度测试前，先在室温下用标准硅油校准(Brookfield DV-II+)仪器，将经真空电弧炉充分预熔后的渣样放入钼坩埚并置于黏度炉中，通过抽高真空结合通高纯氩气如此反复洗炉 3 次以严格控制气氛保护 FeO，后经一定升温速率升至 1700 ℃ 以上。当炉温达到实验温度后保温 60 min，精确控制温度在±1 ℃。实验设定转速为 24 r/min，采用降温法定点测试黏度。对黏度测试后的高钛渣进行

表 1 实验所用化学试剂

Table 1 Chemical reagent in present experiment

Chemical reagent	Purity, w/%
TiO ₂	≥99.0
FeC ₂ O ₄	≥98.0
MgO	≥99.0
CaCO ₃	≥99.0
SiO ₂	≥99.0

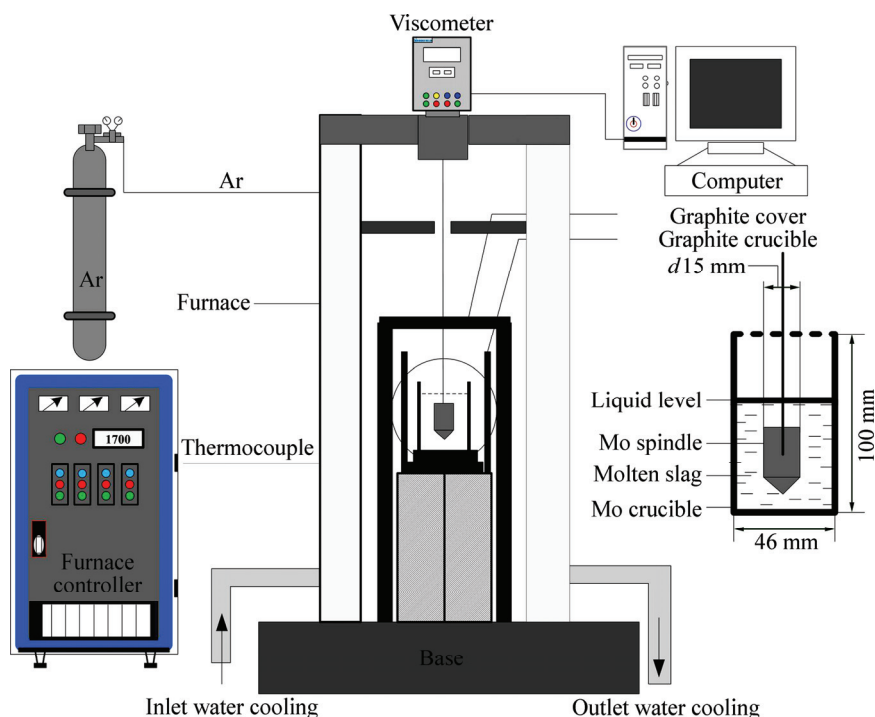


图 1 高温黏度测试设备

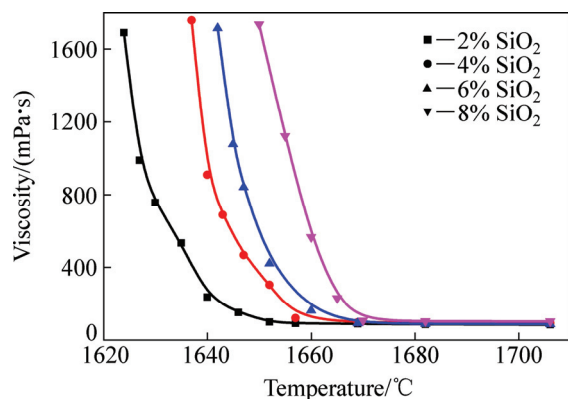
Fig. 1 Experimental apparatus for viscosity measurement

XRF 及 XRD 分析处理, 并运用拉曼光谱对通过高温熔化并经 Ga-In-Sn 合金快速凝固后的高钛渣进行结构表征。

2 结果与讨论

2.1 $\text{TiO}_2\text{-FeO-SiO}_2$ 渣系黏度

SiO_2 对 $\text{TiO}_2\text{-FeO-SiO}_2$ 三元钛渣黏度影响规律如图 2 所示。由图 2 可知, 随着 SiO_2 含量从 2% 增至 8%,

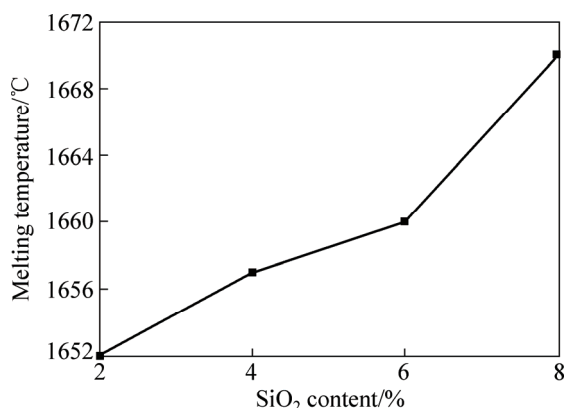
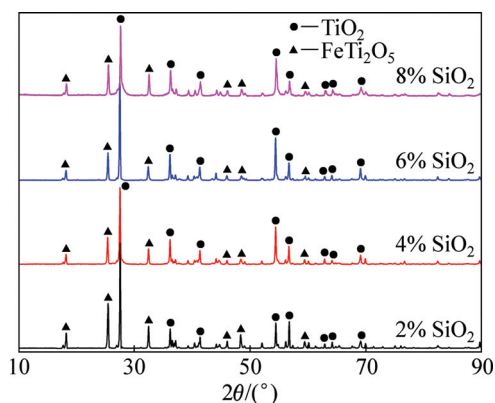
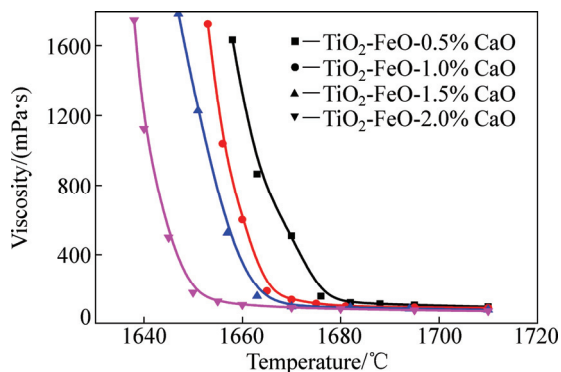
图 2 $\text{TiO}_2\text{-FeO-SiO}_2$ 三元渣系黏温曲线Fig. 2 Viscosity-temperature curves of ternary slag $\text{TiO}_2\text{-FeO-SiO}_2$

其黏度随温度变化趋势基本相似, 每条曲线上均有一个明显转折点, 其转折点对应温度如图 3 所示, 每增加 2% SiO_2 , 钛渣转折温度增加近 10°C 。当温度在转折点温度附近时, 随温度降低, 黏度从 $200\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 增至 $1800\text{ mPa}\cdot\text{s}$, 急剧增加, 结晶区间变窄, 而温度仅降低 $15\sim 20^\circ\text{C}$ 。当高于转折点温度, 黏度随温度升高无显著变化。因此, 用此转折点处温度表示钛渣的熔化性温度。

三元钛渣 $\text{TiO}_2\text{-FeO-SiO}_2$ 经黏度测试后的 XRD 衍射图谱如图 4 所示。比较图 4 中不同 SiO_2 添加量所得 XRD 衍射峰可知, 主要物相是金红石(TiO_2)和假板钛矿(FeTi_2O_5)。图中并未发现含硅物相, 但在理论物象计算中发现有含硅物象存在, 这是由于 SiO_2 在 1000°C 时发生晶型转变, 由白色六方晶系磷石英转变为白色四方晶系方石英。由于方石英具有完全化学惰性和中性酸碱值, 在有触媒或多成分化学系统中, 都不会发生化学变化或诱导化学反应发生, 即使在高温或恶劣环境中也不会发生裂解变质, 导致钛渣中 SiO_2 物相含量从 1000°C 到 1400°C 未发生变化; 温度高于 1400°C , SiO_2 开始进入渣相。

2.2 $\text{TiO}_2\text{-FeO-CaO}$ 三元渣系黏度

三元钛渣 $\text{TiO}_2\text{-FeO-CaO}$ 黏温曲线如图 5 所示。由图 5 可知, 当完全熔化后黏度值均小于 $100\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。

图3 熔化性温度随 SiO₂ 含量的变化曲线Fig. 3 Change curve of melt-property temperature with SiO₂ content图4 TiO₂-FeO-SiO₂ 黏度测试后物相分析Fig. 4 XRD patterns of TiO₂-FeO-SiO₂ ternary titania slag图5 TiO₂-FeO-CaO 三元渣系黏温曲线Fig. 5 Viscosity-temperature curves of ternary TiO₂-FeO-CaO slag

其黏度-温度曲线上均有明显的转折点, 高于转折点时, 随温度升高, 黏度基本不变, 低于转折点时, 随温度降低, 黏度急剧增加, 具有明显短渣的特点^[16]。这是由于 TiO₂-FeO-CaO 钛渣在熔化性温度处有少量结晶性强的固体析出悬浮在熔体中, 使熔体变得黏稠,

引起黏度急剧变化。进一步分析还可看出, 随 CaO 含量的增加, 黏度-温度曲线变陡, 结晶区间变窄, 这表明随 CaO 增加, 炉渣碱性增加, 所表现出的短渣特性也越明显。在相同温度下, 钛渣黏度随 CaO 含量的增加而降低, 表明 CaO 可降低本渣系黏度。

三元钛渣 TiO₂-FeO-CaO 熔化性温度随 CaO 含量变化的关系如图 6 所示。由图 6 可知, TiO₂-FeO-CaO 三元钛渣的熔化性温度分别为 1678、1668、1665 和 1652 °C, 其降低的相对温度分别为 10、13 和 26 °C, 这表明 CaO 能显著降低高钛渣体系熔化性温度。

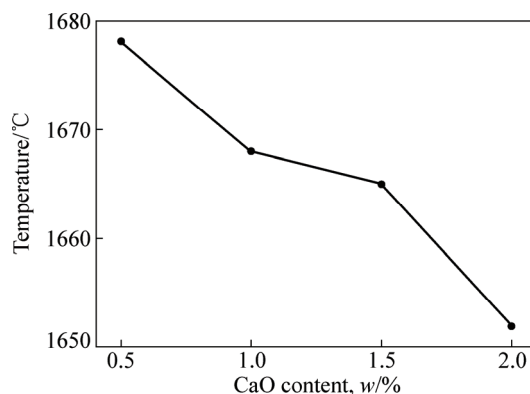


图6 熔化性温度随 CaO 含量变化曲线

Fig. 6 Change curve of melt-property temperature with CaO content

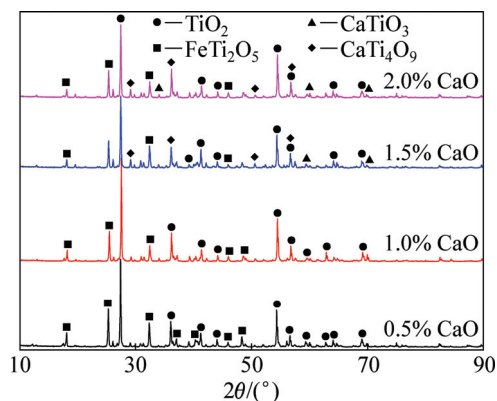


图7 三元钛渣黏度测试后的物相分析

Fig. 7 XRD patterns of ternary titania slag system of TiO₂-FeO-CaO

三元钛渣 TiO₂-FeO-CaO 经黏度测试后的 XRD 衍射图谱如图 7 所示。由图 7 可知, 不同 CaO 添加量的 XRD 衍射峰类似, 主要物相是金红石(TiO₂)和假板钛矿(FeTi₂O₅)。0.5%和 1.0%CaO 的衍射谱中仅发现了 FeTi₂O₅ 和 TiO₂ 两相, 但随着 CaO 含量增至 1.5%时, 在 29°处出现 CaTi₄O₉ 相, 当 CaO 含量为 2%时, 在

34°处出现 CaTiO_3 新相, 与 Factsage 理论计算结果一致。这是由于随渣中 CaO 含量增加, 与渣中的 TiO_2 结合力增加, 渣中的 CaTiO_3 随之增加, CaTiO_3 在 1450 °C 就基本全部转化为渣相了。渣中的 TiO_2 相也随温度升高而逐渐减少进入渣相, 且随 CaO 的含量增加, 在相同温度下含量减少, 渣相含量增加。

2.3 $\text{TiO}_2\text{-FeO-MgO}$ 三元渣系黏度

$\text{TiO}_2\text{-FeO-MgO}$ 三元渣系黏温曲线如图 8 所示。由图 8 可知, 三元钛渣一旦完全熔化后均有较低黏度, 其黏度值小于 80 mPa·s。黏温曲线上均有明显转折点, 温度高于转折点时, 黏度基本不变, 温度低于转折点时, 黏度急剧增加, 也具有明显短渣的特点。这是由于在降温过程中有高温点物质偏钛酸镁(MgTiO_3)结晶析出, 增加体系的黏度。随 MgO 含量的增加, 黏度降低, 所测得的黏温曲线变陡, 结晶区间变窄, 表明 MgO 增加炉渣碱性。当渣完全熔化后, 继续升高温度对渣系的黏度无显著影响。

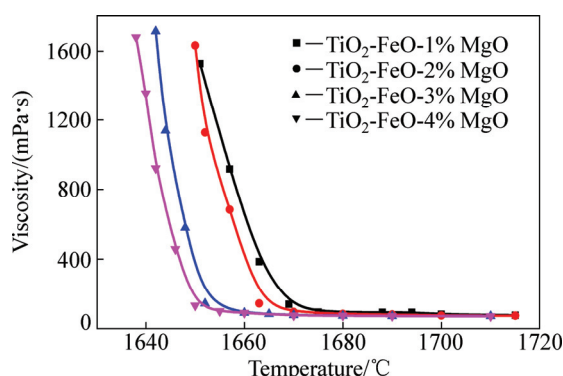


图 8 $\text{TiO}_2\text{-FeO-MgO}$ 三元渣系黏温曲线

Fig. 8 Viscosity-temperature curves of ternary slag $\text{TiO}_2\text{-FeO-MgO}$

图 9 所示为熔化性温度随 MgO 含量的变化。由图 9 进一步分析可知, 随 MgO 含量从 1% 增至 4%, 三元钛渣 $\text{TiO}_2\text{-FeO-MgO}$ 的转折点温度从 1678 °C 降低至 1652 °C, 因此, MgO 可降低该渣系转折点温度, 且降低的相对温度分别为 5、15 和 19 °C。然而文献[17]中指出钛渣的黏度随 MgO 的增加而增大, 这可能是由于在文献的研究过程中, 当温度达到实验温度时仅保温 15~20 min, 这就使得黏度测试是在部分结晶并非完全熔融态下进行, 因此其黏度结果饱受争议。本研究的钛渣体系中, MgO 对钛渣黏度的影响规律与高国强等[5]和赵志军等[6]的研究结果基本符合。

黏度测试后 $\text{TiO}_2\text{-FeO-MgO}$ 三元钛渣的 XRD 衍射图谱如图 10 所示。由图 10 可知, 不同 MgO 添加量

的 XRD 衍射峰类似, 主要物相是金红石(TiO_2)和铁镁板钛矿($(\text{Fe,Mg})_x\text{Ti}_y\text{O}_5$)。通过理论计算, 随着 MgO 含量增加, 与渣中 TiO_2 可生成偏钛酸镁(MgTiO_3), 其熔点为 1630 °C, 相对钛渣其熔点有所降低。

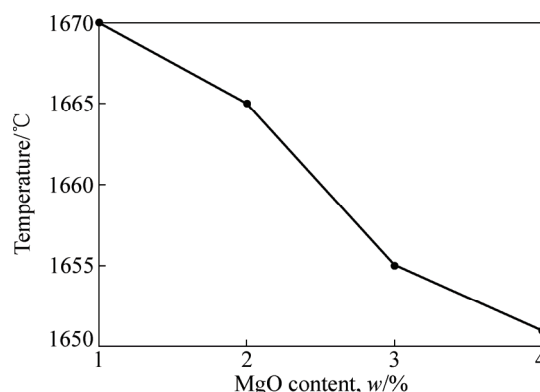


图 9 熔化性温度随 MgO 含量变化

Fig. 9 Change of melt-property temperature with MgO content

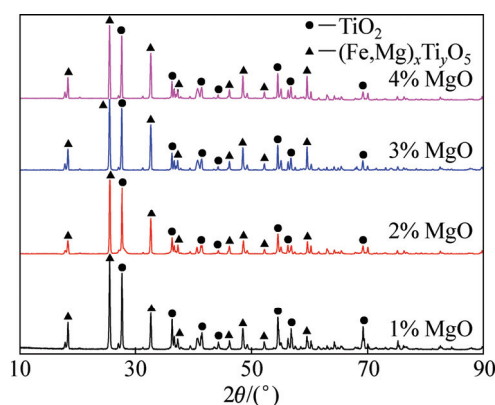


图 10 $\text{TiO}_2\text{-FeO-MgO}$ 黏度测试后物相分析

Fig. 10 XRD patterns of $\text{TiO}_2\text{-FeO-MgO}$ ternary titania slag

通过比较 CaO 和 MgO 对三元钛渣黏度的影响, 由此可以看出, MgO 降低三元钛渣熔化性温度没有 CaO 明显。相对 $\text{TiO}_2\text{-FeO-MgO}$ 和 $\text{TiO}_2\text{-FeO-CaO}$ 三元钛渣, $\text{TiO}_2\text{-FeO-SiO}_2$ 三元钛渣黏温曲线在转折点附近斜率变化稍缓, 这可能是随 SiO_2 量增加, 渣中硅酸盐结构增加, 硅酸盐结构中 Si^{4+} 之间没有键直接相连, 而是通过 O^{2-} 连接起来形成以硅氧四面体结构为基础。

3 结构表征

高钛渣结晶迅速, 随着温度的降低, 很快在液体渣中析出一系列高结晶性能的高温矿物, 如钙钛矿、尖晶石、钛酸镁, 并且这些矿物结晶温度都很高。本

文作者采用法国 HORIBA Scientific 拉曼仪器—HR Evolution, 对二元及三元高钛渣进行全波长范围微观测试分析, 其拉曼光谱如图 11 所示。

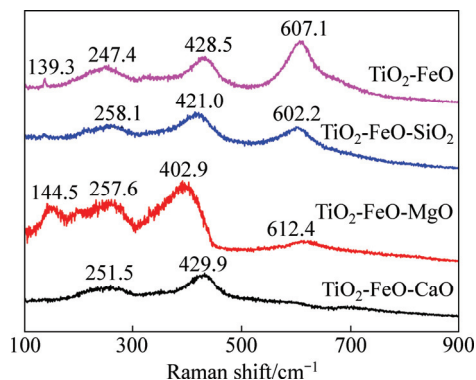


图 11 二元及三元钛渣拉曼光谱

Fig. 11 Raman spectra of binary and ternary titania slag system

由图 11 可知, $\text{TiO}_2\text{-FeO}$ 二元钛渣样品的 Raman 光谱包括了 607.1 cm^{-1} 处最强峰, 位于 428.5 cm^{-1} 处次强度峰以及位于 247.4 cm^{-1} 和 139.3 cm^{-1} 处中等强度峰。其拉曼光谱与 CAPWELL 等^[18]研究金红石型 TiO_2 拉曼光谱基本一致, 如表 4 所列。而 $\text{TiO}_2\text{-FeO}$ 二元钛渣中 TiO_2 含量达到 85%, 可见 $\text{TiO}_2\text{-FeO}$ 二元钛渣结构主要以金红石型结构为主, 但因受到 FeO 影响, 其峰有发生红移现象。

表 4 不同研究者对于金红石型 TiO_2 的拉曼光谱的研究结果对比

Table 4 Comparison with other results on Raman spectrum of rutile

Author	Raman shift/ cm^{-1}				
	S	S	M, B	W	VW
ZHANG et al ^[16]	608.2	445.9	229	140.9	—
CAPWELL et al ^[18]	610	440	~244	143	~825
This work	607.1	428.5	247.4	139.3	—

Note: S means strong; M means medium; W means weak; V means very; B means broad

图 11 中 $\text{TiO}_2\text{-FeO-SiO}_2$ 三元钛渣显示出 3 个 Raman 活性模式, 分别为 258.1 cm^{-1} 、 421.0 cm^{-1} 和 602.2 cm^{-1} , 硅酸盐玻璃体拉曼波段主要在 $800\sim1100\text{ cm}^{-1}$ 内, 对应着 Si—O 拉伸振动, 本研究中 $\text{TiO}_2\text{-FeO-SiO}_2$ 三元钛渣拉曼光谱在 $800\sim1100\text{ cm}^{-1}$ 区间并未发现有特征峰, 原因是高炉渣中硅含量达到 40%, 而钛渣中硅含量才 6%左右, 硅氧四面体聚合程

度不明显, 不是熔渣中主要的黏滞留单元。MCMILLAN^[19]研究表明, 在硅酸盐拉曼图谱中, 图谱中 430 cm^{-1} 处 Si 与 Si 连接方式只有通过桥氧。而比较 $\text{TiO}_2\text{-FeO}$ 二元钛渣拉曼光谱, 特征峰出现在 421 cm^{-1} 处, 表明硅氧化物的添加会使 TiO_2 峰发生红移, 并且特征峰在 139.3 cm^{-1} 处消失。

图 11 中 $\text{TiO}_2\text{-FeO-MgO}$ 三元钛渣显示 4 个 Raman 活性模式, 分别为 144.5 cm^{-1} 、 257.6 cm^{-1} 和 402.9 cm^{-1} 和 612.4 cm^{-1} 。 257.6 cm^{-1} 处峰是由于 Ti 原子沿 Z 轴振动所导致, 402.9 cm^{-1} 处是由于 Ti—O—Mg 弯曲振动所得, 而 607.1 cm^{-1} 处峰明显消失, 这可能是渣中 MgO 与 TiO_2 固熔生成 MgTi_2O_5 相, Mg^{2+} 以网络修饰子(网络破坏者)形式进入钛氧八面体, 部分 $[\text{TiO}_6]$ 进入 MgTi_2O_5 晶格^[20]。而 MgTi_2O_5 熔点比 TiO_2 和 Ti_2O_3 低, 这也是 MgO 降低钛渣转折点温度原因。 612.4 cm^{-1} 峰处是由于 Ti—O—Ti 对称伸缩振动所导致^[21]。

图 11 中 $\text{TiO}_2\text{-FeO-CaO}$ 三元钛渣拉曼光谱仅能观测到 251.5 cm^{-1} 和 429.9 cm^{-1} 两个特征峰, 且这两个峰与 $\text{TiO}_2\text{-FeO}$ 二元钛渣在此处特征峰相匹配, 251.5 cm^{-1} 处对应于 O—Ti—O 扭曲振动。在 429.9 cm^{-1} 附近高频模主要是钛氧八面体顶端氧原子在相对振动^[22]。CaO 的加入, 使其在 139.3 cm^{-1} 和 607.1 cm^{-1} 处的特征峰消失。 $\text{TiO}_2\text{-FeO-CaO}$ 三元渣中虽然只加入 2%CaO, 却表明 CaO 对于其渣系结构有较大影响, XRD 结果也表明渣中产生高结晶性能 CaTiO_3 新物相, 使渣结构发生改变。

4 结论

1) 三元钛渣一旦完全熔化后, 均具有较低的黏度, 约为 $70\sim100\text{ mPa}\cdot\text{s}$, 继续升温, 黏度基本保持不变。在转折点附近, 结晶区间窄, 随温度降低, 黏度急剧增加, 具有明显短渣特性, 属于碱性渣。

2) CaO 和 MgO 均能降低所研究体系中三元钛渣的黏度和转折点温度, 且 CaO 比 MgO 更明显, 而 SiO_2 增加体系黏度和转折点温度。

3) 钛渣主要成分是 TiO_2 , 经 XRD 和 Raman 分析可知, 高钛渣中 TiO_2 为金红石型, 钛渣结构与金红石型 TiO_2 结构相似, 由相互连接 TiO_2 八面体构成, 晶格中心为 Ti 原子, 八面体棱角上为 6 个氧原子。

4) SiO_2 对于钛渣拉曼特征峰影响不大, 但能使特征峰发生红移; Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 以网络修饰子(网络破坏者)形式进入钛氧八面体, 形成高结晶性能矿物 CaTiO_3 和 MgTi_2O_5 。

REFERENCES

- [1] 胡克俊, 锡 淦, 姚 娟, 席 歆. 国内钛渣科研及生产现状[J]. 稀有金属快报, 2007, 26(3): 7-15.
HU Ke-jun, XI Gan, YAO Juan, XI Xin. Domestic research and production status of titanium slag[J]. Journal of Rare Metal, 2007, 26(3): 7-15.
- [2] SONG Bing, ZHANG Kai, XI Fei, LÜ Xue-wei. Carbothermic reduction of ilmenite concentrate with coke assisted by high energy ball milling[C]//TMS, 2014.
- [3] TUSET J, TIDSSKR K, BERGV K. High-temperature phase relations and thermodynamics in the iron-titanium-oxygen system[J]. Metallurgical & Materials Transactions B, 1999, 30(4): 695-705.
- [4] HANDFIELD G, CHARETTE G G. Viscosity and structure of industrial high TiO_2 slags[J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 1971, 10(3): 235-243.
- [5] 高国强, 杨玉成, 杨大贤. 钛渣黏度和熔点的测定[J]. 钢铁钒钛, 1987, 1(9): 50-56.
GAO Guo-qiang, YANG Yu-cheng, YANG Da-xian. Viscosity and melting point determination of titanium slag[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 1987, 1(9): 50-56.
- [6] 赵志军, 马恩泉, 连玉锦. Al_2O_3 在钛渣中的行为[J]. 钢铁钒钛, 2002, 23(3): 36-38.
ZHAO Zhi-jun, MA En-quan, LIAN Yu-jin. Behavior of Al_2O_3 in titanium slag[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2002, 23(3): 36-38.
- [7] 赵志军. FeO 在高钛渣冶炼过程中的行为和影响[J]. 钒钛, 1996(3): 21-23.
ZHAO Zhi-jun. Behavior and effect of FeO during the smelting processing of high titanium slag[J]. Vanadium and Titanium, 1996(3): 21-23.
- [8] TURKDOGAN E T. Physicochemical properties of molten slags and glasses[M]. London: Metals Society, 1983.
- [9] TOROMANOFF I, FATHI H. The composition of a titanium slag from sorex[J]. Journal of the Less Common Metals, 1984, 97 (3): 317-329.
- [10] TOGURI J M. Annual volume featuring hydrogen in metals and titanium[M]. Canadian: Canadian Institute of Mining and Metallurgy, 1978.
- [11] 董海刚, 郭宇峰, 姜 涛, 陈家林, 范兴祥. 高钙镁型钛渣物相重构成法制取人造金红石[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(9): 2642-2647.
DONG Hai-gang, GUO Yu-feng, JIANG Tao, CHEN Jia-lin, FAN Xing-xiang. Production of synthetic rutile from high CaO and MgO type titanium slag by mineral phase reconstruction process[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(9): 2642-2647.
- [12] 蒋 伟, 蒋训雄, 汪胜东, 范艳青, 刘 巍. 高钛渣制备人造金红石工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2012, 7(3): 22-25.
JIANG Wei, JIANG Xun-xiong, WANG Sheng-dong, FAN Yan-qing, LIU Wei. Preparation of synthetic rutile by high titanium slag[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2012, 7(3): 22-25.
- [13] 吴德志, 徐东亮, 吴耀楚. 黏度测定原理与应用[J]. 中国仪器仪表, 2002, 6: 41-43.
WU De-zhi, XU Dong-liang, WU Yao-chu. Principles and applications of viscosity measurement[J]. Instrument of China, 2002, 6: 41-43.
- [14] 陈惠钊. 黏度测量[M]. 北京: 中国计量出版社, 2003.
CHEN Hui-zhao. Viscosity determination[M]. Beijing: China Metrology Press, 2003.
- [15] 杜忠选, 胡亚非, 张始斋. 黏度测量原理与方法[J]. 煤矿机械, 2006, 27(6): 1071-1072.
DU Zhong-xuan, HU Ya-fei, ZHANG Shi-zhai. Principles and methods of viscosity measurement[J]. Coal and Mine Machinery, 2006, 27(6): 1071-1072.
- [16] 张 力, 李光强, 姜太平, 隋智通. 高钛渣中钛组分的选择性富集与长大[J]. 金属学报, 2002, 38(4): 400-402.
ZHANG Li, LI Guang-qiang, LOU Tai-ping, SUI Zhi-tong. Selective enrichment and growth of Ti component in high titanium slag[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2002, 38(4): 400-402.
- [17] REZNICHENKO V A. The metallurgy of titanium: Investigation of electric melting of titanium slags[R]. U.S. Department Commerce, 1963.
- [18] CAPWELL R J, SPAGNOLO F, DESESA M A. A rapid determination of low concentrations of anatase in rutile TiO_2 pigments by Raman spectroscopy[J]. Applied Spectroscopy, 1972, 26(5): 537-539.
- [19] MCMILLAN P. Structural studies of silicate glasses and melts. applications and limitations of Raman spectroscopy[J]. American Mineralogist, 1984, 69(7): 622-644.
- [20] EAV F, SCZANCOSKI J C, CAVALCANTE L S, PARIS E C, ESPINOSA J W M. Photoluminescence behavior in MgTiO_3 powders with vacancy distorted clusters and octahedral tilting[J]. Materials Chemistry and Physics, 2009, 117(1): 192-198.
- [21] 王丽红, 尤静林, 王媛媛, 郑少波, 西 蒙. 六方晶型 MgTiO_3 温致微结构变化及其原位拉曼光谱研究[J]. 物理学报, 2011, 60(10): 319-325.
WANG Li-hong, YOU Jing-lin, WANG Yuan-yuan, ZHENG Shao-bo, XI Meng. Temperature dependent Raman spectra and micro-structure study of hexagonal MgTiO_3 crystal[J]. Journal of Physics, 2011, 60(10): 319-325.
- [22] 陈春燕. 层状钙钛矿多铁改性研究[D]. 扬州: 扬州大学, 2013.
CHEN Chun-yan. Research on the modification of layered perovskite[D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2013.

Rheological property of $\text{TiO}_2\text{-FeO-(SiO}_2\text{,CaO,MgO)}$ ternary slag

LI Sheng-ping¹, LÜ Xue-wei¹, SONG Bing², MIAO Hui-jun², HAN Ke-xi²

(1. School of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China.

2. Panzhihua Iron and Steel Research Institute, Panzhihua 617000, China)

Abstract: The viscosity and the melt-property temperature of $\text{TiO}_2\text{-FeO-SiO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-FeO-CaO}$ and $\text{TiO}_2\text{-FeO-MgO}$ ternary slag were measured by the cylinder rotation method. The XRD and Raman spectroscopy method were used for structural characterization. The results show that SiO_2 increases the viscosity and melt-property temperature of slag and worsens the slag fluidity, while CaO and MgO decrease the viscosity and melt-property temperature of slag, and improve the slag fluidity. Once the slag is completely molted, the viscosity is around 70–100 mPa·s, and continuing raising temperature will have no significant effect on viscosity. TiO_2 in the solidified slag is in formation of crystal type according to analysis of XRD and Raman spectroscopy. The addition of CaO , MgO , SiO_2 only has a little influence on $\text{TiO}_2\text{-FeO}$ binary Raman characteristic lines, but all these influence can lead red shift. Ca^{2+} and Mg^{2+} , as network modifier, enter into the titanium oxide octahedron as a result of forming CaTiO_3 and MgTi_2O_5 .

Key words: high titania slag; viscosity; Raman spectra; structural characterization

Foundation item: Project (51374262) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2015-08-25; **Accepted date:** 2016-01-14

Corresponding author: LÜ Xue-wei; Tel: +86-13658335559; E-mail: lvxuewei@cqu.edu.cn

(编辑 李艳红)