

TA1 工业纯钛热物性参数测量及应用研究

王飞龙¹, 张 勇², 龙 刚², 叶 强², 冯 晶³, 王亮赞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. 攀钢集团国际经济贸易有限公司, 四川 成都 610036; 3. 昆明理工大学材料科学与工程学院, 云南 昆明 650093)

摘 要: 为了实现纯钛板坯在钢铁工业加热炉中的加热过程自动化控制, 测量了 TA1 工业纯钛在 21.6 ~ 975 °C 的密度、比热、热扩散系数等参数, 计算了导热系数, 分析了这些参数的变化规律, 得到纯钛的晶格结构转变温度约为 885 °C, 并在此基础上开发了 TA1 钛坯加热自动控制模型, 实现了在钢铁工业加热炉中高质量加热钛坯。工业试验结果表明, 模型计算温度与钛坯出炉实测温度相差在 9 °C 之内, 表明该热物性参数及加热控制模型准确、可靠, 满足工业化生产的要求。

关键词: 工业纯钛; 加热; 热物性; 测量; 燃烧自动控制

中图分类号: TF823, TG156

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2021)02-0048-05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2021.02.009

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听语音
与作者
聊科研

Thermal parameters measurement and application of TA1 industrial pure titanium

Wang Feilong¹, Zhang Yong², Long Gang², Ye Qiang², Feng Jing³, Wang Liangyun¹

(1. Pangang Group Research Institute Co., Ltd., State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization, Panzhihua 617000, Sichuan, China; 2. Pangang Group International Economic Trade Co., Ltd., Chengdu 610036, Sichuan, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, Yunnan, China)

Abstract: To control the heating process of industrial pure titanium slab (TA1) automatically, the parameters such as density, specific heat capacity, thermal diffusivity and thermal conductivity in the range of 21.6 ~ 975 °C were measured or calculated. The variation trends of the parameters were analyzed, and the phase-transition temperature of the pure titanium was determined at 885 °C. Based on the obtained experimental results, an automatic combustion control (ACC) model of the heating process of the TA1 slab was developed. Industrial applications show that the difference in the average tapping temperature of the TA1 slab is within 9 °C between the calculated temperature by the developed model and the measured temperature. It indicates that the thermal parameters and the ACC model are accurate and reliable, meeting the industrial production requirements.

Key words: industrial pure titanium, heating, thermal parameters, measurement, automatic combustion control (ACC)

0 引言

耐腐蚀、耐热和无磁等一系列优良性能^[1]。近年来, 钛被称为“全能金属”, 具有质量轻、强度高、随着技术的进步及成本的降低, 钛材在各个领域的

收稿日期: 2021-02-19

作者简介: 王飞龙 (1977—), 男, 硕士, 轧钢高级工程师, 主要从事金属压力加工技术研究, E-mail: wfeilong@126.com。

应用不断增大,国内外掀起了一股开发钛材的热潮。为了降低生产成本,现有的钢铁工业加热炉及轧钢设备被用于开发钛材产品。加热是钛坯轧制成材的第一道工序,加热质量对钛坯轧制质量的影响非常大,钛坯受热均匀则内应力较小、轧制过程稳定、产品表面质量高,钛坯受热不均则内应力大、轧制过程易断裂、表面缺陷多。但是,钛在高温下的化学性质非常活泼、导热系数低,这就导致钛坯与钢坯的加热工艺差异较大,现有的钢坯加热工艺不能用于加热钛坯。为了得到加热质量良好、表面氧化少的钛坯,首先需要得到钛坯的热物性参数,根据其变化规律制定合理的加热工艺,从而控制钛坯加热过

程。笔者测量了TA1工业纯钛在21.6~975℃温度下的密度、比热容、热扩散系数等参数,并开发了适用于某工业加热炉的钛坯加热自动控制模型,满足了钛坯工业加热的需要。

1 热物性参数的测量方法

试验材料为两种工业纯钛TA1,化学成分示于表1中。所用标准样品直径为5.5 mm,厚度为1 mm。热物性参数测量的温度范围为21.6℃(常温)至975℃,共取23个温度点,分别测量、计算试验材料TA1的密度、比热容、热扩散系数等参数,并根据这些参数计算出纯钛的导热系数。

表1 TA1工业纯钛样品的化学成分
Table 1 Chemical compositions of the TA1 sample

编号	H	O	N	Fe	C	Ti	%
1 [#]	0.000 9	0.096	0.015	0.027	0.012	余	
2 [#]	0.000 6	0.049	0.011	0.033	0.012	余	

1.1 密度测试

在常温下样品TA1的密度可按照阿基米德原理,以去离子水为介质测得。其过程是将试样清洗烘干后,测得其干重(G_1);然后将样品放入去离子水中,测量饱和样品在水中的湿重(G_2),并将样品取出轻拭掉表面水滴后测得其干重(G_0)。试验材料的实际密度(ρ)的计算方式示于公式1中。

$$\rho = \rho_{\text{水}} \cdot \frac{G_1}{G_0 - G_2} \quad (1)$$

由于不能根据阿基米德原理测试高温下的材料密度,故笔者以常温下的密度为基准,通过热膨胀分析仪测定材料的热膨胀系数,得到材料在不同温度下的体积,再根据质量守恒定律,求得不同温度下TA1工业纯钛的密度^[1]。

样品的线热膨胀系数(α)采用DIL 402 HP高温热膨胀仪(德国Netzsch公司)测定,升温速度为5℃/min,测试气氛为空气。通过高精度位移计测量样品在升温(ΔT)过程中长度的变化 ΔL ,依据公式(2)~(4)计算出试验材料在非常温条件下的密度。

$$\alpha = \frac{\Delta L/L}{\Delta T} \quad (2)$$

$$V = V_0/(1 + \alpha) \quad (3)$$

$$\rho = m/V \quad (4)$$

1.2 比热容测试

研究中,在氩气保护气氛下,使用铂金坩埚测定

了样品在21.6~975℃的比热。样品的比热容数据由示差扫描量热仪(differential scanning calorimetry, DSC)按照对比法测得,所用仪器型号为Pegasus 404C(德国Netzsch公司),符合ASTM E1269-5标准,测量误差小于2%。测量方法如下:首先测得空白坩埚的DSC曲线,然后以此作为基线,测量已知比热数据的稳定标样(蓝宝石)和待测样品的DSC曲线,则样品比热 $C_{p(\text{样品})}$ 的计算方法如式(5)所示:

$$C_{p(\text{样品})} = C_{p(\text{标样})} \cdot \frac{DSC_{\text{样品}} - DSC_{\text{基线}}}{DSC_{\text{标样}} - DSC_{\text{基线}}} \cdot \frac{m_{\text{标样}}}{m_{\text{样品}}} \quad (5)$$

其中, $DSC_{\text{基线}}$ 、 $DSC_{\text{标样}}$ 、 $DSC_{\text{样品}}$ 分别为相同温度下基线、标样及样品DSC曲线上的对应数值, $m_{\text{样品}}$ 、 $m_{\text{标样}}$ 为样品及标样质量, $C_{p(\text{标样})}$ 为标样参考比热数据。

1.3 热扩散系数测试

样品的热扩散系数通过激光闪射法测定,所用仪器型号为LFA 427(德国Netzsch公司),测试原理是:激光器向样品表面发射一束脉冲激光,使得样品一侧表面瞬时加热,同时通过红外探测器记录样品另一侧表面温度的变化,通过数学模型计算出待测样品的热扩散系数^[2-3]。

测试样品为圆片状,测试前,样品上下表面喷涂一层石墨涂层,以利于能量的充分吸收和发射,同时阻止直接的辐射传导。整个测试过程在高纯氩气气氛保护下进行,测试温度范围为21.6~975℃,取23个温度点,每个温度点测三次,取其平均值。

1.4 导热系数计算

量子理论提出以后,热量被理解为由声子来传播,声子即为晶格振动的能量量子,声子间的碰撞和能量交换形成了热传导。

物质的导热系数与它的热扩散系数、比热容及密度之间具有明确的相互关系。由于热扩散系数等于导热系数除以比热容及密度的乘积^[4],故样品的导热系数(k)等于不同温度下的热扩散系数(α)、比热(C_p)及密度(ρ)三者的乘积,即 $k = \alpha C_p \rho$ 。

2 参数测量结果及分析

常温下纯钛的密度采用多次、多样品测试,测量得到的密度值为 $4.498\ 2 \sim 4.509\ 9\ \text{g/cm}^3$ 不等,取多次测量样品的平均值 $4.500\ 3\ \text{g/cm}^3$ 为室温下工业纯钛的密度,较钛的理论密度略微偏小一点。

TA1工业纯钛的密度在不同温度下的变化情况如图1所示。由图1可知,测试样品的密度随温度升高而逐渐降低,特别的是,温度在逐渐升高的过程中,在 $885\ ^\circ\text{C}$ 附近,纯钛的密度骤降,达到 $4.382\ 3\ \text{g/cm}^3$,这种现象说明纯钛的晶格结构在 $885\ ^\circ\text{C}$ 附近发生了转变,即由密排六方结构的 α -Ti结构形式转变为体心立方结构的 β -Ti结构形式。结构转变后纯钛的密度随着温度升高仍然是逐渐降低,这一点符合热物性理论规律,表明纯钛晶格结构形式的转变温度约为 $885\ ^\circ\text{C}$ 。

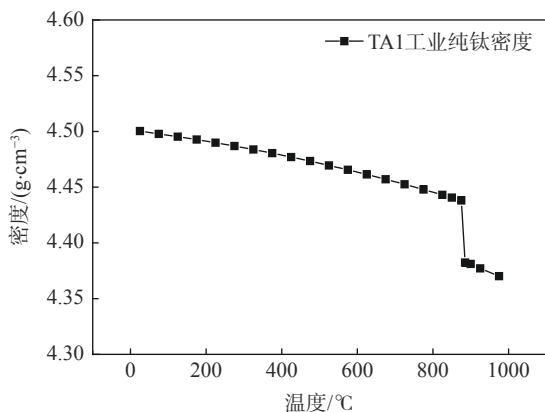


图1 TA1工业纯钛密度随温度的变化

Fig. 1 Density variation of industrial pure titanium (TA1) with temperature

TA1工业纯钛比热容随温度的变化关系如图2所示。由图2可知,随着温度升高,纯钛的比热容逐渐升高。测量从室温开始,在未发生晶格结构转变之前,纯钛比热容的升高与温度近似成线性关系。室温下钛的热容为 $0.522\ 2\ \text{J/(g}\cdot^\circ\text{C)}$ 。观察图2发现,

钛的比热容在 $825\ ^\circ\text{C}$ 附近有个小峰,即比热容略微降低后又表现为继续升高。由于变化幅度较小,并且在测试仪器的误差范围内,分析认为这是由于测量温度点步数缩短,导致仪器瞬时测量出现波动而造成。因为在该温度之前的两个测试温度点间隔都是 $50\ ^\circ\text{C}$,而从 $825\ ^\circ\text{C}$ 开始,温度升高逐渐接近相变温度,为了提高测量精度,调整为间隔 $25\ ^\circ\text{C}$ 。比较明显的变化仍旧是结构相变的地方,表现为热容的突然下降幅度非常大,即 $875\ ^\circ\text{C}$ 时热容为 $0.658\ 3\ \text{J/(g}\cdot^\circ\text{C)}$, $885\ ^\circ\text{C}$ 时为 $0.579\ 9\ \text{J/(g}\cdot^\circ\text{C)}$,巨大的差别必然伴随着固态相变的发生,这与前面密度变化的分析一致,再次表明纯钛晶格结构形式的转变温度约为 $885\ ^\circ\text{C}$ 。结构转变后纯钛的比热随着温度升高而逐渐升高,这一点是符合常规理论规律的。

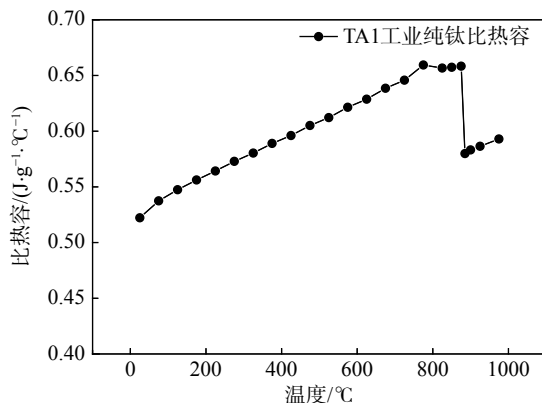


图2 TA1工业纯钛比热容随温度的变化

Fig. 2 Specific heat capacity variation of industrial pure titanium (TA1) with temperature

TA1工业纯钛热扩散系数随温度的变化关系如图3所示。由图3可知,TA1纯钛的热扩散系数随温度升高而降低,分析认为这是由于温度升高使材料内的原子振动加剧,声子运动频繁,晶格振动一定程度上阻碍了热扩散的进行,导致热扩散系数随温度升高而下降。同样,相变点附近的热扩散系数突然升高、变化巨大,如由 $5.833\ 2\ \text{mm}^2/\text{s}$ 直接升高到 $6.869\ 1\ \text{mm}^2/\text{s}$,这是因为结构转变严重影响热传输,原有的晶格对称性被打破,声子传输热暂时被中断,导致热扩散难以进行;但是,一旦纯钛形成了完整的立方晶格,声子又恢复了其传输热的特性,热扩散系数表现为突然升高。进一步的温度升高则表现出在新结构下的热传输规律,即热扩散系数随温度升高而逐渐下降,这符合一般的相变理论和其它观察量的测试结果。

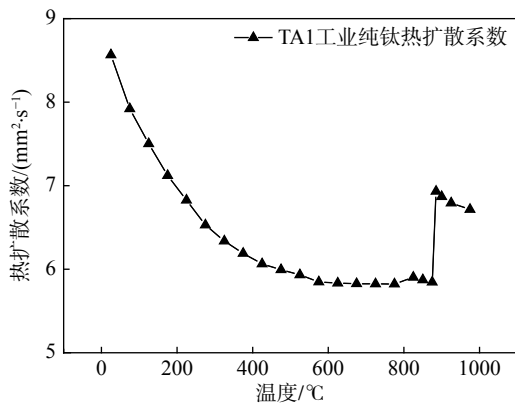


图3 TA1 工业纯钛热扩散系数随温度的变化

Fig. 3 Thermal diffusivity variation of industrial pure titanium (TA1) with temperature

TA1 工业纯钛导热系数随温度的变化关系如图4所示。由图4可知,随着温度的升高,纯钛的导热系数逐渐下降,在400~600 °C时即达到导热系数最低,超过600 °C后导热系数又逐渐升高,同时在相变温度附近出现比较明显的波动。与图3不同的是,由于纯钛在相变温度附近密度下降,虽然此时热扩散系数升高很多,但是相变前后纯钛的导热系数的升高却没有热容那么大。

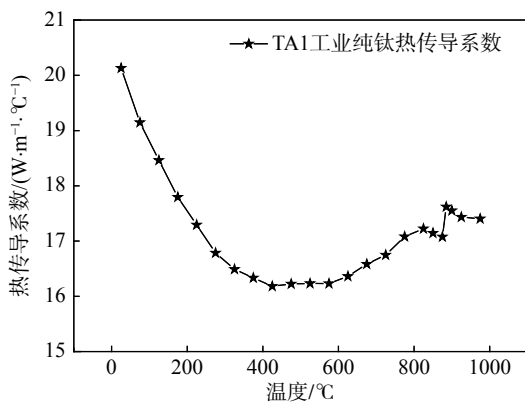


图4 TA1 工业纯钛导热系数随温度的变化

Fig. 4 Thermal conductivity variation of industrial pure titanium (TA1) with temperature

综上所述,工业纯钛样品的热容随着温度升高而逐渐升高,在相变点附近突然降低,之后继续升高;

而密度和热扩散系数则随温度升高而逐渐下降,在相变点附近密度表现为突然下降很多,而热扩散系数则突然升高很多,其综合作用造成导热系数最低是在400~600 °C温度段,400 °C之前导热率随温度升高而下降,600 °C之后则随温度升高而升高,同样在885 °C相变点附近出现了明显的变化,表现出六方晶系和立方晶系的结构明显不同。

3 ACC 模型开发及工业应用

工业化生产中,为了稳定地控制金属板坯加热质量,必须开发加热炉自动燃烧控制模型^[2-4]。加热炉在轧制生产中占有十分重要的地位,它的任务是按照轧机的轧制节奏,将金属板坯加热到工艺要求的温度水平,并且在保证优质、高产的前提下,尽可能地降低燃料消耗,减少氧化烧损^[5-7]。加热炉自动燃烧控制(ACC)模型系统是采用炉温设定方法,根据轧制计划(RPDT)要求的出炉目标温度,从板坯装炉开始建立板坯热跟踪,直到板坯出炉结束为止,周期性地计算炉内各板坯温度及板坯内部的温度分布,并根据剩余在炉时间,计算出将该板坯加热到目标出炉温度所必需的各段炉温,最终将各段炉温的设定值发送给基础自动化系统,完成燃烧控制^[8-10]。

将实验室测量的相关钛热物性参数值入相关模型参数表,与现有钢铁工业加热炉的加热模型相结合,再建立热流系数及导热系数控制表等模型参数基表,然后以基表作为控制支撑,调整相关参数,完成钛坯加热自动燃烧控制(ACC)模型装炉模型、周期计算模型以及出炉模型的开发。

工业试验结果与ACC模型计算值对比如表2所示。

由表2可知,出炉时钛坯温度ACC模型计算值与实测值非常接近,ACC模型计算精度达到 ± 7 °C。由表2可知,钛坯加热模型计算结果准确,预报精度高,能满足生产需要。后续工业生产的钛坯加热过程中,均以ACC模型计算温度为控制依据。

表2 ACC 模型计算温度与实测值比较(出炉)
Table 2 Comparison of the calculated temperature by ACC model and the measured temperature

编号	头部实测	中部实测	尾部实测	实测平均	模型预报均温	预报与实测差
1 [#]	862	858	860	860	854	6
2 [#]	855	853	857	855	846	9

4 结论

1) TA1 工业纯钛样品的室温密度实测平均值为 $4.500\ 3\ \text{g/cm}^3$, 随温度升高而近似线性降低, 在 $885\ ^\circ\text{C}$ 附近发生突变, 降低到 $4.382\ 3\ \text{g/cm}^3$, 之后随着温度升高密度依旧近似线性降低, 说明样品的相变温度约为 $885\ ^\circ\text{C}$ 。

2) 室温下样品的比热容为 $0.522\ 2\ \text{J/(g}\cdot^\circ\text{C)}$, 随着温度升高, 比热容近似呈线性升高, $875\ ^\circ\text{C}$ 时达到 $0.658\ 3\ \text{J/(g}\cdot^\circ\text{C)}$, $885\ ^\circ\text{C}$ 时发生相变, 比热容突然下降为 $0.579\ 9\ \text{J/(g}\cdot^\circ\text{C)}$, 之后随着温度升高比热容依

旧近似呈线性升高。

3) 样品的热扩散系数随温度升高而曲线降低, 相变点附近突然升高, 由 $5.833\ 2\ \text{mm}^2/\text{s}$ 直接变化到 $6.869\ 1\ \text{mm}^2/\text{s}$, 之后依旧随温度升高而曲线降低。

4) 样品的导热系数最低是在 $400\sim 600\ ^\circ\text{C}$ 温度段, $400\ ^\circ\text{C}$ 之前导热率随温度升高而曲线下降, $600\ ^\circ\text{C}$ 之后则随温度升高而缓慢升高, 在 $885\ ^\circ\text{C}$ 相变点附近先升高后下降。

5) 工业试验结果表明, 根据实测热物性参数开发的钛坯加热自动燃烧控制模型计算准确, 预报精度高, 能够满足工业化生产的需要。

参考文献

- [1] Mo Wei. Titanium[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008: 1-5.
(莫为. 钛[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008: 1-5.)
- [2] Wang Xiashu, Li Hongbo, Wang Chao, *et al.* Control system of double-regenerative slab heating furnace[J]. *Metallurgical Industry Automation*, 2016, 40(1): 50-55.
(王夏书, 李洪波, 王超, 等. 双蓄热式板坯加热炉控制系统[J]. *冶金自动化*, 2016, 40(1): 50-55.)
- [3] Zhou Jinjun, Shi Deming, Fan Mancang, *et al.* Optimization of combustion control system for slab reheating furnace[J]. *Metallurgical Power*, 2018, (9): 30-34.
(周劲军, 史德明, 范满仓, 等. 板坯加热炉燃烧控制系统优化[J]. *冶金动力*, 2018, (9): 30-34.)
- [4] Chen Wenyi. Optimization design of automatic combustion control system for the metallurgical industrial furnace[J]. *Metallurgical Industry Automation*, 2019, 43(1): 64-68.
(陈文仪. 冶金工业加热炉自动燃烧控制系统优化设计[J]. *冶金自动化*, 2019, 43(1): 64-68.)
- [5] Shen Jihai. Application of the combustion control model of the reheating furnace in Meishan 1780 mm hot-rolling mill production line[J]. *Metallurgical Industry Automation*, 2014, 38(3): 33-37.
(沈际海. 加热炉燃烧控制模型在梅钢1780中的应用[J]. *冶金自动化*, 2014, 38(3): 33-37.)
- [6] Liu Shu, Tan Ou, Xu Zhaohui. Research of automatic combustion control system of regenerative heating furnace in hot strip plant[J]. *Steel Rolling*, 2018, 35(2): 65-67.
(刘树, 谭欧, 徐朝辉. 热连轧蓄热式加热炉全自动燃烧控制系统研究[J]. *轧钢*, 2018, 35(2): 65-67.)
- [7] Marino P, Pignotti A, Sois D. Control of pusher furnaces for steel slab reheating using a numerical model[J]. *Latin American Applied Research*, 2004, (34): 249-255.
- [8] Song Ping. Computer control system design of slab heating furnace in hot rolling plant[J]. *Iron and Steel Technology*, 2006, (5): 21-23.
(宋萍. 热轧厂板坯加热炉的计算机控制系统设计[J]. *钢铁技术*, 2006, (5): 21-23.)
- [9] Peng Lan, Mao Yujun, Li Yourong. Cycle calculation of combustion control system in reheating furnace in Pangang hot strip mill[J]. *Journal of North China Electric Power University*, 2007, 34(2): 87-90.
(彭岚, 毛玉军, 李友荣. 攀钢热轧加热炉自动燃烧控制系统的周期性计算[J]. *华北电力大学学报*, 2007, 34(2): 87-90.)
- [10] Du Juan. Analysis on the functions of the automatic combustion control(ACC) model of the heating furnace[J]. *Sci-Tech Information Development & Economy*, 2009, 19(7): 145-147.
(杜娟. 加热炉自动燃烧控制模型功能浅析[J]. *科技情报开发与经济*, 2009, 19(7): 145-147.)