

· 镁 硅 钛 ·

海绵钛特级品与杂质元素 和 HB(布氏硬度)关系研究

王小龙, 王忠朝

(遵义钛厂, 贵州 遵义 563004)

摘要: 海绵钛特级品与综合指标 HB(布氏硬度)和主要杂质元素 Fe、O、N 有密切关系, 目前状况是当 Fe、O、N 在海绵钛中的含量达到现行特级品质量标准时, 还不能使综合指标 HB 达到特级品要求。生产实践中, 只有进一步降低海绵钛中主要杂质元素的含量, 才能降低综合指标 HB(布氏硬度), 使之达到特级品质量标准, 多生产海绵钛特级品。

关键词: 海绵钛; 特级品; 杂质元素; HB(布氏硬度)

中图分类号: TG146.2*3 **文献标识码:** B **文章编号:** 1002-1752(2002)02-0049-03

近年随着东南亚经济的复苏及海绵钛应用领域的日益扩展, 海绵钛的用量正在日益增加。在高技术领域, 性能优越且具有不可替代性的金属钛被广泛采用。以航天、航空制造业为例, 飞机发动机衬圈和涡轮罩及机体紧固件(Fastener)等均为高强度钛合金部件。因此, 其产品质量尤为重要, 海绵钛用户对此有较高的要求。另外, 随中国加入 WTO 组织, 国内钛工业将面临新的挑战 and 机遇。我们只有通过技术措施, 多生产高质量的特级钛, 才能提高中国钛工业在质量上参与国际竞争的实力量。实践证明, 海绵钛特级品与综合指标 HB(布氏硬度)和主要杂质元素 Fe、O、N 有密切关系。

表 1 中国海绵钛质量标准

指 标	综合指标 HB 不大于	主要杂质元素含量(%)不大于		
		Fe	O	N
特级钛	100	0.06	0.06	0.02
一级钛	110	0.10	0.08	0.03
二级钛	135	0.15	0.10	0.04

1 问题的提出

在目前的生产状况下, 通过统计数据对比可以发现如下问题: 当主要杂质元素 Fe、O、N 在海绵钛中的含量达到现行特级品质量标准时, 综合指标 HB(布氏硬度)有可能达不到特级品质量标准。表 1 为我国现行海绵钛质量标准, 表 2 为部分海绵钛主要杂质元素达到或超过我国现行特级品质量标准, 但因综合指标 HB(布氏硬度)偏高而未获得特级品的炉次。这种炉次占全年 20% 左右。表 2 所

列数据表明, 海绵钛的品级与综合指标 HB(布氏硬度)有密切关系, 而主要杂质元素 Fe、O、N 又直接影响综合指标 HB(布氏硬度)的高低。

表 2 部分杂质元素达到特级品要求
但 HB 高未获特级品的炉次

系 统 一 炉 次	指 标 综合指标 HB	杂质元素含量, %			级 别
		Fe	O	N	
1#-28	110	0.052	0.058	0.02	一级钛
8#-26	106	0.040	0.046	0.017	一级钛
9#-66	110	0.053	0.059	0.017	一级钛
9#-72	110	0.052	0.059	0.018	一级钛
1#-80	107	0.044	0.049	0.017	一级钛
8#-86	106	0.040	0.045	0.018	一级钛
9#-94	106	0.042	0.046	0.017	一级钛
1#-126	110	0.058	0.059	0.019	一级钛
1#-136	107	0.045	0.048	0.019	一级钛
平均	108	0.047	0.052	0.018	一级钛

2 海绵钛综合指标 HB(布氏硬度)与 杂质元素关系

海绵钛中杂质元素主要为 Si、Fe、Cl、C、O、N, 除此之外还有其它杂质元素, 但含量不高。据资料介绍综合指标 HB(布氏硬度)与 Fe、O、N、C 主要杂质元素的关系为: $HB = 356.82 O\% + 117.30 Fe\% + 194.83 N\% + 79.20^{[1]}$, 生产实际中 Si、C 在海绵钛中含量非常低且稳定, 可以排除其对 HB(布氏硬度)的影响。Cl 经过水解对 HB(布氏硬度)起间接影响(1 克分子 $MgCl_2$ 和 1~6 克分子 H_2O 结合组成: $MgCl_2 \cdot H_2O$, $MgCl_2 \cdot 2H_2O$, $MgCl_2 \cdot 4H_2O$, $MgCl_2 \cdot 6H_2O^{[3]}$, 进而引起氧高)。因此, Fe、O、N 在海绵

钛的含量对综合指标 HB(布氏硬度)影响最大。

3 海绵钛产品中 Fe、O、N 杂质的主要来源

3.1 Fe 的主要来源

(1) 镁法生产海绵钛还原过程中, 镁还原四氯化钛为放热反应, 还原平均料速越大, 反应越剧烈, 反应温度越高。其反应中心区域最高温度可达 1200℃^[3]。反应最高温度高于 975℃ 时, 钛与铁即有明显熔合现象; 在 1085℃ 时, 就会形成钛铁合金^[1]。还原所用反应器为铁制反应器, 因此, 当料速过大时, 铁向海绵钛中的渗透量将增加。另外, 从图 1 可以看出, 随还原温度的升高, 铁在镁中的溶解度相应增大, 在 800℃ 时铁在镁中的溶解度已达 0.09%^[1]。(2) 仪表、仪器故障, 致使还原蒸馏超温生成铁合金。(3) 每生产一吨海绵钛, 需四吨精四氯化钛, 因此, 原料精四氯化钛中铁和其它杂质(O、N)含量过高后, 将呈四位转入钛中。(4) 原料精镁中的铁转入钛中。

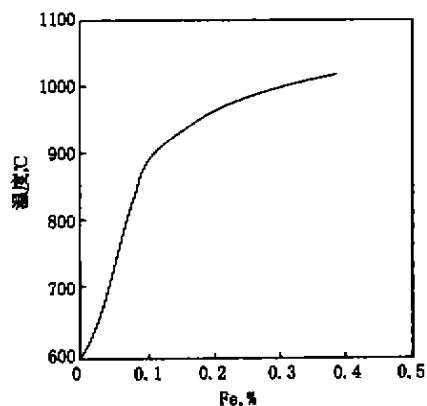


图 1 铁在液镁中的溶解度

3.2 O 的主要来源

(1) 原料精四氯化钛、精镁被空气污染。(2) 还原生产过程中反应器出现负压进入空气、蒸馏生产过程中系统蒸馏设备泄漏或操作不当进入空气。(3) 还原过程加四氯化钛速度时大时小不均匀, 引起海绵钛烧结或毛细孔闭塞, 使其包裹的还原生成物氯化镁在蒸馏生产中蒸不出来, 氯化镁经水解后造成产品中的 O 含量增加。另外, 蒸馏有效时间不够, 海绵钛中的氯化镁未蒸干净, 也会增加 O 含量。

3.3 N 的主要来源

(1) 还原、蒸馏生产过程中进入空气。(2) 拆卸

产品时低价物引燃海绵钛, 反应生成氮化钛, 造成 N 含量增加。(3) 还原、蒸馏保护气体氩气中的 N 转入海绵钛。

3.4 剥皮、破碎、包装过程中混入杂质

经蒸馏后得到的海绵钛坨, 在剥皮、破碎、包装过程中, 处理方法不当, 会增加正品海绵钛中 Fe、O、N 的混入量。

4 降低产品中主要杂质的途径

4.1 降低 Fe 含量

(1) 控制还原平料速在 240~260kg/h, 降低还原反应区域温度, 减少因料速过大导致超温所引起的 Fe 高。(2) 校准仪表、仪器, 确保测温误差不能超过 5℃。每炉蒸馏结束后, 重新对测温热偶进行检查, 对老化变质的热偶及时进行更换。防止因热偶故障导致的超温, 而仪表无显示。(3) 严把质理关, 对生产海绵钛所用原料精四氯化钛必须进行严格质量检验, 对不符合质量要求的不能使用, 把精四氯化钛中的杂质含量控制在最低水平。(4) 提高原料精镁质量, 在粗镁中加入 H₂BO₃ 精炼, 降低原料镁中 Fe 含量(见表 3)。

表 3 粗 Mg 中 Fe 含量降低统计结果

日期	Mg 中 Fe 含量, %	
	未加 H ₂ BO ₃	加 H ₂ BO ₃
2001 5 30	0.030	0.012
2001 5 30	0.033	0.0098
2001 6 01	0.029	0.013
2001 6 19	0.031	0.014
2001 6 20	0.030	0.014

4.2 降低 O 含量

(1) 加强操作责任心, 确保精四氯化钛、精镁不被空气污染。(2) 还原生产过程中反应器内压力, 必须高于外界大气空间压力 0.005MPa 至 0.025MPa, 杜绝负压操作。蒸馏设备气密性必须达到要求才能使用。(3) 蒸馏生产过程中出现泄露等设备故障, 导致真空度下降要立即充氩至正压, 防止进入空气, 待设备恢复正常后, 方可转入生产。(4) 海绵钛产品冷却过程中, 反应器内、大盖内必须保持正压, 严禁出现平压、负压。(5) 还原要严格按制度均匀加料, 防止海绵钛烧结毛细孔闭塞, 致使其包裹的还原生成物氯化镁在蒸馏生产中蒸不出, 氯化镁遇空气经水解后引起 O 含量增加。(6) 根据生产中的实际情况, 正确把握蒸馏时间, 针对蒸馏堵管、真空度低等有效蒸馏时间不够炉次, 要适当延长蒸馏时间, 确保海绵钛中还原生成物氯化镁蒸馏干净。

4.3 降低 N 含量

(1) 采取降低 O 含量的相应措施,防止进气,降低 N 含量。(2) 产品拆卸时清理低价物要认真操作,防止低价物燃烧引起的海绵钛燃烧。(3) 氩气中 N 含量控制在 0.01% 以下。

表 4 改进落实措施后部分特级品质元素含量统计

标 指	综合指标 HB	杂质元素含量, %		
		Fe	O	N
1# - 210	95.1	0.022	0.044	0.011
4# - 213	96.6	0.029	0.055	0.015
3# - 217	97.6	0.024	0.045	0.013
2# - 219	95.5	0.010	0.048	0.013
4# - 223	99.8	0.027	0.052	0.017
5# - 227	97.1	0.03	0.044	0.012
7# - 237	98.6	0.024	0.041	0.018
4# - 245	97	0.024	0.037	0.014
平均	97.2	0.024	0.046	0.014

4.4 改进海绵钛处理方法,减少杂质混入量

(1) 海绵钛取出后,用风镐对靠近铁反应器发亮部分产品进行剥皮处理,将发亮海绵钛剥掉,避免其

混入正品中。因底部海绵钛含铁高,海绵钛剥皮后,用油压机首先将海绵钛底部切掉,底部单独包装。(2) 产品包装前必须经磁选处理,以分离出在产品处理过程中带入的铁屑,避免其混入正品海绵钛中。(3) 加强对破碎设备的散热,减少破碎过程海绵钛高温氧化烧损。(4) 对海绵钛中发黄、发紫、发蓝、发黑变质的海绵钛要做到精挑细选防止混入正品中。

5 结论

表 4 统计数据显示,只有改进和落实以上相关工艺制度和措施,进一步降低海绵钛中主要杂质元素 Fe、O、N 的含量,使主要杂质元素 Fe 含量控制在 0.01% ~ 0.03% 之间;O 含量控制在 0.037% ~ 0.055% 之间;N 含量控制在 0.011% ~ 0.018%,才能降低综合指标 HB(布氏硬度),多生产特级品海绵钛。

参考文献:

(1) 莫畏,邓国珠,罗方承.钛冶金[M].冶金工业出版社,1998.

(责任编辑 何允平)

· 信息苑 ·

① 普基铝业公司拟收购罗马尼亚两铝厂

法国普基铝业公司(Pechiney)决定收购罗马尼亚两个铝厂,一个是生产原铝的阿尔罗铝业公司(Alro),另一个是生产特种铝材的阿尔普罗姆铝业公司(Alprom)。罗马尼亚政府决定对此两厂进行全盘私有化,一旦作出最后决定,普基公司将购买政府所持的股份。政府分别拥有此两厂的 54% 及 70% 的股份,其余的为美国马尔科国际(Marco International)集团所有。



② 美国铝业公司拟在纽芬兰建电站与铝厂

加拿大纽芬兰(Newfoundland)省与美国铝业公司(Alcoa Inc)正在对在拉布雷德(Labrador)地区下查契尔(Lower Churchill)建一个约 2000MW 的水电站与一个相应电量的铝厂进行可行性研究。水电站的投资估计约 US\$ 2.6b。2001 年第四季度完成研究报告,研究费用约 US\$ 1M。



③ 克拉斯诺雅尔斯克铝厂在建自己的输电线路

俄罗斯克拉斯诺雅尔斯克铝厂(Krasnoyarsk Aluminium Smelter—KRAZ)决定投资 US\$ 50M,从克拉斯诺雅尔斯克水电站建一条专用的输电线路到铝厂,以降低电价,铝厂将用电站发电量的 50% 左右。这条输电线路的建设周期约为 1.5a。

[王祝堂 供稿]