

两步法制备钒铝合金试验研究

陈海军

(攀钢集团研究院有限公司, 钒钛资源综合利用国家重点实验室, 四川 攀枝花 617000)

摘要: 针对影响两步法冶炼钒铝合金过程的主要因素进行了研究, 同时对两步法产品进行了金相检测分析。结果表明: 控制合适的炉外法单位炉料热量、真空精炼中出炉时过热度等可使钒回收率和产品表观质量得到较大提高。铝热冶炼工序合适的单位炉料热量为 3 250 kJ/kg, 真空精炼中最佳出炉过热温度为 30 ℃, 该条件下得到的钒铝合金全元素化学成分满足 GfE 公司标准要求。

关键词: 钒铝合金; 两步法; 钒收率; 单位炉料热量; 过热度

中图分类号: TF841.3, TF803.13 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-7638(2012)06-0011-05

Experimental Study on Two-step Synthesis of Vanadium-aluminium Alloy

Chen Haijun

(Pangang Group Research Institute Co., Ltd., State Key Laboratory for Comprehensive Utilization of Vanadium and Titanium Resources, Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: Main factors affecting vanadium-aluminum alloy smelting by two-step process were studied, and the products were analyzed through metallographic inspection. The results show that vanadium yield and apparent quality of the products can be noticeably improved by applying appropriate unit burden heat and superheat degree during tapping in the process of vacuum refining. It is found that the appropriate unit burden heat for aluminum heat smelting process is 3 250 kJ/kg, and the best degree of superheat for vacuum refining is 30 ℃. All the chemical compositions of the vanadium-aluminium alloy so obtained can meet the standards of GfE.

Key words: vanadium-aluminium alloy; two-step process; vanadium yield; unit burden heat; superheat degree

0 引言

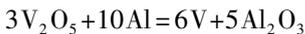
钛合金是一种广泛应用于航空航天领域的高级合金材料^[1]。钛合金生产所用的钒是以钒铝合金的形式加入的。钒铝合金主要作为制作钛合金、高温合金的中间合金及某些特殊合金的元素添加剂。钒铝合金生产工艺分为一步法(铝热法)和两步法

(铝热法和真空感应加铝重熔), 目前国内绝大多数生产企业采用一步法进行生产, 该工艺具有生产成本低廉, 操作简便的特点, 但产品成分均匀性及杂质元素含量相对于两步法工艺产品差, 主要提供给钛合金企业作民用合金添加剂。两步法工艺的主要特点是将含钒量高的一步法产品在真空感应炉内加铝进行重熔, 其产品具有杂质元素含量低和成分均匀

性好的特点,因此对产品质量要求苛刻的军用及航空级钛合金所选用的钒铝中间合金均采用两步法产品。攀钢在2001年曾进行了实验室规模两步法试验,笔者在此基础上进一步对两步法制备钒铝合金进行了相关方面的研究,产品质量达到了德国GfE公司要求的航空航天级产品要求。

1 理论基础

两步法冶炼钒铝合金的第一步是采用铝热法即用铝作还原剂,在高温下将 V_2O_5 等钒的氧化物还原成金属钒并与过量的熔融铝结合,形成钒铝合金,同时放出大量的热,其主要化学反应^[2]为:



$$\Delta H_{298}^0 = -370.32 \text{ kJ/mol} \quad (1)$$

$$mV + nAl = V_m Al_n - Q \quad (2)$$

为了保持铝热反应的自发冶炼过程,其单位炉料热量应大于 $2\ 730 \text{ kJ/kg}$ ^[3],而用铝还原 V_2O_5 的 ΔH_{298}^0 是 -370.32 kJ/mol ,换算为单位炉料发热量约为 $4\ 538 \text{ kJ/kg}$ (临界发热量),即放出的热量已足以满足需要,其热量不仅能使反应自发进行,而且还可以将反应产物加热至熔点以上,反应几乎是爆炸性的(在绝热情况下可将反应产物加热到 $3\ 000 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上)。因此,研究合适的炉料热量以控制反应的激烈程度是铝热法冶炼钒铝合金的关键技术之一。

两步法冶炼钒铝合金的第二步是将铝热法冶炼

的钒铝合金粗品配加适量的金属铝在真空感应炉内重熔,其目的是:①使钒铝合金粗品和添加的金属铝充分融合,获得成分均匀、钒和铝含量符合标准要求的钒铝合金产品;②脱除产品中的气体等杂质,使其满足标准要求。

2 试验条件及方法

2.1 试验原料

试验采用原料成分见表1。

表1 试验原料主要化学成分
Table 1 Main chemical composition of raw materials in the test

样品名称	TFe	Si	Al	TV	V_2O_5
粉状 V_2O_5	0.015	0.056		55.89	99.76
Al粒	0.082	0.039	99.75		
电熔镁砂	0.42	0.259			
镁火泥	0.38	0.297			

2.2 工艺流程

本试验最终产品为AIV50,第一步通过铝热反应得到含钒较高的钒铝合金产品(AIV65、AIV75、AIV85),而后和铝在真空感应炉内进行重熔,达到脱气、均质、调铝的目的。笔者共进行 300 kg 炉料级铝热试验16炉次, 50 kg 炉料级真空试验11炉次,得到了相应的关键工艺技术参数。

采用两步法(铝热法+真空精炼)制备航空航天级AIV50合金,其主要工艺流程如图1所示。

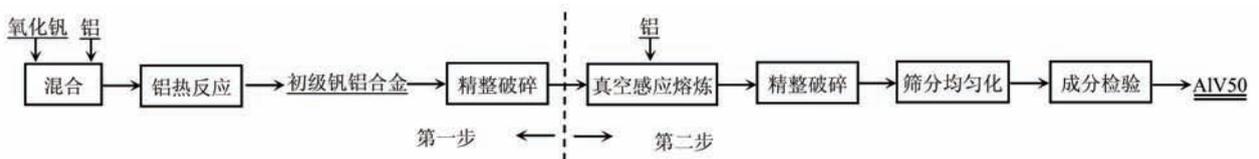


图1 两步法生产钒铝合金工艺流程

Fig. 1 Process flows of vanadium-aluminium alloy production by two-step process

2.3 产品执行标准

一步法(炉外法)产品执行有色金属行业YS/T 579-2006标准,其化学成分标准要求如表2所示。两步法(炉外法+真空精炼)AIV50产品执行德国GfE公司钒铝合金产品标准,其化学成分要求如表3所示。

2.4 主要试验设备

铝热反应器: 300 kg 炉料级大型反应器;真空感应炉:ZG-0.05型;浇注工装:自制。

表2 钒铝合金化学成分标准(YS/T 579—2006)

Table 2 YS/T 579-2006 chemical composition standard		%				
牌号	主要成分		杂质元素			
	V	Al	Fe	Si	C	O
AIV55	50.0~60.0	余量	≤0.35	≤0.30	≤0.15	≤0.20
AIV65	>60.0~70.0	余量	≤0.30	≤0.30	≤0.20	≤0.20
AIV75	>70.0~80.0	余量	≤0.30	≤0.30	≤0.20	实测
AIV85	>80.0~90.0	余量	≤0.30	≤0.30	≤0.30	实测

表3 GfE公司AIV50钒铝合金标准
Table 3 Chemical composition standard of AIV50 alloy for GfE %

V	Al	Fe	Si	N	H	O
50 ~ 54 或 45 ~ 49	45 ~ 49 或 50 ~ 54	≤0.40	≤0.35	≤0.04	≤0.01	≤0.10
B	C	S	P	Mo	Cr	Cu
≤0.003	≤0.10	≤0.02	≤0.03	≤0.15	≤0.10	≤0.05
W	Mn	Mg	Ni	Pb		
≤0.015	≤0.05	≤0.25	≤0.05	≤0.10		

3 结果与讨论

在试验过程中,从两步法主要冶炼工序对钒铝合金制备过程进行研究,其主要技术参数包括:炉外法单位炉料热量对产品钒收率及产品外观质量的影响;出炉过热度对产品收率及质量的影响等。同时对产品的内部结构进行了金相分析。

3.1 炉外法单位炉料热量

试验采用的冷却剂为自身产生的本渣和碎合金,通过加入冷却剂来调节整个反应的激烈程度,从而达到控制反应节奏的目的。钒铝合金破碎工序中产生的粒度小于3 mm的称为碎合金。冶炼时配入适量碎合金作为惰性物冷却剂,既保证了反应热量充分又有效地抑制了冶炼过程中的喷溅,提高了钒的回收率。

冷却剂加量不同,单位炉料热量就会随着变化,单位炉料热量与钒收率关系见图2。由图2可知,冶炼时单位炉料热效应在3 250 kJ/kg左右较为适宜。

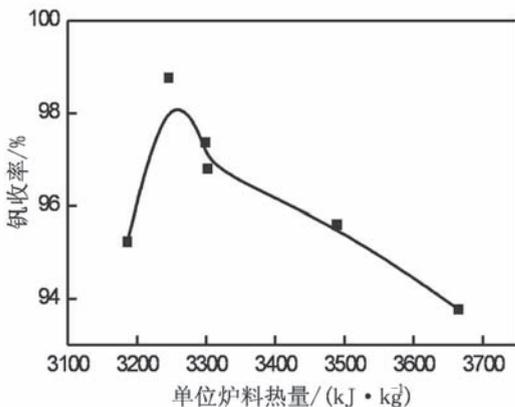


图2 单位炉料热量与钒收率关系

Fig. 2 Relationship between unit burden heat and vanadium yield

3.2 炉外法稳定试验

在优化热量参数3 250 kJ/kg基础上进行了5炉稳定试验,试验结果见表4、5。

表4 合金稳定试验结果

Table 4 Results of verifying tests for the alloy

炉次	化学成分 / %						合金质 量/kg	钒收 率/%
	V	Al	Fe	Si	C	O		
L12	66.09	32.89	0.057	0.032	0.073	0.09	124.2	97.37
L13	66.48	32.15	0.079	0.034	0.011	0.033	125.2	98.77
L14	67.22	31.79	0.089	0.064	0.015	0.06	123.4	98.83
L15	65.99	32.94	0.115	0.048	0.064	0.05	119.6	94.66
L16	66.50	32.5	0.101	0.035	0.053	0.04	122.3	96.91
平均	66.46	32.45	0.088	0.043	0.043	0.055	122.9	97.31

表5 炉渣稳定试验结果

Table 5 Results of verifying tests for the slag

炉次	V/%	渣重/kg
L12	0.93	184.6
L13	0.48	177.8
L14	0.13	161.4
L15	0.41	162.6
L16	0.32	158.6
平均	0.45	169.0

由表3~5可知,合金产品成分含量符合YS/T 579-2006有色金属行业标准要求,钒收率平均为97.31%。刚玉渣中残钒为0.45%,渣重稳定,既得到了符合标准要求的合金产品,又保证了较高的钒回收率。

3.3 真空精炼中出炉过热度对钒收率及产品表观质量的影响

出炉过热度对合金产品表观质量有一定影响,另外对合金中钒收率也有着重要影响。在试验条件下,结合钒铝合金的熔点(1 620℃左右),对出炉过热度进行了6炉次的试验,根据试验结果得出了出炉温度对钒收率的影响,如图3所示。

合金中钒收率随着过热度的增大呈现先增大后减小的趋势,在30℃左右时出现最高点,达到了95.62%。出炉温度低,造成炉内残留合金过多,同时合金表面容易形成黑皮,在精整时造成收率过低;出炉温度高时,造成合金液在浇铸模内崩溅严

重, 收率也会降低。同时在产品的表观质量方面, 出炉温度在 1 650 ℃ 左右时, 合金表观质量最好, 此温度恰好在合金的熔点附近, 过热度 30 ℃, 合金液流动性适当, 浇注到锭模后, 成型速度适当; 在过热度低于 30 ℃ 时浇注过程中很多合金液表面粘性高, 流动性差, 很快冷凝成型, 造成最终合金饼成型效果差, 夹杂及孔洞较多; 在过热度高于 30 ℃ 时合金液过热度高, 浇注到锭模后还在剧烈翻腾, 又由于是在真空度较高的情况下, 合金内部压强远大于外部环境压强, 致使合金液跳出锭模, 最终合金裂纹及孔洞较多, 合金饼多呈蜂窝状, 表观质量较差。

因此, 综合考虑出炉时过热度在 30 ℃ 左右时, 无论对合金中钒收率还是合金的表观质量都有很好的效果。

3.4 真空精炼稳定试验

以铝热法稳定试验冶炼合格产品和金属 Al 为

原料, 进行了 5 炉真空精炼 AIV50 稳定试验, 试验结果见表 6、图 4、表 7。由表 6 可知, 试验产品均符合德国 GfE 公司标准要求。

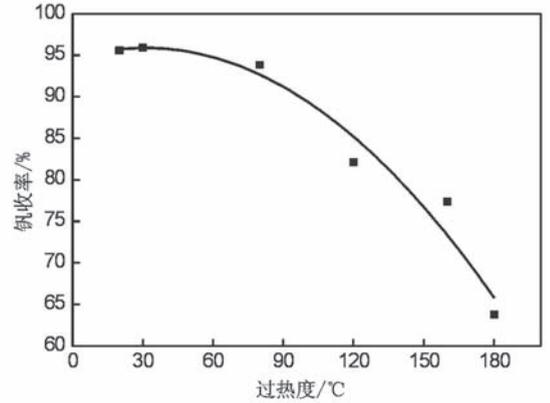


图 3 过热度与钒收率关系

Fig. 3 Relationship between tapping temperature and vanadium yield

表 6 稳定试验 AIV50 化学成分
Table 6 Chemical compositions of AIV50 in verifying test

炉号	V	Al	Fe	Si	N	H	O	B	C	S
Z7	51.56	48.25	0.155	0.114	0.032	0.004	0.057	<0.003	<0.01	0.006
Z8	51.50	48.20	0.134	0.120	0.022	0.003	0.037	<0.003	0.037	0.005
Z9	50.74	47.26	0.155	0.129	0.023	0.002 9	0.066	<0.003	0.021	0.005 3
Z10	50.41	48.80	0.174	0.128	0.022	0.002 6	0.059	<0.003	0.02	<0.005
Z11	50.91	48.80	0.145	0.114	0.028	0.002 3	0.036	<0.003	0.017	<0.005
平均	51.024	48.262	0.152 6	0.121	0.025 4	0.002 96	0.051	<0.003	<0.023	<0.006
炉号	P	Mo	Cr	Cu	W	Mn	Mg	Ni	Pb	
Z7	0.004 5	0.005 2	<0.005	<0.005	<0.005	0.013	<0.005	<0.005	<0.005	
Z8	0.004 6	0.005 2	<0.005	<0.005	<0.005	0.013	0.0051	<0.005	<0.005	
Z9	<0.005	0.005 4	<0.005	<0.005	<0.005	0.014	0.012	<0.005	<0.005	
Z10	<0.005	0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.012	<0.005	<0.005	<0.005	
Z11	<0.005	0.0051	<0.005	<0.005	<0.005	0.01	0.005	<0.005	<0.005	
平均	<0.005	0.005 18	<0.005	<0.005	<0.005	0.0124	<0.007	<0.005	<0.005	

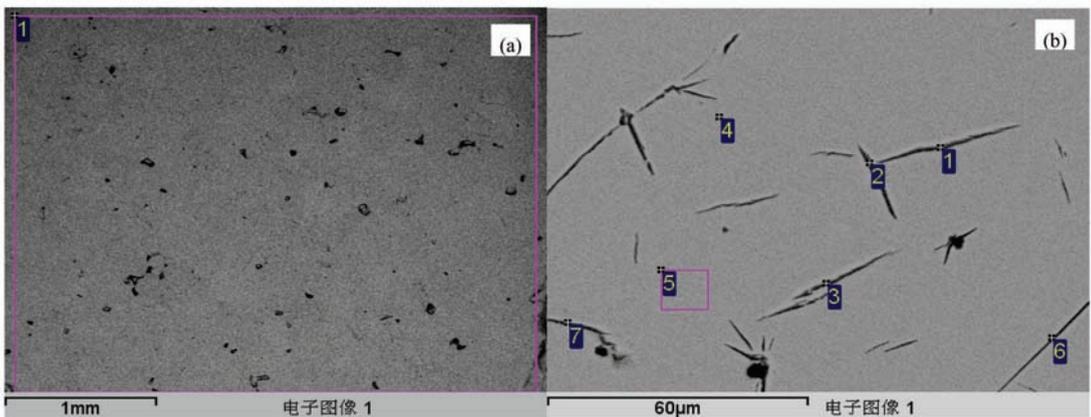


图 4 两步法 AIV50 试验样品 SEM 图

Fig. 4 SEM diagrams of different AIV50 samples

表7 AIV50 试验样品能谱分析结果 %

Table 7 Energy spectrum analysis results of AIV50 samples

项目	Al	V	Total
图4(a) Spectrum 1	46.67	53.33	100.00
图4(b) Spectrum 1	41.33	58.67	100.00
Spectrum 2	51.61	48.39	100.00
Spectrum 3	43.02	56.98	100.00
Spectrum 4	46.18	53.82	100.00
Spectrum 5	46.96	53.04	100.00
Spectrum 6	46.72	53.28	100.00
Spectrum 7	45.07	54.93	100.00

由图4可以看出,试验样品均由基体相(A18V5)和针状第二相组成,第二相的数量相对较少。结合能谱分析还可发现,即使是第二相的化学组成也与基体相差别不大,这说明合金成分不论在宏观还是微观层面上,均匀性都达到了理想的

参考文献

- [1] Wen Zhe. Vanadium resources and vanadium products at home and abroad market prospect of the analysis[J]. The World Non-ferrous Metal, 2001, 11:7-8.
(文喆. 国内外钒资源与钒产品的市场前景分析[J]. 世界有色金属, 2001, 11:7-8.)
- [2] Li Ming, Ming Xianquan. Probe into measures to increase recovery in vanadium aluminium alloy smelting[J]. Ferro-alloys, 2000 (4):11-13.
(黎明, 明宪权. 提高钒铝合金冶炼回收率的途径探讨[J]. 铁合金, 2000(4):11-13.)
- [3] Li Chunde. Ferroalloy metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1991:12.
(李春德. 铁合金冶金学[M]. 北京:冶金工业出版社, 1991:12.)

编辑 杨冬梅

PPG 公司将长期采购河南佰利联钛白粉

PPG 工业公司 2012 年 6 月宣布,与中国河南佰利联化学股份有限公司(佰利联)签署了一份谅解备忘录。根据协议,佰利联将获得 PPG 公司氯化技术授权,用于其中国工厂生产钛白粉(二氧化钛)。此外,PPG 还与佰利联签署了一份长期钛白粉采购协议。

PPG 计划将佰利联生产的氯化钛白粉用于包括涂料及涂装产品在内的众多终端产品,同时还向第三方进行销售。

(沈小小 供稿,摘自 www.ppg.com)

效果。

4 结论

1) 两步法制备钒铝合金工艺可稳定地冶炼出全元素化学成分满足 GFE 公司标准的钒铝合金(AIV50)产品。

2) 本试验条件下,铝热冶炼工序合适的单位炉料热量为 3 250 kJ/kg,合理控制冶炼单位炉料热量,能够减少冶炼喷溅,提高冶炼工序钒收率。

3) 真空精炼中最佳出炉过热度为 30 ℃,控制合适的真空精炼中的出炉过热度,可提高钒回收率并能控制好产品的表观质量。产品金相结果表明,合金成分不论在宏观还是微观层面上,均匀性都达到了理想的效果。