

提高 AlV55 成品率技术探讨

陈海军¹, 师启华¹, 王永钢², 尹丹凤¹, 叶明峰¹

(1.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; 2.攀钢集团钒钛资源股份有限公司, 四川 攀枝花 617000)

摘要: 研究了铝热还原法制备 AlV55 合金过程中影响成品率的因素并对提高途径进行了探讨。影响因素主要包括: 细粉、氧化膜、偏析等。单位热效应在 3 315 kJ/kg 时合金的表观质量较好, 能够有效提升成品率; 在标准范围内提高合金钒含量可以最大程度地降低脆性相 Al8V5 对细粉、氧化膜的影响; 通过炉体交叉旋转使合金液进行自搅拌, 可以达到均匀合金成分、减少合金偏析的目的。

关键词: AlV55 合金; 铝热还原法; 成品率; 脆性相

中图分类号: TF803.13, TF841.3

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2019)06-0018-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2019.06.004

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Technical Discussion on Improving AlV55 Yield

Chen Haijun¹, Shi Qihua¹, Wang Yonggang², Yin Danfeng¹, Ye Mingfeng¹

(1. Pangang Group Research Institute Co., Ltd., State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization, Panzhihua 617000, Sichuan, China; 2. Pangang Group Vanadium and Titanium Resources Co., Ltd., Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: In this paper, the factors affecting the yield of AlV55 alloy prepared by aluminum thermal reduction method were studied, and the approaches for improving the yield were also discussed. The influencing factors include fine powder, oxides film and segregation, etc. With the unit heat effect at 3 315 kJ/kg, the alloy has a good apparent quality and the yield can be effectively improved. The effect of the brittle phase Al8V5 on the fine powder rate and oxides film can be minimized by increasing the vanadium content of the alloy within the standard range. By cross-rotating the furnace body, the alloy liquid can be self-stirred to achieve uniform alloy compositions and reduce the composition segregation.

Key words: AlV55 alloy; aluminothermic reduction; yield; brittle phase

0 引言

随着我国航空航天业的迅速发展,应用于航空航天领域的钛合金也出现了大幅度的增长势头^[1]。目前,在船舶、宇航、火箭、核能、导弹等高科技领域内有很好的应用。钒铝合金是生产 Ti-6Al-4V 的原料, Ti-6Al-4V 是一种用于制造飞机和火箭的优良高温结构材料,在航空工业中应用广泛^[2-4]。

在钛合金中加入钒铝合金能改善合金的耐热性能与冷加工性能,使合金具有很好的焊接性能和较高的机械强度。随着材料科学研究的深入和钒生产工艺的提高,钒铝合金的应用价值必将越来越高,应用范围也会更加广泛。

目前国内钒铝合金主要采用铝热还原法进行生产,由于铝热法是一个多相的反应过程,温度高、速度快、时间短,还原过程一旦开始就难以控制,通常

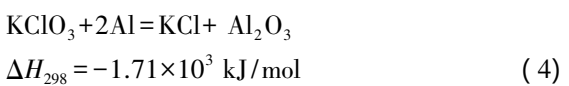
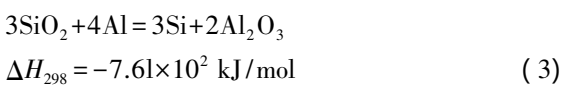
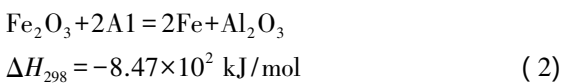
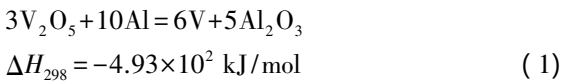
收稿日期: 2019-08-23

作者简介: 陈海军(1979—),男,高级工程师,主要从事钒合金冶炼方面研究, E-mail: chjnavy@126.com。

存在冶炼成品率低等问题。长期以来,优化生产过程,提高钒铝合金的成品率是制备该合金的难题,这其中含氧化膜产品比例高、细粉率高、偏析严重等问题是导致产品成品率低(国内厂家普遍低于 65%)的主要原因,成品率提高困难造成了钒铝合金成本偏高,严重影响了该产品的经济效益和市场竞争力。因此笔者通过优化热量释放、改善偏析、控制成品破碎等手段,提高合金成品率,降低生产成本具有重要的生产指导意义。

1 生产原理

钒铝合金按含钒量不同分为若干牌号,但其生产工艺都是采用铝热还原法生产,其生产原理是基于铝还原氧化钒,铝与氧化钒中的氧生成三氧化二铝,将钒还原出来,与铝生成钒铝合金。铝热法生产钒铝合金的主要化学反应为:



反应(1)、(5)为生成钒铝合金的主反应,钒与铝形成化合物 Al3V、Al11V、Al6V 及 Al8V5。反应(1)~(4)均为放热反应,反应一经开始就不需补充热量。

由于钒铝合金要求杂质含量低,因此,原料五氧化二钒必须经过提纯,使其杂质含量降低到冶炼钒铝合金的要求范围,一般要求使用纯度高的铝,钒铝合金生产场地也要保持清洁,以免受杂质污染。

2 试验条件与工艺流程

2.1 试验原料

试验采用原料包括片钒、铝粒,其主要化学成分见表 1。

2.2 试验方法

一步法冶炼钒铝合金的工艺流程如图 1 所示,冶炼设备为 500 kg 炉料自制反应器。冶炼后合金饼破碎筛分后得到合格产品(1~6 mm 合金)。钒铝合金化学成分根据 YS/T579—2006 测定,冶炼过程钒收率根据公式(6)计算,成品率根据公式(7)计算。

$$\text{钒收率} = \frac{\text{合金饼重} \times \text{合金饼钒品位}}{\text{片钒用量} \times \text{片钒中钒品位}} \times 100\% \tag{6}$$

$$\text{产品率} = \frac{\text{合格产品重量}}{\text{合金饼重}} \times 100\% \tag{7}$$

表 1 试验原料主要化学组成
Table 1 The chemical compositions of raw materials %

原料名称	TFe	Si	Al	TV	V ₂ O ₅
片状 V ₂ O ₅	0.015	0.056		55.89	99.76
Al 粒	0.082	0.039	99.75		

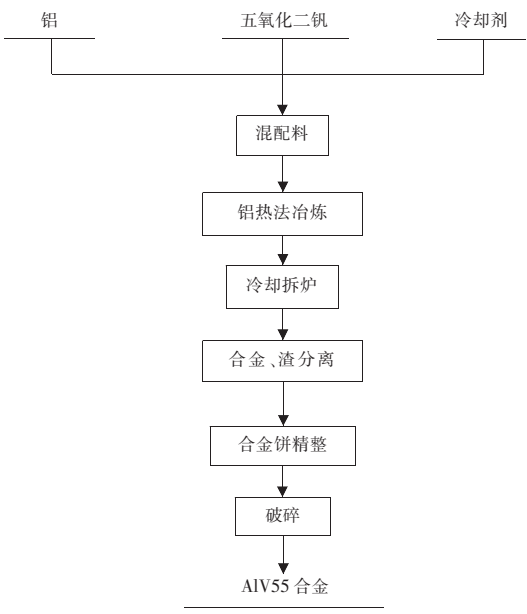


图 1 AlV55 合金的生产工艺流程
Fig.1 Production process of AlV55 alloy

2.3 产品标准

冶炼产品质量遵循表 2 有色金属行业 YS/T 579—2006 化学成分标准。

表 2 YS/T 579—2006 化学成分标准
Table 2 YS/T 579—2006 chemical composition standard %

牌号	主要成分		杂质元素,不大于			
	V	Al	Fe	Si	C	O
AlV55	50.0~60.0	余量	0.35	0.30	0.15	0.20

3 结果与讨论

3.1 单位热效应对合金钒成品率的影响

单位热效应是衡量铝热反应放热强度的重要物理量^[5]。单位热效应过小,则还原反应所需热量不足,反

应缓慢且不完全 极易造成渣、合金不分^[6];但单位热效应过大 则会造成反应过于剧烈、喷溅严重等现象。在理论计算的基础上结合现场生产实际情况 进行了5炉700 kgV₂O₅ 炉料级打结炉冶炼 AlV55 合金的探索性试验 严格控制残合金(前序炉次不合格产品)成分和加入量使试验每炉次保持一致 结果如图2、3所示 表明,在炉料单位热量为3 315 kJ/kg 时冶炼效果最佳,渣金完好地分离,界面清晰,合金饼表面光滑,表观质量最好,有利于提高产品成品率。

影响 AlV55 合金成品率主要原因如下:①表面质量缩孔、粘渣,合金饼内部氧化严重;②合金饼破碎后细粉率高;③合金饼上部存在明显的成分偏析层。对钒铝合金的微观形貌进行分析 结果如图4所示。

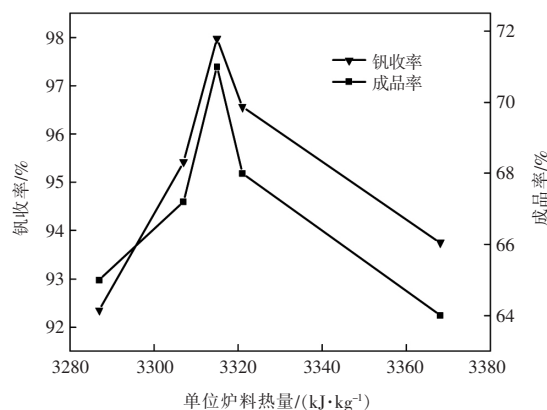
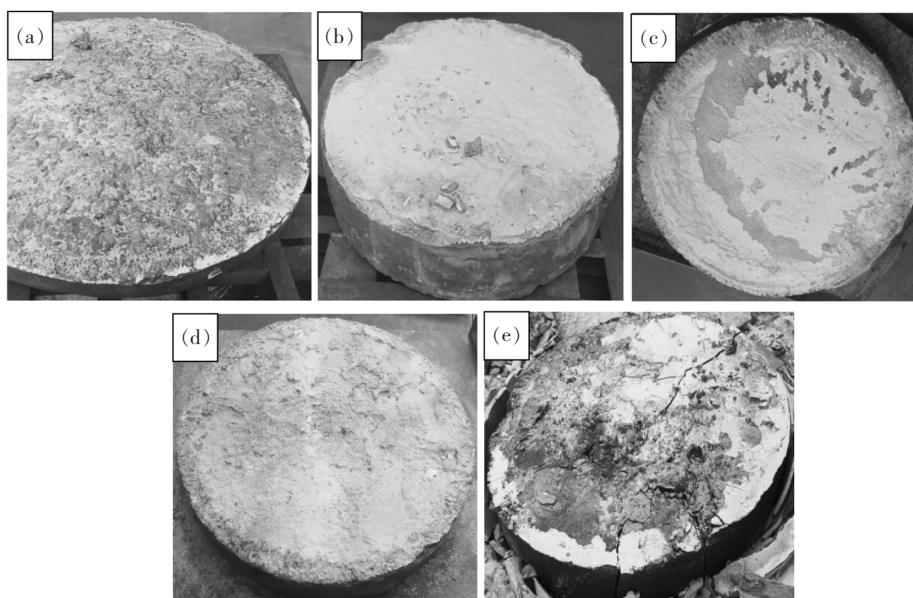


图2 单位炉料热量对钒收率的影响

Fig.2 The effect of furnace charge heat on vanadium recovery



a-3287 kJ/kg; b-3307 kJ/kg; c-3315 kJ/kg; d-3321 kJ/kg; e-3368 kJ/kg

图3 不同单位炉料热量合金的表观质量

Fig.3 The apparent quality of AlV55 alloy at different furnace charge heat

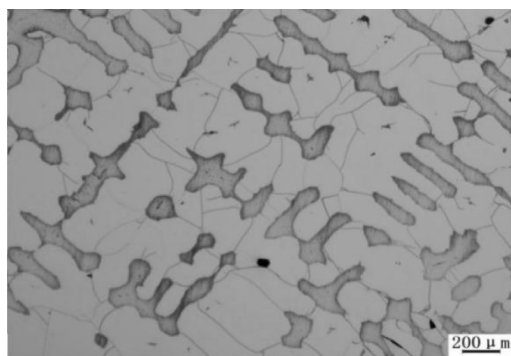


图4 AlV55 金相图

Fig.4 Metallographical image of AlV55

从图4可以看出, AlV55 合金主要由两相组成,呈粗大鱼骨状的第二相使合金基体相产生了大量裂纹,这就是 AlV55 合金饼内部出现严重氧化现象的原因。

结合图5可以看出, AlV55 合金的基体相是 Al₁₈V₅, 第二相 Al₁₂V₃ 是钒的固溶体,因 Al₁₈V₅ 属脆性相,所以硬度较大的钒固溶体相很容易就会使其产生裂纹,进而造成合金饼内部的大量氧化。不仅如此,脆性相作为合金基体相也是合金破碎后细粉率高的主要原因。

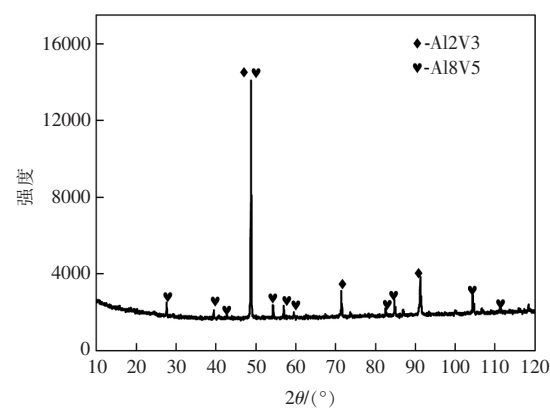


图 5 AIV55 合金的 XRD 图
Fig.5 XRD pattern of AIV55 alloy

AIV55 偏析部分主要是由 Al8V5 基体相和针状的 Al3V 第二相组成,由于含铝高,密度较小,主要位于合金饼上层,在冷却过程中形成了很多缩孔,所以表现质量也很差(如图 6 所示)。

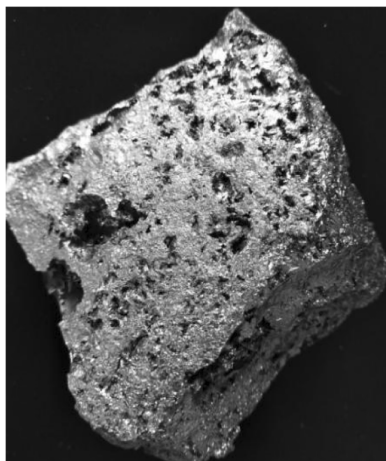


图 6 AIV55 合金偏析部分
Fig.6 AIV55 alloy with composition segregation

基于上述分析拟从优化单位炉料热效应、减少偏析、优化破碎下料速度方面入手提高 AIV55 合金成品率。

3.2 炉体旋转对偏析的影响

从图 7、8 和表 3 可以看出,AIV55 偏析部分主要是由 Al8V5 基体相和针状的 Al3V 第二相组成,由于密度较小,主要位于合金饼上层,为了改善 AIV55 合金因成分偏析而导致的低成品率问题,利用现场设备在冶炼完成后对冶炼炉体进行了旋转,主要操作方式为顺时针、逆时针交叉旋转共计 20 min 这样做的主要目的是通过炉体交叉旋转使合金

液进行自搅拌,从而达到均匀合金成分、减少合金偏析的目的。试验结果表明,采用该方法后单炉的偏析合金量由 118 kg 降到了 102 kg,合金成品率提高了 3.5%左右,改善了合金饼的偏析问题。

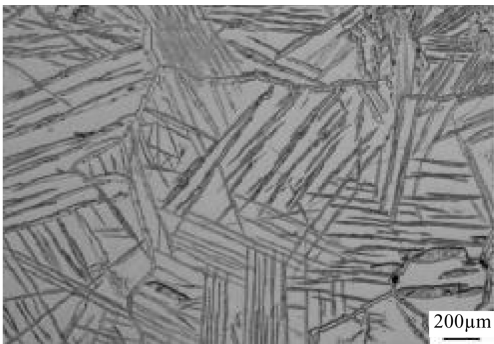


图 7 AIV55 偏析部分金相图
Fig.7 Metallographic image of AIV55 alloy with composition segregation

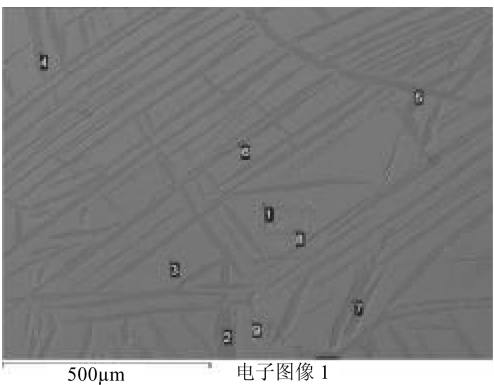


图 8 AIV55 偏析部分的 SEM 图
Fig.8 SEM of AIV55 alloy with composition segregation

表 3 AIV55 偏析部分能谱分析结果
Table 3 EDS analysis for AIV55 alloy with composition segregation

谱图	Al	V	合计
1	48.25	51.75	100.00
2	58.63	41.37	100.00
3	48.13	51.87	100.00
4	30.29	69.71	100.00
5	58.80	41.20	100.00
6	46.03	53.97	100.00
7	59.61	40.39	100.00
8	48.59	51.41	100.00
9	46.50	53.50	100.00

3.3 破碎下料速率对细粉率的影响

AIV55 合金破碎后的细粉率偏高也在很大程度上影响合金的成品率。固定片钒粒度、单位炉料热

量、冷却时间、破碎入料粒度、合金成品粒度和破碎机型号(表4),研究了合金下料速率对合金细粉率的影响,其试验结果如图9所示。

从图9可以看出,当下料速率大于100 kg/h时,合金成品在1~6 mm粒度范围内的细粉率会随

着下料速率的增加而增加,而50 kg/h的下料速率与100 kg/h的下料速率在成品粒度范围内的细粉率几乎相当,所以综合考虑生产效率,最终确定了100 kg/h为现场实际生产的下料速率,在一定程度上提高了AlV55合金的成品率。

表4 试验固定条件
Table 4 Test conditions

片钒粒度/mm	单位炉料热量/(kJ·kg ⁻¹)	冷却时间/h	破碎入料粒度/mm	成品粒度/mm	破碎机型号
6	3315	48	50	1~6	PEC-2009

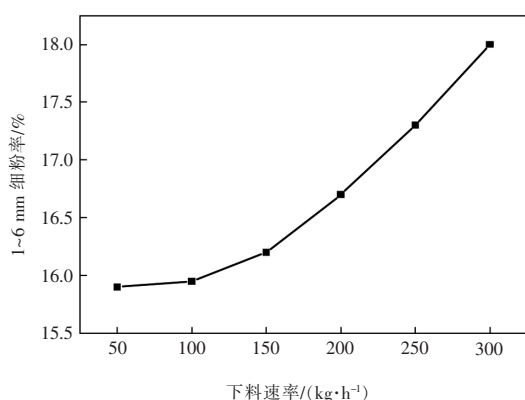


图9 破碎下料速率与细粉率的关系

Fig.9 Relationship between crushing feeding rate and fine powder rate

3.4 合金含钒量对成品率的影响

AlV55合金产品标准中的钒含量在50%~60%,通过试验跟踪当含钒量低于56%时,合金锭在冷却过程中合金内部会产生许多细小裂纹,生成较多氧化膜;含钒量56%~58%时,合金锭不易粉碎,含氧化膜

合金比例较少;含钒量58%~59%时,合金锭更不易粉碎,含氧化膜合金比例大幅降低。因此配料时,合金含钒量控制在58%~59%,能有效减少合金氧化比例,降低精整损失,提高成品率。

通过相图分析可知,钒铝合金熔体在冷却过程中的晶相变化是随含钒量的增加而趋于稳定,合金钒含量在58%以下时,合金组成更大比例为Al8V5和Al3V,其中Al3V是从液相与Al8V5中析出的,而Al8V5作为典型的晶间脆性金属化合物^[4],热裂倾向很大,所以在Al3V析出时合金饼内部会形成大量裂纹,造成合金饼内部氧化严重、破碎后细粉率高、合金成品率低。合金钒含量在58%以上时合金组成更大比例为Al8V5和钒的固溶体相,其中脆性相Al8V5是从液相和钒的固溶体相中析出的,出现裂纹几率相对较小,因此可通过提高合金V含量来减少脆性相Al8V5,进而得到成品率相对较高的合金产品。

3.5 优化稳定试验

进行了3炉次的冶炼AlV55合金优化稳定试验,其试验情况如表5所示。

表5 AlV55合金稳定试验情况
Table 5 Results of stability experiments for AlV55 preparation

炉次	单位炉料热量/(kJ·kg ⁻¹)	下料速率/(kg·h ⁻¹)	炉体旋转时间/min	合金钒含量/%	冶炼钒收率/%	合金成品率/%
W1	3 315	100	20	58	96.01	71
W2	3 315	100	20	58.05	96	70.3
W3	3 315	100	20	58.13	95.89	70.1

从表5可以看出,在优化条件下,合金表现质量良好,能够有效提升成品率,合金成品率均达到70%以上。

4 结论

1) 合理选择单位热效应既能保证铝热反应的

充分进行又能减少冶炼喷溅,单位热效应在3 315 kJ/kg时合金的表现质量较好,渣金完好分离,界面清晰,合金饼表面光滑,能够有效提升成品率,最高达到71%。

2) 通过炉体交叉旋转使合金液进行自搅拌,可以达到均匀合金成分、减少合金偏析的目的。

- 3) 综合考虑生产效率,100 kg/h 下料破碎速率能够减少细粉产生,提高成品率。成的目的,控制合金含钒量为 58%~59%时,能有效减少合金氧化比例,减少细粉产生,提高成品率。
- 4) 控制合金中钒含量可达到控制合金晶相组

参考文献

- [1] Jia Hong, Lu Fusheng, Hao Bin. China titanium industry in 2017 [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2018, 39(2): 1-7.
(贾翊, 遯福生, 郝斌. 2017 年中国钛工业发展报告 [J]. 钢铁钒钛, 2018, 39(2): 1-7.)
- [2] Li Yajiang, Wang Juan, Wu Huiqiang. XRD and TEM analysis of Fe_3Al alloy layer on the surface of the calorized steel [J]. Materials Research Bulletin, 2001, 36(13): 2389-2394.
- [3] Ren Xueyou. Application status and market prospect of metal vanadium [J]. World Nonferrous Metals, 2004(2): 34-36.
(任学佑. 金属钒的应用现状及市场前景 [J]. 世界有色金属, 2004(2): 34-36.)
- [4] Liu Shiyu. Vanadium application and prospect [J]. Rare Metals and Cemented Carbide, 2000, 141: 58-61.
(刘世友. 钒的应用与展望 [J]. 稀有金属与硬质合金, 2000, 141: 58-61.)
- [5] Huang Haifang. Research on heat balance of metallo-thermic reducing smelting by outside furnace process and practice at smelting ferro-molybdenum [J]. China Molybdenum Industry, 1997, 21(4): 26-30.
(黄海芳. 炉外法金属热还原冶炼热平衡探讨及钼铁配料实践 [J]. 中国钼业, 1997, 21(4): 26-30.)
- [6] 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.)

编辑 杨冬梅