

钛及其合金

第二集

钛冶金学

科学出版社

钛 及 其 合 金

(第 二 集)

И. П. 巴尔金 主编

张 淥 泉 译

科 学 出 版 社

1 9 6 6

ТИТАН И ЕГО СПЛАВЫ МЕТАЛЛУРГИЯ ТИТАНА

Издательство АН СССР

1959

内 容 简 介

本书包括 25 篇有关钛冶金学方面的论文,叙述了钛的冶炼过程、方法和有关的理论问题的研究,及其测定和分析等。

钛 及 其 合 金

(第二集)

И.П. 巴尔金 主编

张 藻 泉 译

*

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

北京市书刊出版业营业许可出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1966 年 5 月第 一 版 开本: 850×1168 1/32

1966 年 5 月第一次印刷 印张: 6 7/8 插页: 2

印数: 0001—2,000 字数: 185,000

统一书号: 15031·233

本社书号: 3466·15—2

定价: [科七] 1.30 元

目 录

克雅赫琴矿床的硅线石矿石——综合含钛原料·····	
·····E. И. 哈扎诺夫等	1
由东西伯利亚的含铝原料制取富钛产品···E. И. 哈扎诺夫等	5
用氢还原二氧化钛·····B. A. 列兹尼钦科等	11
✓ 用气体还原剂和固体炭还原钛铁矿·····	
·····科学院院士 И. П. 巴尔金等	17
✓ 熔炼钛铁矿精矿时还原过程与成渣过程的研究·····	
·····科学院院士 И. П. 巴尔金等	25
✓ 钛铁矿精矿的熔剂熔炼·····B. A. 列兹尼钦科等	33
✓ 吹炼含铌生铁的扩大实验室研究结果·····	
·····科学院院士 И. П. 巴尔金等	40
铌渣的相成分·····A. B. 鲁德涅娃	48
高钛渣中的固溶体·····A. B. 鲁德涅娃等	60
论钛的低价氧化物·····H. B. 阿盖耶夫等	81
采用高百分率钛铁矿钛渣代替钛铁矿用硫酸法生产二氧化钛 的优越性·····M. Л. 包罗金娜等	94
在氯化盐熔体中氯化含钛物料的若干问题的研究·····	
·····A. B. 谢列布里雅科娃等	100
用镁还原四氯化钛的动力学·····B. A. 列兹尼钦科等	105
反应物质真空分离的研究·····A. B. 列维亚金等	117
用低价氧化钛作阳极电解氯化金属液···M. B. 斯米尔诺夫等	127
电解炼钛过程的研究·····A. A. 卡霍恩等	130
在氯化钠和氯化钾的熔融混合物中用循环法由四氯化钛电解 炼钛·····Д. М. 齐日科夫等	142

钛与水蒸气的反应.....	И. П. 巴尔金等	149
钛与氢反应的动力学.....	A. B. 列维亚金等	157
BT-1Д 合金大型冷轧板材的生产.....	B. Ф. 卡鲁金等	165
钛的氢化作用.....	O. И. 瓦什科夫等	181
含金属铁及亚铁炉渣中二价钛和三价钛的测定.....		
.....	Л. И. 维谢拉果	189
用条件曲线法对钛渣中二氧化钛及杂质含量的光谱分析.....		
.....	Л. И. 托帕洛夫	195
光谱测定钛中氢的仪器与方法.....	И. Б. 包罗夫斯基等	204
光谱测定钛中的氢.....	Н. В. 布亚诺夫等	214

克雅赫琴矿床 (Кяхтинское месторождение) 的硅线石矿石——綜合含鈦原料

Е. И. 哈扎諾夫 (Хазанов)

Г. В. 奥列依尼科娃 (Олейникова)

(苏联科学院东西伯利亚分院)

目前正在布利亚特苏维埃社会主义自治共和国勘探的硅线石片岩矿床群引起了很大的兴趣。

根据 И. П. 奥斯塔什金 (Осташкин)^[1] 的资料,该地区的地质构造是:

1. 由正片麻岩、副片麻岩、片岩(黑云母片岩、白云母片岩和硅线石片岩)及石英岩所组成的前寒武纪变质地层;

2. 第四纪地层,主要是流砂和前寒武纪岩石坡积层。

黑云母片岩和白云母片岩是硅线石片岩的底盘,石英岩和类似的黑云母片岩是它的顶盘。由于长期侵蚀,在大多数情况下没有顶盘,硅线石片岩露出地表或直接在第四纪地层下面。

“黑死火山”(Черная Сопка)区域的剖面图用近似法划分如下(自上而下):

1. 流砂(厚度 30 米以下);
2. 黑云母片岩(厚度 50 米以下);
3. 石英岩(厚度达 20—30 米);
4. 硅线石片岩(厚度达 50—80 米);
5. 侵入片麻岩和花岗片麻岩(厚度不详)。

矿物-岩相研究确定,形成良好的硅线石的纤维状晶体(晶体晶粒在个别情况下达到数厘米)和不规则的石英晶粒是岩石的基体;而石英晶粒使硅线石晶体硬化。同时,金红石晶体呈杂质状态

析出，其大小在个别情况下达到 1 毫米和 1 毫米以上。金红石晶粒的大小平均为 0.1—0.3 毫米。金红石主要与石英晶粒共生，并且是其中的包裹体；它在硅线石晶体中也呈包裹体形式出现。

其它杂质，特别是白云母、粘土矿、氢氧化铁、花岗岩、黄铁矿的含量很少。

被研究试样的化学分析结果列于表 1。

表 1 硅线石片岩的化学成分

含 量, %						备 注
SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO + BaO	灼燃损失	
73.23	1.5	23.34	1.15	0.03	0.44	由“黑死火山”地区岩石露头取下的硅线石片岩
59.8	1.3	36.21	0.98	0.77	0.86	同 上
47.88	1.5	48.25	1.36	0.08	1.3	同 上
49.46	2.14	45.09	1.36	1.54	0.64	同 上
67.42	1.5	27.85	1.34	1.08	0.61	同 上
54.01	1.5	47.17	1.36	0.4	1.18	同 上
69.34	1.15	26.80	0.96	0.69	0.64	同 上
79.78	1.08	8.65	4.27	微量	3.32	由“拉马山”地区风化部分取下的硅线石片岩
71.72	0.73	14.42	3.35	微量	7.94	同 上
68.34	1.67	11.79	8.54	微量	6.66	同 上
79.20	1.83	11.02	5.15	微量	3.50	同 上

光谱分析表明，试样中有显著数量(万分之几)的锶、钒和镓存在。

矿物岩相研究数据表明，由硅线岩中选出三种有用产物是可能的。因此就着手进行了试样的选矿试验。

原硅线石试料经过破碎和缩分得到选矿用的平均试样。

由岩石露头取下的硅线石片岩平均试样经过重力选矿得到含钛产品，再用电磁选矿法从含钛产品中选出钛精矿。

硅线石-石英产品用浮选法分为硅线石精矿和石英尾矿。

用苏打(7 公斤/吨)、淀粉(80 克/吨)和油酸(80 克/吨)作浮

选剂。

按照下面流程图完成的选矿结果示于表 2。

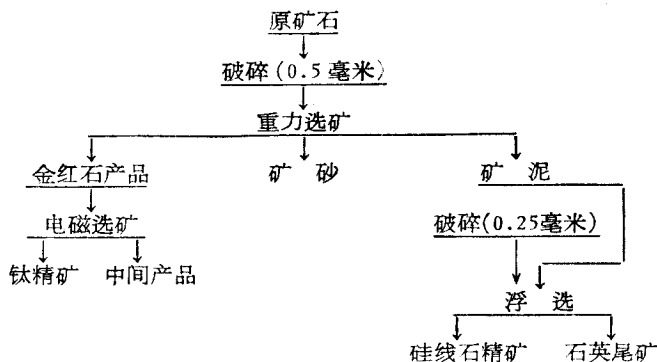


表 2 “黑死火山”区域的硅线岩选矿结果

产品名称	含 量, %					实收率, %	提取率, %	
	Al ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	灼烧 损失		TiO ₂	Al ₂ O ₃
原矿石	35.51	1.56	61.02	1.3	—	100.0	—	—
金红石精矿	无	72.25	17.66	9.17	0.6	0.6	27.78	—
富钛产品	36.71	11.88	42.00	1.71	0.76	0.49	3.73	—
硅线石精矿	59.56	1.61	36.68	1.27	1.24	41.0	42.3	68.3
尾矿	14.72	0.47	78.14	0.71	0.41	57.9	17.3	—

从硅线石片岩风化部分取来的平均试样采用类似的方法进行了选矿。此时得到了含 77.0% TiO₂ 和 12.21% Fe₂O₃ 的金红石精矿,实收率为试料的 1.0%。

提取入精矿的二氧化钛为 58.5% (表 3)。

表 3 从“拉马山”区域风化部分取来的硅线岩的选矿结果

产品名称	含 量, %							实收率, %	TiO ₂ 提取率, %
	水分	灼烧 损失	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO		
原 矿 石	0.71	5.35	74.76	11.47	1.32	5.32	微量	100	—
金红石精矿	0.31	2.78	9.04	无	77.0	12.21	1.96	1.0	58.5

硅线岩可选性的初步研究结果表明了原则上可以得到下列三种产品的可能性：硅线石精矿、金红石精矿和石英尾矿。

布利亚特苏维埃社会主义自治共和国的克雅赫琴矿床的硅线岩，在储量相当大的情况下可能是生产钛、金属铝、铝硅合金及建筑材料的宝贵原料。

参 考 文 献

- [1] И. П. Осташкин. Объяснительная записка к семи пробам, отправленным ГРП Иркутской экспедиции треста Сибгеолнеруд. Иркутск, 1955.

由东西伯利亚的含铝原料制取富钛产品

Е. И. 哈扎諾夫 В. С. 馬尔采夫 (Мальцев)

(苏联科学院东西伯利亚分院)

本研究的主要任务是确定制取适合于加工成为金属钛的高钛产品的条件。

为了确定含钛精矿各组分的还原性，曾进行了加入不同数量的还原剂(加入的数量为理论上使氧化铁还原成金属所需要的40—100%)的熔炼。

采用由鞑靼矿床的铝土矿选出的一次铁-钛精矿进行试验，精矿的成分如下：22.26% TiO_2 ；5.96% FeO ；60.40% Fe_2O_3 ；5.18% Al_2O_3 ；1.26% SiO_2 ；4.94% H_2O 。精矿中有钛铁矿(占精矿中 TiO_2 总含量的30—40%)、金红石(60—70%)、赤铁矿、石英和高岭石。利用一次精矿制取富钛炉渣特别有意义，因为它的实收率比精选到含40% TiO_2 的高得多。

精矿的粒度为0.05—0.1毫米。

用木炭作还原剂，少量硅石(1.26%以下)和氧化铝(5.18%以下)的存在表明了由精矿制取钛渣的可能性。

熔炼前原材料磨碎到0.15毫米，仔细进行混匀，再在100公斤/厘米²的压强下压团。将团块放入石墨坩埚内，用ЛП-30高频发生炉进行熔炼。升温速度为10—15℃/分。熔炼时间为3小时。在1100℃以下用 $\text{Pt} = \text{Pt} = \text{Rr}$ 热电偶测量温度，而当温度超过1100℃时则用 ОППИР-09 光学高温计测量。

熔炼最高温度为1500℃。达到配料熔化温度以后切断发生炉，熔炼产品在空气中冷却。炉渣与金属分离，熔炼产品过秤测定其实收率，并进行化学分析和岩相分析。熔炼铁-钛精矿时金属及

炉渣的实收率与配料中还原剂数量的关系列于表 1。

表 1 金属及炉渣实收率与配料中还原剂数量的关系

配料号	还原剂 数量, %*	得到的熔炼产品				配料重量中 的熔炼产品 实收率, %
		炉渣		金属		
		克	%	克	%	
1	100.0	28.7	54.0	24.4	46.0	53.1
2	80.0	34.9	64.2	19.6	35.8	54.3
3	60.0	48.6	72.0	14.6	28.0	63.2
4	40.0	63.06	86.7	9.76	13.3	72.86

* 由 FeO 还原成 Fe 所需要的数量。

由化学分析(表 2)可以看出,铁-钛精矿经过还原熔炼可以得到含 TiO₂ 在 77.00 % 以下的钛渣。

表 2 炉渣的化学成分

配料号	含 量, %					
	TiO ₂ *	Al ₂ O ₃	SiO ₂	FeO**	CaO	C
1	77.09	—	5.14	14.35	—	1.31
2	63.37	9.67	6.18	18.00	—	0.93
3	62.10	9.37	5.35	21.68	1.6	未发现
4	52.49	15.17	4.40	25.86	—	同上

* 炉渣中的钛含量换算为二氧化钛。

** 其中包括金属铁。

减少配料中的还原剂数量会增加炉渣中的氧化亚铁含量,从而使炉渣熔化温度降低。例如,炉渣4(25.86 % FeO)出现液相的温度为 1420℃;从外表看来,炉渣是熔化很好的单相熔化物。金属中含有: 1.48 % 以下的钛, 0.6 % 以下的硅和 0.5 % 锰。

金属内硅和钛的含量与炉料中还原剂数量的关系示于图 1。

铁-钛精矿的主要成分(钛、硅和铁)在炉渣与金属之间的分配(表 3)取决于炉料中还原剂的含量。例如,当炉料内含 40 % 还原剂时, 99.9 % 二氧化钛转入炉渣, 而含 100 % 还原剂时只有 94.5 %

转入炉渣。

含 40% 还原剂时, 钛、硅随金属的损失将近 1.0%。

黑钛石(图 2, a、б)是炉渣中的主要含钛化合物。它具有明显的各向异性和很高的反射能力; 形成具有锐角晶稜的各个单独的明显晶体; 在与稜柱主轴垂直方向的断面上呈菱形。

这种含钛化合物的光学数据及性能与 Д. С. 别良金(Беян-кин)和 В. В. 拉平(Лавин)^[1]所记载的黑钛石完全相符。

有黑钛石存在是所有熔炼炉渣的特点。

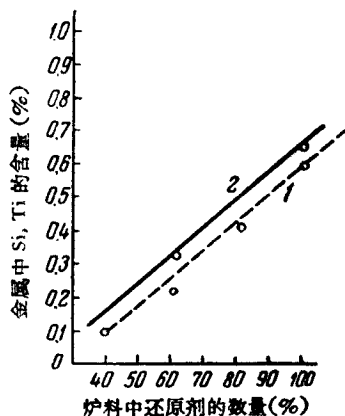


图 1 金属内硅(1)和钛(2)的含量与炉料内还原剂数量的关系

表 3 钛、硅和铁在炉渣与金属之间的分配

还原剂的数量, %,	转 入, %					
	炉 渣			金 属*		
	TiO ₂	SiO ₂	FeO	TiO ₂	SiO ₂	FeO
100	94.5	82.5	20.1	5.5	7.5	79.9
80	98.2	86.6	28.0	1.8	3.4	72.0
60	99.5	97.6	55.6	0.5	2.4	45.4
40	99.9	99.0	68.6	1.0	1.0	31.8

* 转入金属中的钛、硅和铁的数量换算为氧化物(按差数计算)。

加入 60 和 40% 还原剂熔炼的炉渣(图 2, в、e)除含有黑钛石之外, 尚含有成单个小立方体的半分解钛铁矿在赤铁矿中的固溶体。在加入 40% 还原剂熔炼的炉渣中, 该相占试片总面积的 50—60%。氧化铝和硅石是玻璃的主要组分, 而玻璃是黑钛石晶体的硬化相。

在加入 60% 还原剂熔炼的炉渣中有少量的 CaO 存在, 从而导

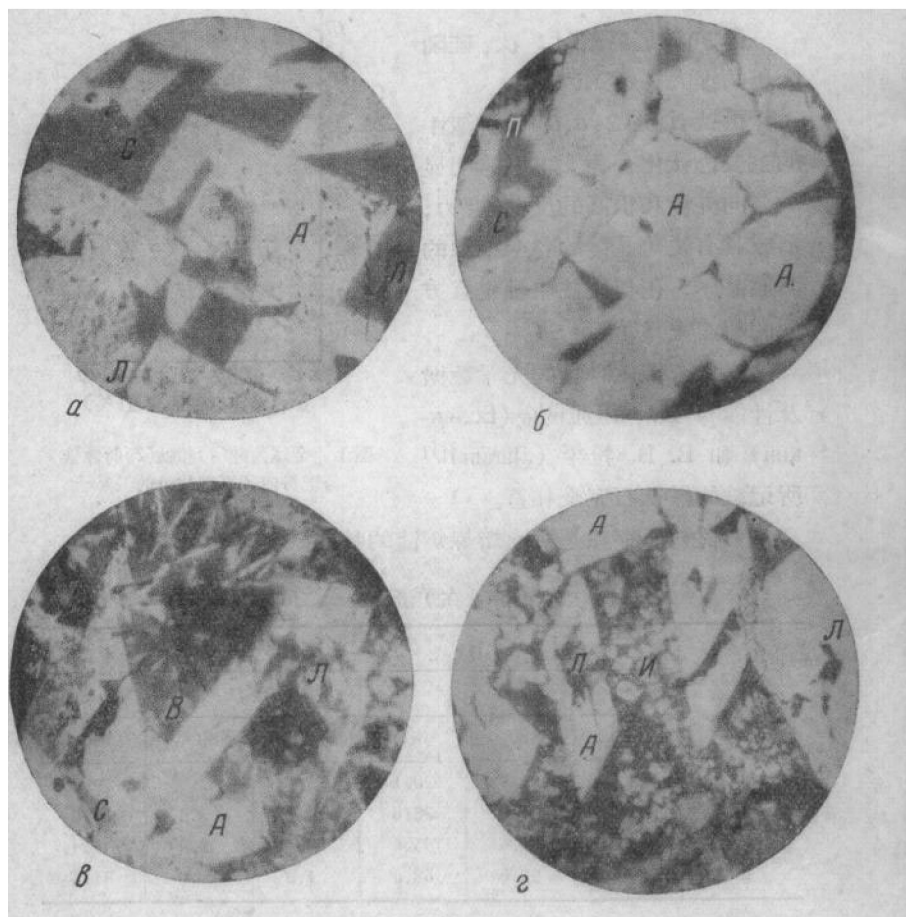


图2 用不同数量还原剂熔炼的炉渣结构
 а——100%；б——80%；в——60%；г——40%；反射光， $\times 383$ ；
 А——黑钛石；С——玻璃；И——半分解的钛铁矿固溶体；М——
 金属珠；Г——赤铁矿；Л——钛铁矿；В——钙钛矿；П——气孔。

致形成钙钛矿 $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ ，钙钛矿形成各种不同方向的链状结晶（图2, в）。

尽管有资料^[2]说可能形成炭化钛，但是在我们所研究过的炉渣中一次也未发现过它。

根据配料中还原剂数量的不同,熔炼铁-钛精矿不仅可以产生黑钛石,除黑钛石之外,还可以产生半分解钛铁矿在赤铁矿中的固溶体¹⁾。

炉渣中氧化钛含量高增加炉料的粘度和难熔性,使连续还原过程的进行发生困难。

因此研究了铁-钛精矿在加入苏打情况下的还原性,因为存在苏打保证制取的钛渣具有易熔性和流动性。

加入苏打的某些配料,其完全熔化的温度不超过 1100°C。

所得到的炉渣的化学成分如下: 36.7—54.27% TiO_2 ; 1.21—2.71% FeO ; 24.35—27.65% Na_2O ; 2.82—3.63% SiO_2 ; 15.84—28.55% Al_2O_3 。

但是苏打在高温下挥发,因此加入苏打熔炼含钛物料的合理性是不可靠的。

含钛原料可以在低温下进行烧结,以避免损失苏打,而得到易溶于碱性溶液的氧化铝和硅石的化合物,从而大大地改善精矿的成分。

用下列成分的贫钛磁铁矿精矿进行烧结: 22.05% FeO ; 6.3% SiO_2 ; 41.29% Fe_2O_3 ; 6.4% Al_2O_3 ; 13.4% TiO_2 ; 0.72% CaO ; 4.62% MgO ; 0.35% MnO ; 0.32% V_2O_5 ; 0.63% Cr_2O_3 ; 0.01% P_2O_5 ; 0.08% S ; 3.27% 灼烧损失; 0.06% H_2O 。按生成铝酸钠和硅酸钠计算将苏打加入配料中。

破碎到 0.15 毫米的配料在 150 公斤/厘米²压强下制成团块; 配料在 1200°C 下烧结。得到了下列成分的烧结块: 20.6% FeO ; 5.92% SiO_2 ; 38.2% Fe_2O_3 ; 6.03% Al_2O_3 ; 12.6% TiO_2 ; 0.67% CaO ; 4.31% MgO ; 0.3% MnO ; 0.30% V_2O_5 ; 0.52% Cr_2O_3 ; 0.09% P_2O_5 ; 18.28% Na_2O 。

赤铁矿和钛铁矿是烧结块的主要成矿相; 烧结块的易熔成分(铝酸钠、硅酸钠及亚铁酸钠)形成硬化相,填满了钛铁矿与赤铁矿

1) 作者所发现的固溶体,看来是原钛酸铁——编者。

晶粒之间的空隙。烧结块用浓度为 100 克/升的 NaOH 溶液处理, 固体: 液体 = 1:5, 浸提温度为 $90 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$, 时间 45 分钟。经过这样的处理, 在固体残渣中含 11.45% TiO_2 ; 65.47% Fe_2O_3 (总计); 6.0% Na_2O 和灼烧损失为 9.04% 的情况下可使铝氧石杂质含量降到 2.0%, 硅石杂质降到 2.54% 和五氧化二钒杂质降到 0.29%。

矿泥中存在苏打表明, 在烧结过程中有产生不溶解钛酸钠的可能性。

矿泥进行了还原熔炼。得到的炉渣与金属分离得很好。矿泥经过还原熔炼可以得到含 38—55% TiO_2 的炉渣。

因此, 对象上述成分的精选钛磁铁矿连续进行烧结、水化学处理和还原熔炼过程可以使处理产品中的钛含量提高 2 倍以上。

由于对制取金属钛的含钛产品提出的高要求, 其中主要是要求有足够高的氧化钛含量和最低的杂质, 因而对进行有还原剂存在的含钛物料的烧结试验以获得高钛烧结块就引起了兴趣。我们继续进行的试验表明了制取富钛烧结块的可能性, 在这种烧结块中含有容易氯化的炭化钛。

結 論

1. 由鞅鞅矿床铝土矿选出的铁-钛精矿经过还原熔炼, 可以得到含 77.0% 以下二氧化钛的易熔钛渣。

2. 加入苏打可以降低炉渣的熔化温度, 但是在工业生产条件下加入此种添加物未必合适, 因为苏打在熔炼过程中极易挥发。

进一步的研究方向应当是研究加有还原剂的含钛精矿的烧结过程。

参 考 文 献

- [1] Д. С. Белянкин, В. В. Лапин. Докл. АН СССР, т. 30, № 3, 1951.
- [2] А. И. Беляев. Металлургия легких металлов. Металлургиздат, 1956, с. 136—147.

用氢还原二氧化钛

В. А. 列兹尼欽科 (Резниченко)

Ф. Б. 哈里莫夫 (Халимов)

(苏联科学院冶金研究所)

还原熔炼是处理含钛原料的主要方法之一。还原熔炼的结果,得到生铁和钛渣。渣的性质在很大程度上决定于其中有无低价氧化钛存在和形成以低价氧化钛为基体的固溶体。尽管低价氧化钛和固溶体的性质具有巨大的理论和实际意义,但是对这个问题却研究得很少。

因此,我们就着手研究了用氢使二氧化钛还原成 Ti_3O_5 (黑钛石)的反应平衡,获得了这种低价氧化钛的某些热力学数据,并进一步查明了钛渣中某些氧化物 (MgO , Al_2O_3 , FeO) 对二氧化钛还原的影响。对还原产品进行了X射线结构研究。

国内外的研究工作者都进行过用氢还原二氧化钛的研究。一些作者认为,在 $1000-1300^{\circ}C$ 温度范围内,二氧化钛还原成 Ti_2O_3 ——这是一些较早的著作;而另一些作者则认为,在同样的温度范围内,主要是得到 Ti_3O_5 。例如日本研究者那须^[1]用循环法研究蒸气-氢气混合物还原二氧化钛的平衡时发现,甚至在 $749-1009^{\circ}C$ 范围内,还原产品就是 Ti_2O_3 了。根据 В. В. 米哈依洛夫(Михайлов)和 Е. П. 别良科娃(Белякова)的资料^[2],在 $1200^{\circ}C$ 温度下用氢还原二氧化钛也同样得到 Ti_2O_3 。Е. В. 斯诺波娃(Снопова)和 Н. И. 罗特科夫(Ротков)^[3]认为,在 $1100^{\circ}C$ 下重量的最大损失为 6.7%。应当指出,由 TiO_2 转变为 Ti_2O_3 的理论重量损失为 10.01%,而由 TiO_2 转变为 Ti_3O_5 时则减少到 6.67%。R. 伍斯(Wuss)^[4]曾在 $1300^{\circ}C$ 以下将二氧化钛还原成 Ti_3O_5 。

曾经应用向反应管内通入一定成分的蒸气-氢气混合物的动力学方法研究二氧化钛还原反应的平衡过程。采用此法一方面是为了加速达到平衡状态，另一方面是为了消除热扩散的影响。装置示意图示于图1。利用披铂石棉、氯化钙和磷酐除去氢气中的

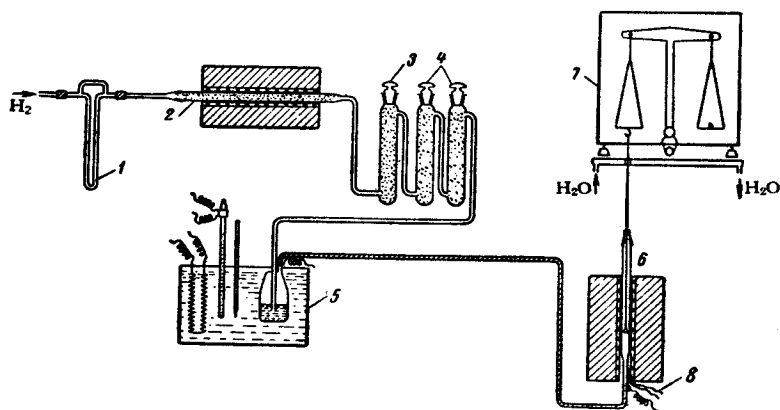


图1 用 $H_2 + H_2O$ 混合物还原 TiO_2 的装置示意图

1——流速计；2——披铂石棉管；3—— $CaCl_2$ 吸收瓶；4—— P_2O_5 吸收瓶；5——超高温恒温器；6——反应管；7——天平；8——热电偶。

氧和水分。净化的氢气通过装有氯化锂饱和溶液的烧瓶，以便使氢气饱和水蒸气。然后一定成分的蒸气-氢气混合物进入反应室。为了减少热扩散，在反应管前面向蒸气-氢气混合物掺入纯氩气，因为气流中在某种程度上也会出现两种气体的分层。根据天平的读数可以观察到试样重量的变化，因而可以知道是否达到平衡状态。

根据光谱分析，原来的二氧化钛含有下列杂质：0.02% Ca；0.12% Fe；0.005% Al；0.05% Si；0.04% Mg。

先是用纯氢气还原二氧化钛。在 $1050^\circ C$ 温度下还原进行到生成 Ti_3O_5 ，当超过此温度时，得到 Ti_3O_5 和 Ti_2O_3 的混合物，这已被 X 射线结构分析数据所证实。还原过的试样视重量损失百分数的不同而具有种种的颜色：重量损失 6.6—6.7% 时试样呈深蓝色，6.8% 时为深褐色。

为了测定用氢还原二氧化钛的反应的平衡常数