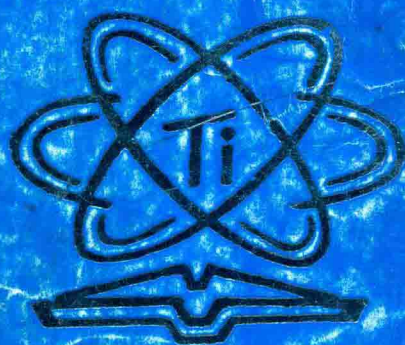


第五屆全國 鈦合金學術會文集



遼寧省冶金工業廳
遼寧省金屬學會

一九八四·五 沈陽

前 言

根据中国金属学会关于全国第五届钛合金学术交流会“要节约开支，提高交流效果，会前出文集”的意见，辽宁省冶金厅暨辽宁省金属学会于一九八四年二月十二至十九日在东北工学院主持召开了全国第五届钛合金学术交流会第二次筹备会。会议对一百五十多篇论文进行了审议。由于条件所限，只能将六十四篇全文纳入文集出版，其余仅列论文目录。

“会前出文集”这是一个新的尝试。由于时间仓促，编审水平有限，疏漏之处在所难免。恳请作者、读者批评指正。

辽宁省冶金厅
辽宁省金属学会

· 一九八四年六月

目 录

一 生产工艺研究

- Al—Nb、Al—W中间合金的制取 韩传玺、李平全 (1)
- 变形速度对TC4合金锻造时热塑性 及 不
均匀流变影响 吴以琴、何庆兰 (8)
- 纯钛的扩散焊 金玉芝、郝世海、王彦君 (16)
- Ti—4.5Al—5MO—1.5Cr合金锻造工艺
- 组织性能之间关系的研究 谢丽英、刁复广 (22)
- 薄壁钛瓶小等离子弧焊接 王者昌、付少亭 (30)
- TC4合金管材温轧工艺研究 韩士荣、吴宝科 (37)
- 钛合金铸锭中间隙元素氧的控制 窦永庆 (42)
- 钛热锻板坯电解除磷工业实验 陈泰享、周可华、刁守兰 (49)
- 用含MO海绵钛消除TB2合金MO、Al夹
杂的初步研究 张 翥、陈海珊、郑桂钧、成玉英 (55)
- BT9钛合金锥形环胎模锻造 胡宗式 (61)
- 压气机盘用BT9钛合金环材的试制 王恒生、胡宗式 (66)
- 钛合金精铸用树脂粘结剂的性能及其固化
与碳化 谢成木、代介泉、程杏梅、王小娥 (71)
- 12.5瓩汽轮机全钛管——管板焊接型凝气
器开发与研制 辛湘杰执笔 (79)
- 攀枝花钛铁矿氧化焙烧脱硫——密闭电炉
- 冶炼钛渣半工业试验报告 锦州铁合金厂等 (85)
- 《联合及循环》法制取海绵钛的中间工厂实验 抚顺铝厂等 (93)
- TB2钛合金板材的工艺研究 欧阳东、冯玉民、杨春琴 (101)
- 提高Ti—5Al—2.5SnELI合金超低温塑
性的探讨 陈博恒、赵洪举 (110)
- TC4钛合金热加工材中的粗晶 席德礼、邱广慎 (117)
- 航空发动机钛合金转动部件的水压机模锻 吴煌良 (120)

二 相变与热处理

- Ti—5621S钛合金热稳定性研究
..... 李永森、苏革、张树文、万晓暴、栾永思 (128)
- 压扁块纵横向取样和重复热处理对TC11

钛合金性能组织的影响	李力加、熊月华、刘素莹 (134)
循环热处理改善铸造钛合金性能——探索	
铸钛料直接作为等温锻造坯料的可能性	许嘉龙、庞克昌 (143)
Si对BT9钛合金性能和结构的影响——最佳	
Si含量和对热稳定性的影响	许嘉龙、毛彭令、庞克昌、李增强、李世今、郁泉琴 (155)
用热处理方法细化($\alpha + \beta$)钛合金粗大魏	
氏组织研究	张宝昌、王崇贞、何明、肖敏、阎上东、相立哲 (165)
TB2—1钛合金铆钉热稳定性的研究	别守信、葛维青、李衍 (173)
TB2合金亚稳 β 相的相分离反应	张翥、陈海珊、郑桂钧、郝瑞欣、成玉英 (178)
影响TC11钛合金热稳定性的组织因素	王希哲、吴秀铭、张启海、王改焕、戴华、刘群伟 (188)
钛的表面淬火硬化	千东范 (194)
通过热处理提高TB2焊接接头的强度和延性	卓忠玉 (202)
高速锤模锻TC11钛合金盘件组织结构分析	沈桂琴、邓莉 (209)
TC4和TC6钛合金在锻造及退火中再结	
晶的研究	潘雅琴、宋健、万敏 (218)
TC11钛合金新 β 晶粒的形成和变化	高杨、张德昭、曹春晓 (224)
形变热处理对Ti—6Al—4V合金透射电	
镜组织和疲劳断裂性能的影响	何明、张小彦、李义春、卢克让 (231)
稀土元素Er、Nd、La、Ce在工业纯钛中存	
在状态的研究	魏全金、魏海荣、王志兴、阎永莉、林兴照、王振东 (240)
Ti—4.5Al—5MO—1.5Cr高韧性钛合金	
的双重处理对断裂韧性的影响	魏海荣、刘国录、赖祖函、刁复广、谢丽英 (247)
Ti—4.5Al—5MO—1.5Cr合金组织的研究	宋丹、魏海荣、刘国录、刁复广、谢丽英 (255)
TC11合金热处理工艺对组织及性能的影响	薛祖芬、金以美 (262)

三 合金强度及腐蚀防护

Ti679合金稳态蠕变特性的研究	林永新、罗国珍 (268)
Ti—2.5Cu合金拉伸屈服应变及位错滑移特性	蔡学章、李平泉、魏海荣、赵庆海 (275)
两相钛合金的疲劳裂纹扩展与断裂研究	刁复广、谢丽英、魏海荣、刘国录 (284)
BT9合金高温蠕变行为的研究	崔树国、邹军军、戴华 (290)

表面状态对BT9合金热盐应力腐蚀的影响	虞炳西、张绥生、万晓景 (299)
Ti—15Mo合金应力腐蚀开裂的金相研究	庄育智、刘焕安、李斌臣、王素兰 (306)
47121 β —钛合金中 α 相形貌对强化和断裂	俞学节、汪建林 (311)
行为的影响	王彰默 (321)
综合热处理TC9叶片的组织与主要机械性能	姚珍资、冯金生、田奇胜、李发根 (327)
Ti—2.5 Cu屈服现象的内耗研究	耿殿奇、吴玉琴、江自应、李平全、蔡学章 (333)
用蚀坑法对 α —钛合金解理面的研究	徐振生、李文宪 (340)
初生 α 相量对TC11钛合金性能的影响	高屹山、张立生 (343)
氢对Ti—6Al—4V力学性能的影响	万晓景、高耕宇、秦荣士、赵吉祥 (351)

四 新合金与应用

航空用Ti—22合金铆钉丝	丁文周、陈风云、张树岐 (357)
稀土元素对工业钛组织和力学性能的影响	林兴照、王振东、翁达聪、王志兴 (363)
NT—T3, NT—T4形状记忆合金 $\varnothing$ 6mm管接头的研制	周守理等 (372)
钛和钛合金的阳极氧化着色	钱荣成、姚成功 (379)
贮氢材料TiFeMm中毒与两生的研究	邓其森、陆振国、陈荣标、王建华、于艳荣、虞心南、张青哲、林彰达 (382)
高强可焊船用Ti—6Al—3Nd—0.8Mo合金(一)	李树坝 (387)
Ni含量对NiTi形状记忆合金性能的影响	秦桂英 (393)
等静压多孔钛板在钎钴粉末生产中的应用	赵昌森 (402)
钛合金转鼓盖的铸造	阎承义 (407)
Ti—Mo—Ni系耐蚀铸钛合金的研制	彭宏珍 (411)
氢在 α —Ti中扩散系数的室温测定	林乐云、栗雅坤、黄显亚、肖纪美 (420)
TA7钛合金板材的主要缺陷及其防止	杨文甲 (429)
Ti—50at%Ni混合粉末压结体烧结过程中的热效应	冯金生、姚珍资、田奇盛、李发根 (433)
氯化铵浓缩槽钛蒸发器腐蚀剖析	董敏 (438)

以下是未收入文集的本届会议学术交流文章题录

一 生产工艺研究

- 用金属铸型铸造钛合金 姚世义、张贤俊、王庆广、杨红 ()
- T C4模锻优化设计 苏祖武、沈荣华、刘霞夫、阎大京、吕守明 ()
- 钛铸锭锻造涂层 齐大衡、于家斗、胡学恒 ()
- 钛合金高压气瓶小孔法等离子弧焊接 王者昌、付少亭、陈亮山 ()
- 钛材坯热轧滚边工艺试验 易雪阳、李宝信、刘菊生 ()
- T C11 (BT9) 钛合金三类典型组织棒材模锻
叶片工艺试验 刘素莹、熊月华、李力加、葛志明、刘战胜 ()
- Ti—Mn合金熔炼 胡五玉、方平伟 ()
- 54422三高钛合金超塑性及超塑性成型 刘渭贤、黄礼平 ()
- T C6钛合金作动筒筒体等温挤压工艺研究
..... 李增强、庞克昌、许嘉龙、劳金海、姚锦声 ()
- 纯钛长带材工艺研究 杨文礼、刘永根 ()
- T C11钛合金高速锤挤压叶片热处理工艺的研究
..... 黄麟綦、任盛金、汪东升、王斌元、何 明 ()
- 钛合金锻造工艺的探讨 孙月芳 ()
- 高速离心机用Ti—6Al—4V锻坯的组织控制
..... 赵月华、胡祥松、陈海珊、张 翥 ()
- TB2钛合金热加工中的组织不均匀性 王兆森、杨 瑞、陶德宣 ()
- 获得T C11合金均匀双态组织的锻造及热
处理工艺研究 王改焕、王希哲、吴秀明、戴 华 ()
- 钛管道的现场安装和焊接 鲍惠良 ()
- 钛管焊接时接头的污染与背面保护 李 斌 ()
- 高性能大直径T C4棒材的试制 胡学恒、胡宗式、陈育国、王恒生 ()
- 九工程水缸用TA5钛合金大规格锻件
的试制总结 王恒升、胡学恒 ()
- BT9钛合金精锻棒材的研制 陈育国、胡宗式、王恒升 ()
- 工业纯钛焊缝气孔的形成与控制 化工部化工机械研究院 ()
- Ti—50at%Ni系烧结过程的研究
..... 田奇盛、杨延生、李勇、李发根、冯金生 ()
- 选择氯化法制取人造金红石工业试验报告 闵振廷 ()
- 高钙镁钛渣熔盐氯化工业试验报告 锦州铁合金厂等 ()
- 热轧钛带卷生产工艺试验 黄树达、张德昭、丁志文 ()

新型耐蚀钛合金Ti—0.3Mo—0.8Ni加工

- 特点与应用 陈博恒 ()
- 长钛带生产的技术关键 杨文甲 ()
- 钛制设备制造工艺技术 蔡泊华、冯玉民 ()
- ✓ T C9合金超塑性的初步研究 李体彬、张晓博、刑玉芳 ()
- Ti—6Al—4V钛合金亚 β 相锻造的探讨 王鸿钧 ()
- Ti—6Al—4V合金六角棒制作工艺 张嘉然 ()

二 相变与热处理

- ✓ 钛合金高温下的组织及其变化 郭继延 ()
- ✓ 等温退火对BT3—1钛合金的高温性能的影响
..... 胡跃君、刘炳南、夏广祥 ()
- 热处理对Ti—4.5Al—5Mo—1.5Cr合
金机械性能和断裂韧性的影响 谢丽英、刁复广、魏海荣、刘国录 ()
- 热处理对Ti—22合金螺栓抗拉强度和疲劳性
能的影响 张树启、丁文周、陈风云、李玉增 ()
- 过渡元素在Ti₃X相形成中的行为 李东、刘羽寅 ()
- 钛合金高压气瓶焊后热处理 王者昌、陈亮山、付少亭 ()
- 钛及钛合金扩散焊接接合区晶界形态及迁
移行为的研究 邹心、薛崇貌、柯黎明、郭继延 ()
- ✓ 热处理对BT3—1钛合金最佳超塑性温度的影响 陈克修、罗月新 ()
- 热处理对BT9钛合金的显微组织和机械
性能的影响 张仁岐、薄正利、祖国兴 ()
- ✓ T C11钛合金 β 加工局部区域 α 异常粗大
组织的研究 陈铮执笔 ()
- 形变热处理对TC4钛合金机械性能的影响
..... 卢克让、陈荣顺、何明、孟亮、黄明远、张大为 ()
- Ti—22钛合金铆钉铆接后的性能及其热
稳定性的研究 别守信、李天本、葛维青、王宝华、李衍 ()
- 稳定化处理对钛及钛合金低温塑性的影响 千东范 ()
- 固溶温度和冷速对TC9合金的相组成和
微观形态的影响 张少卿 ()
- 关于TC—6钛合金的 β 相动态再结晶的研究
..... 张志方、王庆如、王金友 ()
- 稀土元素对工业纯钛强化作用的初步探讨
..... 王志兴、魏海荣、魏全金、林兴照、王振东 ()

退火 Ti—2.5 Cu% 合金析出相研究

.....赵庆海、孙福成、魏海荣、蔡学章、李平泉 ()

Ti—C6 钛合金的热稳定性研究

.....王桂生、张兆岭、张启海、卞学林、刘洪涛、邱广慎 ()

Ti—5621S 轧盘热处理工艺研究.....张树文、李永森、万晓景、栾永恩 ()

三 合金强度及腐蚀防护

离子氮化对钛表面耐磨性能的影响.....石舜森 ()

钛合金热防护涂层评述.....于家斗、齐大衡 ()

Ti—C11 合金盘件的低周疲劳行为.....崔树国、邹军军、戴 华 ()

充氢的 α —Ti 多晶晶体裂纹扩展的动态观察

.....尹万全、苏会和、徐永波、秦荣士、刘民治 ()

Ti—15Mo 合金在盐酸—甲醇—酰氯介质

中的腐蚀稳定性.....刘焕安、张 涛、朱庄四、李保东、庄育智 ()

α 相对 Ti—15Mo 合金在 15% 盐酸—甲醇

溶液中腐蚀行为的影响

.....张 涛、刘焕安、王素兰、李保东、朱庄四、庄育智 ()

Ti—7Al—4Mo 合金污染层测定.....何富阶 ()

AHL T(s) 工艺生产 Ti—C11 钛合金盘的组

织性能分析.....杨兆岚、高 杨、朱占坦 ()

钛及钛合金热处理用的防护涂层.....脱祥明、陈 爽 ()

显微组织对 Ti—7Al—4Mo 疲劳性能的影响.....张兆岭、秦蔡庆、陈 爽 ()

工业纯钛及其焊缝的中温拉伸性能和回弹.....化工部化工机械研究院 ()

钛铁系贮氢材料中铌对氢化性能影响的研究

.....曹加义、俞国甫、翁胜国、伍 军、顾 坚、曹家铭 ()

Ti—5621S 轮盘循环试验断裂分析.....张树文、李永森、万晓景 ()

含稀土元素工业纯钛的位错组态与强度.....魏全金、王志兴、阎永利 ()

47121 β 钛合金高锁螺栓热稳定性和抗疲

性劳能研究.....汪建林、丁梅英 ()

四 新合金与应用

钛合金在航空发动机设计选用时应注意的

技术问题.....乐嘉伟 ()

TC4 钛盘和隔套涡扇发动机上的应用.....邓琪娟 ()

口腔正畸矫正器力学测定研究.....王邦康、金宜林、吴勉人、张金坡 ()

钛材人工关节与加压钢板的临床应用.....吴国瑞 ()

钛在我国医学上的应用与实验研究	吴国瑞 ()
钛合金人工关节的组织反应	李春林、邱永祥等 ()
国外Ti12合金现状	李佐臣 ()
Ti—0.3Mo—0.8Ni合金在氯碱工业中应用研究	
李佐臣、吴清枝、石秀梅、李开炳 ()	
天津钛材市场的调查和预测	张国材、朱国惠 ()
钛镍形状记忆合金在骨科临床中应用	俞昌泰、戴克戎、张先茂、苑建新 ()
国外粉末冶金钛合金的发展(综述)	凌贤野 ()
钛材国家标准评述	孟庆林 ()
钛合金常见冶金缺陷及产品质量控制	杨兆岚 ()
油密干涉形状记忆铆钉的研制	邵自昌、杨海波 ()
54422三高钛合金在节约能源方面的应用(油掺水超声乳化置)	
中科院东海研究所等 ()	
可逆形状记忆效应及其应用	千东范 ()
钛合金中的 β 相定量分析	梁佑明、王世洪 ()
高强高韧性钛合金发展近况	王世洪 ()
Ti+Mo、Fe、Co、Ni二元系富Ti端特征参数的变化规律	
王孔探 ()	
我国钛材的生产与应用—全国钛应用推广展销会述评	
魏寿庸、全桂葬、杨昭苏、王者相 ()	
钛材在电站中的应用	居玉祥、刘润泽、裴永奎 ()
无缝钛冷凝管的制造及其在海滨火电厂凝汽器中的应用	
魏寿庸、吴宝科、卢洪超、吕培成 ()	
钛合金用于舰船冷凝器	王椿懋、金锁熬 ()
八十年代的高温钛合金	张天玉、王小娥 ()
铸钛产品在民用工业领域的应用	韩荣轩 ()
资料汇编	锦州铁合金厂 ()
国外钛铸型材料研究发展综述	祝凯、李荣深、林红 ()
我国钛材民用量的预测	王桂生、赖新锦 ()
钛粉末加工技术的发展与研究	金自宜 ()
微孔钛管在饮料用水过滤装置中的应用研究	吴诚萍 ()
微孔钛管在啤酒二氧化碳充气工艺中的应用研究	葵一湘 ()
直缝焊接钛管生产技术调研	汤启良 ()
国外专用TC4钛合金锻饼超声波检验标准的确定	许平书 ()
烧结钛仿金制品氮化新工艺	李棣泉、许 诚 ()

热处理制度对51at%Ni—Ti合金

Ms点及部分机械性能的影响	洪伟卿、邵自昌 ()
钛合金板材辊型设计与控制	杨文甲 ()
民用工业应用铸钛产品的经济效益	韩荣轩 ()
镀镍阳极钛兰腐蚀事故剖析	董 敏 ()

Al—Nb、Al—W中间合金的制取

韩传奎 李平全

(宝鸡稀有金属加工研究所)

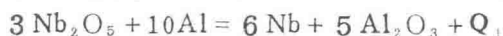
一、前言

铌、钨及钛的熔点分别为2468、3410及1668°C，相差悬殊，它们的密度也分别是Ti的1.87和4.27倍。铌、钨作为钛合金的合金化元素，含量较低时（1%Wt），保证它们在合金中均匀分布、无不熔块是钛合金熔炼的一个难点。

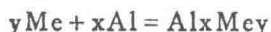
本试验选择Al—Nb、Al—W系以铝热法制取中间合金，目前国内尚无Al—Nb、Al—W系钛合金用中间合金。中间合金应具有：熔点与钛相近，化学成份均匀，含有尽可能高的合金元素，便于配入，夹杂少，易破碎等特点。本试验制备Al—W中间合金是四元的，多元中间合金对于特定合金可减少繁琐的配料工作，而且由于予合金化程度较高，对合金熔炼有利。此外在采用Al热法制取中间合金时，还便于采用多种氧化物调整反应热效应，降低中间合金熔点等。本文通过计算和试验着重探讨了制取反应单位重量炉料热效应对反应过程的影响及其控制。

二、铝热法还原反应及控制

采用铝热法还原 Nb_2O_5 、 WO_3 制取中间合金，主要反应是：

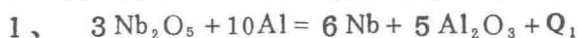


在常温下 Nb_2O_5 生成自由能-87千卡/克原子氧〔1〕， WO_3 生成自由能-60.82千卡/克原子氧〔2〕， Al_2O_3 生成自由能-125千卡/克原子氧〔1〕，可见Al和氧的亲合力比Nb、W与氧的亲合力大，因此从热力学看，上述两个反应是能进行的。但是在常温下，上述两反应实际不进行，需要予热到一定温度下方能迅速进行，如 Nb_2O_5 与Al粉混合要予热至1000°C反应才迅速向右进行〔3〕。在敞口反应器中为使反应能在较低温度下进行，需添加氧化剂作助燃助热剂，当被还原物质和还原剂铝粉混合物在点火点附近时，一者熔融，两者接触更加紧密，局部高温的作用使反应在点火点附近开始进行，局部反应的热量和助燃助热剂的热量迅速波及其他地方以至整个系统，反应便激烈进行。反应把铌、钨还原并放出大量热使金属与熔渣融化，使金属过热至相当高的温度。在此温度下，金属与渣分离，铌、钨与计算配入的过量铝形成所要求中间合金：



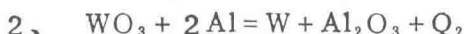
影响开始还原反应及反应速度的因素很多，但还原反应的热效应是首要的。通常认

为单位重量炉料的标准热效应值 Q 必须在500千卡/公斤以上反应才能进行和维持〔4〕。否则需要外界补充热量或添加助热剂。对 Nb_2O_5 、 WO_3 等铝热法还原反应及助热剂与铝的反应的标准热效应,不同制取条件下的 Q 值的计算,见表1.2。设 Q_n 是被还原金属氧化物、助热剂和Al反应时的标准热效应, q_n 是换算成为单位重量被还原金属氧化物或助热剂相应于 Q_n 的比热效应值, Q_n 及 q_n 的计算如下:



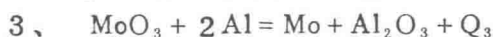
$$-\Delta H_{298}(Nb_2O_5) = 463 \text{ 千卡/克分子}; -\Delta H_{298}(Al_2O_3) = 400 \text{ 千卡/克分子}$$

$$Q_1 = 611 \text{ 千卡} \quad q_1 = 765.7 \text{ 千卡/公斤 } Nb_2O_5$$



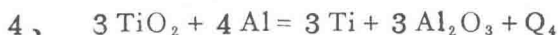
$$-\Delta H_{298}(WO_3) = 200.84 \text{ 千卡/克分子}; -\Delta H_{298}(Al_2O_3) = 400 \text{ 千卡/克分子}$$

$$Q_2 = 199.16 \text{ 千卡}; \quad q_2 = 858.4 \text{ 千卡/公斤 } WO_3$$



$$-\Delta H_{298}(MoO_3) = 180.3 \text{ 千卡/克分子}; -\Delta H_{298}(Al_2O_3) = 400 \text{ 千卡/克分子}$$

$$Q_3 = 219.7 \text{ 千卡}; \quad q_3 = 1526 \text{ 千卡/公斤 } MoO_3$$



$$-\Delta H_{298}(TiO_2) = 219 \text{ 千卡/克分子}; -\Delta H_{298}(Al_2O_3) = 400 \text{ 千卡/克分子}$$

$$Q_4 = 143 \text{ 千卡}; \quad q_4 = 597 \text{ 千卡/公斤 } TiO_2$$



$$-\Delta H_{298}(NaNO_3) = 111.54 \text{ 千卡/克分子}; -\Delta H_{298}(Al_2O_3) = 400 \text{ 千卡/克分子};$$

$$-\Delta H_{298}(Na_2O) = 99.48 \text{ 千卡/克分子}$$

$$Q_5 = 1629.2 \text{ 千卡}; \quad q_5 = 3194.5 \text{ 千卡/公斤 } NaNO_3$$



$$-\Delta H_{298}(KNO_3) = 117.76 \text{ 千卡/克分子}; -\Delta H_{298}(Al_2O_3) = 400 \text{ 千卡/克分子}$$

$$-\Delta H_{298}(K_2O) = 86.4 \text{ 千卡/克分子}$$

$$Q_6 = 1552.6 \text{ 千卡}; \quad q_6 = 2562 \text{ 千卡/公斤 } KNO_3$$



$$-\Delta H_{298}(Al_2S_3) = 121.6 \text{ 千卡/克分子}$$

$$Q_7 = 121.6 \text{ 千卡}; \quad q_7 = 1266.7 \text{ 千卡/公斤 } S$$

由表1可见,当 Q 在500千卡/公斤以下时,反应很难进行或维持。实际上在不添加助热剂、助熔剂时, Nb_2O_5 的铝热还原反应标准反应热效应 Q_1 换算成 Q 时应等于572千卡/公斤炉料。当炉料中加入助熔剂时, Q 值降低。因此若要求反应能进行并制取出中间合金,则必须加入一定量助热剂。实验结果表明,在所要求的中间合金成份条件下,可通过调整助热剂 $NaNO_3$ 的加入量调整 Q 值。 Q 值应控制在610~700千卡/公斤,反应才能顺利进行,反应系统的温升才足以使渣有较好的流动性,合金的凝聚、渣的上浮情况良好。当然反应过程及其后系统的温升除与 Q 有关外,还与炉料组成物的比热、熔化热等有关,但 Q 是决定因素。调整 Q 值可有效地控制反应的激烈程度,减少飞溅损失,提高合金收得率,Al—Nb中间合金收得率可达到82.8~86%。

表 1、 Nb_2O_5 还原反应 Q 值及试验结果

炉号	炉料组成物重(克)				炉料总重 (公斤)	制取反应热效应 (千卡)	Q (千卡/公斤炉料)	反应情况评价及合金收得率
	Nb_2O_5	Al 粉	CaF_2	$NaNO_3$				
0*	135.5	164	20	0	0.320	103.8	324	点火困难, 反应进行不完全, 产物成蜂窝状, 分离不出中间合金。
1*	116	159	38.5	25.4	0.339	169.96	501.4	反应能进行, 制得多孔状中间合金, 有夹杂, 渣层薄。
2*	116	100	40.4	38.4	0.305	211.6	693.7	反应激烈, 中间合金致密、渣与中间合金易分离。
4*	2491	2001	832	756	6.08	4332.9	711.0	反应激烈, 渣面平滑, 渣与中间合金分离好, 合金收得率 82.8%
5*	2989	2594	956	654	7.193	4378.8	608.8	反应进行平稳、渣面平滑、渣与合金分离好, 中间合金收得率 86.3%

表 2、 WO_3 还原反应 Q 值及试验结果

炉号	炉料组成物重量(克)				炉料总重 (公斤)	制取反应热效应 (千卡)	Q (千卡/公斤炉料)	反应情况的评价及合金收得率
	$WO_3(1)$ $MoO_3(2)$ $TiO_2(3)$	Al 粉	$CaF_2(4)$ S(5)	$NaNO_3(6)$ $KNO_3(7)$				
0*	232(1)	135	35(4)	0	0.402	199.3	495.8	反应难进行, 大量添入 Mg 屑后才部分反应, WO_3 粉有的结成块
1*	232(1)	155.3	35(4)	42.2(6)	0.464	335.1	722.2	反应非常激烈, 喷溅严重, 中间合金致密, 但与渣分离不好
8*	300(1)	220	45(4)	56.5(7)	0.622	402.5	647.1	点火顺利, 反应迅速进行, 渣与合金分离稍好, 渣薄、合金呈疏松状
9*	300(1)	220	150(4)	105.5(7)	0.770	516.5	670.8	反应比 8* 缓慢, 中间合金上的渣层仍较薄 (虽 CaF_2 量增多)
10*	257(1) 35(3)	161	18.4(5)	0	0.471	265	562.6	反应比较平缓, 渣面平滑, 渣与合金分离良好。
11*	246(1) 45(2) 25(3)	157	20.7(5)	0	0.494	321.1	650.4	反应激烈, 飞溅较大, 渣面平滑, 渣与合金分离好、致密、气孔少
13*	246(1) 22.5(2) 25(3)	163	18.6(5)	0	0.475	284	597.9	反应较 11* 平缓、渣面平滑合金与渣分离好
14*	4917(1) 900(2) 500(3)	3140	414(5)	0	9.871	6419.3	650.3	反应激烈, 飞溅较大、渣面平滑、渣与合金分离好、渣层较厚、合金开裂处仅有微氧化。收效率 74%

由表2可见,在所要求的Al—W中间合金成份范围内,对 WO_3 还原的制取反应而言,单位重量炉料热效应值 Q ,应控制在600~650千卡/公斤。从前面的计算可以看出单位重量 MoO_3 的 q 值较 WO_3 、 TiO_2 高,在 WO_3 配入量一定时,可适当调整 MoO_3 、 WO_3 、 TiO_2 的加入量以调数 Q 值。

助熔剂对于得到致密、无夹渣的中间合金也很重要。助熔剂有助于降低渣的熔点,增大流动性,促进渣的上浮,改善合金的凝聚条件,减少夹杂;同时有利于形成致密熔渣层,保护熔融合金不被氧化。助熔剂的作用在Al—W中间合金制备过程中表现最为突出。由表2可见,凡采用硫作助熔剂,渣的流动性均良好,渣面平滑、中间合金与渣分离好,克服了用 CaF_2 作助熔剂时所无法解决的问题。硫的加入量可由实验确定。此外硫还同时起助热剂作用,但渣中 Al_2S_3 遇空气中水份即可水解放出 H_2S ,这是缺点。在用 CaF_2 作 WO_3 还原反应的助熔剂时,配合使用 KNO_3 作助热剂效果稍好。助熔剂的加入量应适当控制,如在 Nb_2O_5 的还原反应中, Al_2O_3 是反应形成的渣份,熔点 2050°C ,有资料报导〔5〕,在 Al_2O_3 渣中加入 CaF_2 (熔点 1300°C),当 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$ (克分子比)=22%:78%时,渣的共融温度 1270°C ;但助熔剂一般是吸热体,若加入过多,会过大降低 Q 值,降低反应速度和系统温升。同时还由于实际反应中放出热量很大,系统温升足以保证渣的熔融,因此助熔剂的加入量不必使渣熔点降至最低。由表1可见,各试验炉次的 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$ 比值分别为2.58:1(1 $^\circ$)、2.78:1(2 $^\circ$ 、3 $^\circ$)、2.82:1(4 $^\circ$)、2.68:1(5 $^\circ$)。1 $^\circ$ 的 CaF_2 添入量比值较高,但由于 Q 值低,渣的流动性不好,产物成多孔状,渣上浮不好有夹杂。4 $^\circ$ CaF_2 添量比值较低,但由于 Q 值高,因而渣的流动较好,渣面平滑,合金凝聚好,与渣完全分离。 CaF_2 的添入量可由实验确定。

三、Al—Nb、Al—W中间合金制取及分析

制取反应在 $\phi 300 \times 700$ 毫米石墨坩锅中进行,使用的原料有 Nb_2O_5 (99.7%)、 WO_3 (99.94%)、 MoO_3 (99.94%)、 TiO_2 ($\geq 98\%$)、Al粉(A1级)、 CaF_2 、 NaNO_3 、S等。 Nb_2O_5 、 WO_3 经 800°C 煅烧12小时, MoO_3 、 TiO_2 在 150°C 下烘干。原料按要求配比混和均匀,装填到坩锅中并稍加捣实。采用上部点火,点火剂采用 Mg 屑或 $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Al}$ 粉。中间合金成分配比除保证一定 Q 值外,主要根据相图确定,使制备出的合金满足要求特性。

根据Al—Nb相图〔6〕,当Nb含量在53.4~71.5%范围时,在 1552°C 温度下,有一共晶反应: $\text{L} \rightarrow \beta + \sigma$,共晶点成份71.5%Nb,室温时组织为 β 初 + ($\beta + \sigma$)共晶产物,因此铌含量选在55~70%时,中间合金熔点在 $1552^\circ\text{C} \sim 1607^\circ\text{C}$ 范围内,与钛熔点相近,而且可保证中间合金易破碎。根据Al—W相图〔7〕,当W含量在60~70%时,合金的熔点约 $1360 \sim 1630^\circ\text{C}$ 。由于钼及钛的加入,该熔点可能要降低些,同时在Al—W二元系中的这个含量范围内,在 1420°C 、 1344°C 、 1326°C 三个温度有包晶反应,产物 ϵ 、 η 、 δ 相又均是金属间相,可保证合金有足够脆性。

制取的Al—Nb、Al—Mo—Ti—W中间合金打磨后化学成份及主要杂质C、 O_2 分析结果见表3、4。

表 3、Al-Nb中间合金成份及主要杂质含量 (Wt%)

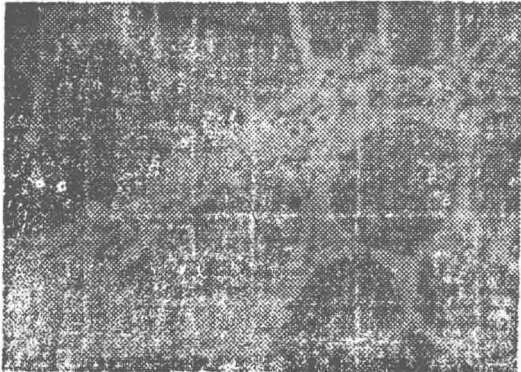
炉号	Al %	Nb %	O %	C %	Nb的理论含量 %	分析值与理论值相对差 %
5 *	余 量	60.99	0.03	0.037	62.8	2.8%
6 *	余 量	61.95	0.02	0.066	62.8	1.4%

表 4、Al-W中间合金成份及主要杂质含量 (Wt%)

炉 号	Al %	Mo %	Ti %	W %	O %	C %
14 *	余 量	9.16	2.7	66.84	0.02	0.008

Al-Nb、Al-Mo-Ti-W合金试样扫描电镜观察未发现夹杂，合金的显微组织（背射电子像）见图 1、3、4。

图 1 Al-Nb合金组织有明显的共晶反应特征。基体是β相，晶间是共晶反应产物（β+σ）。图 2是晶内与晶间区Al、Nb特征X射线相对强度比，对比点代表晶间区，可见晶内Nb含量较晶间低，这种微区的成份波动是合金结晶过程的结果。



(缩小至395×)
图 1 Al-Nb显微组织 (Nb61.95%)
(背射电子象)

代表次亮块区。从亮块与次亮块的相互位置及成分变化，可看出共晶反应特征。灰色基底与亮块对比表明。W含量降至很低，Al含量提高（但比次亮块区稍低），Mo、Ti含量提高很多（是三种相中最高的），为富Mo、Ti、Al的相。图6是灰色基底区与亮块的元素特征X射线相对强度比，对比点代表亮块。图 3、4 中的黑条、黑块可能是微裂纹或孔

由图 3、4 可明显看出有三种相：亮块、包围亮块的次亮块区域、灰色基底。小亮块主要成份是钨、铝、钼、钛含量均较低，是富钨相。次亮块区钨含量降低较多，铝的含量有较大提高，钛、钼含量与亮块区基本相同，是稍富钨，富铝的相。图 5 是亮块与次亮块区元素特征X射线相对强度比，对比点

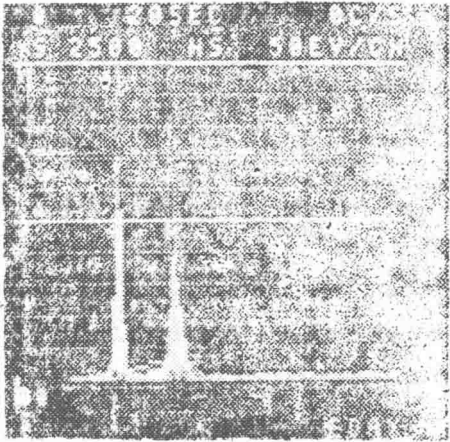


图 2，晶内及晶间（对比点）
Al、Nb特征X射线相对强度对比

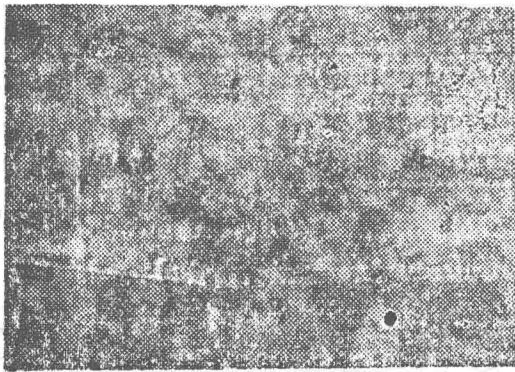
洞,也可能是一富Al、Mo或富Al、W的相。这些分析可粗略看出合金的结晶过程特征。扫描观察和X射线能谱分析未发现夹杂。

四、结 论

1、热力学计算和试验确定了铝热法制取Al-Nb、Al-Mo-Ti-W中间合金时,单位重量炉料标准热效应值Q,应分别控制在610~700千卡/公斤及600~650千卡/公斤。

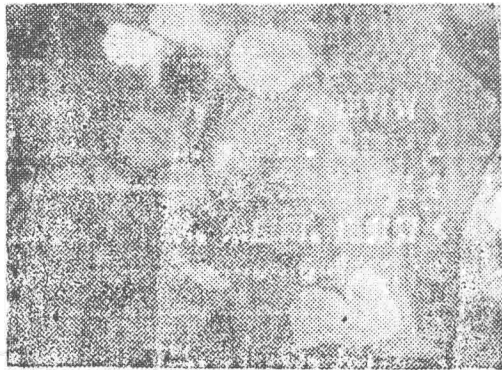
2、Q值是影响开始制取反应及波及速度的主要因素,可通过调整q值不同的助热剂、金属氧化物的配入量来调整Q值。

3、助熔剂的加入除考虑降低渣的共熔温度外,还应注意不要过分降低Q值,否则系统温升不足,反而不利于渣的熔融、上浮、不易制得无夹杂的致密中间合金。



(已缩至100×)

图3 Al-Mo-Ti-W显微组织(成份见表4)
(背射电子象)



(已缩至790×)

图4、图3的局部放大
(背射电子象)

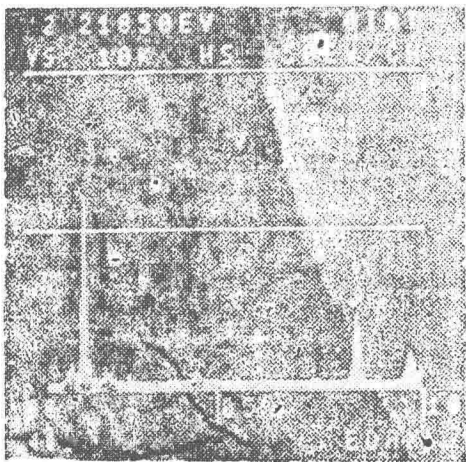


图5、亮块与次亮块(对比点)元素特征X射线相对强度比较

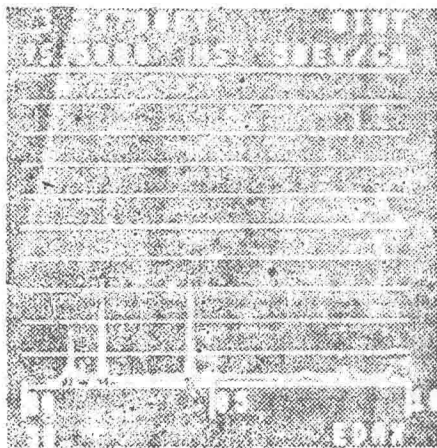


图6、灰色基底与亮块(对比点)元素特征X射线相对强度比较

4、采用Al热法还原 Nb_2O_5 、 WO_3 等制取的Al-Nb、Al-Mo-Ti-W中间合金成份均匀，无夹杂，熔点与钛相近，易破碎，制取过程中氧、碳等杂质混入少。

参 考 资 料

[1] F. T. Siaco. 《Columbium and Tantalum》 1963. pp. 56~69

[2] 《稀有金属制取》日本化学会编1963中文版 P. 9

[3] 《钽铌冶金》幸良佐编译1980. P. 146.

[4] 《稀有金属制取》日本化学会编1963中文版 P. 321

[5] 同上书 P. 19

[6] ASM. 《MetalsHand Book》 Vol. 8., 1973. pp. 257

[7] C. J. S 《Metals Reference Book》 1976. P. 426