

铍布袋粉废料电渣熔炼制备铍青铜用母合金工艺研究

张金山 韩俊钢 崔书辉

(宁夏中色新材料有限公司, 稀有金属特种材料国家重点实验室)

摘 要 铍布袋粉废料是纯 Be 在制粉加工过程中产生的收尘料, 其 Be 含量高、回收价值高但难度大, 且长期存放也会对环境造成一定的危害。主要研究了一种利用铍布袋粉废料电渣熔炼制备铍青铜用母合金的新工艺方法, 既能解决铍布袋粉废料回收再利用难度大的资源问题, 又能实现制备低杂质铍铜母合金的技术突破, 最终得到 Be 含量均匀且杂质含量低的铍青铜用母合金, 可满足高纯净、大规格铍青铜产品的需求。

关键词 铍布袋粉废料; 电渣熔炼; 铍青铜; 母合金

中图分类号 TG146.1⁺¹ **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2023.06.017 **开放科学(资源服务)标识码(OSID):**



Process of Master Alloy for Beryllium Bronze by Electroslag Smelting
of Beryllium Cloth Bag Powder Waste

Zhang Jinshan, Han Jungang, Cui Shuhui

(State Key Laboratory of Special Rare Metal Materials, CNMC Ningxia New Materials Co., Ltd.)

Abstract: Beryllium bag powder waste is the dust collection material produced by pure beryllium during the milling process, which has high beryllium content and difficulty in recycle, and harmful to the environment after long-term storage. A new process of preparing master alloy for beryllium bronze by electroslag smelting of beryllium cloth bag powder waste was investigated, which solves the resource problem of difficulty to recycle and reuse of beryllium cloth bag powder waste, and achieves a technological breakthrough in the preparation of low impurity beryllium copper master alloy. A master alloy for beryllium bronze with uniform beryllium content and low impurity content was obtained, meeting the requirements of high-purity, large-scale beryllium bronze products.

Key Words: Beryllium Bag Powder Waste, Electroslag Smelting, Beryllium Bronze, Master Alloy

Be 是一种极为重要的稀有金属, 具有低密度、高熔点、优良的热性能、优异的核性能和光学性质, 主要应用于核能、惯性导航、光学系统、结构材料、高能物理等方面^[1]。铍布袋粉是纯 Be 在加工过程中产生的收尘料废料, 具有 Be 含量高、回收价值大等特点。此外, 其粒度小、氧含量和杂质含量高, 且具有一定毒性, 所以回收难度极大。有关 Be 回收的研究大多集中于含 Be 废气废水、氧化铍废料、含 Be 冶炼废渣等方面。杨春晖^[2]研究了含 Be 废气除尘系统设计中需要重点关注的问题并提出处理方案; 闵小波等^[3]研究了含 Be 废水的生物净化试验; 罗毅等^[4]发明了氧化铍废料杂质处理与提纯回收系统; 曾志彦等^[5]报道了从含 Be 废渣中回收铍产生氟化镁等。但由于铍布袋粉废料的特殊性, 国内外至今未见针对铍布袋粉废料回收处理工艺研究的相关报道,

而且业内一直未能建立可行有效的回收再利用工艺。某公司曾尝试过采用等静压成型制备成铍棒的方法, 但产品的性能指标无法满足客户要求, 而且回炉熔炼由于烧损极大, 杂质含量更是无法达标。因此, 对于铍布袋粉废料的回收, 不仅难度较大, 长期存放也对环境和人员健康会造成很大的危害。

铍青铜是以 Be 为主要添加元素的青铜合金, 具有良好的综合性能。铍铜母合金又是生产铍青铜产品不可或缺的原材料之一, 目前常用的生产方法为碳还原法, 此方法生产工艺复杂、流程长, 最主要的是该方法生产的铍铜母合金杂质含量高, 无法满足高纯净、大规格铍青铜产品的需求。

综上, 铍布袋粉废料的回收价值高、难度大, 传统碳还原法制备铍青铜用母合金存在一定的局限性。因此,

收稿日期:2022-08-17;修改稿收到日期:2022-09-29
基金项目:宁夏回族自治区重点研发资助项目(2021BDE932023)
第一作者简介:张金山,男,1985 年出生,工程师,宁夏石嘴山(753000),E-mail:381566036@qq.com
通信作者:韩俊钢,男,1970 年出生,高级工程师,宁夏石嘴山(753000),E-mail:905_hjg@163.com
引用格式:张金山,韩俊钢,崔书辉. 铍布袋粉废料电渣熔炼制备铍青铜用母合金工艺研究[J]. 特种铸造及有色合金, 2023, 43(6):821-824.
ZHANG J S, HAN J G, CUI S H. Process of master alloy for beryllium bronze by electroslag smelting of beryllium cloth bag powder waste [J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2023, 43(6):821-824.

本研究开发了一种新工艺既能解决铍布袋粉废料回收再利用难度大的资源问题,以期实现制备低杂质铍铜母合金的技术突破,满足各种高铍、低铍铜合金的熔炼、铸造,以及高纯净、大规格铍青铜产品的需求。

1 主要研究工艺

将铍布袋粉废料压制成形,然后制成铍铜夹心电极,将电极在电渣熔炼熔融态渣层和惰性气体的保护下进行精炼,此法显著减少了 Be 等金属的氧化和烧损,制备的铍铜母合金锭中 Be 含量均匀、杂质含量低、金属收得率高。所用的主要设备有热/冷等静压机、电阻炉、真空感应炉、浇注工模具、电渣炉等,所需的原辅材料有铍布袋粉废料、水、紫 Cu 块、电渣重熔渣料等,工艺路线见图 1。

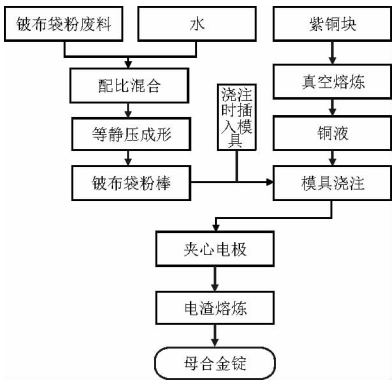


图 1 铍布袋粉废料回收处理工艺路线图
Fig.1 Process route for recycling beryllium bag powder waste

2 试验材料及方案

试验采用铍布袋粉废料粒径 $\leq 50\text{ }\mu\text{m}$,主要成分 $w(\text{Be})\geq 98.5\%$ (质量分数,下同), $w(\text{Fe})>0.05\%$ 、 $w(\text{O})>0.6\%$;Fe、O 含量高主要是制粉过程中造成 Fe、O 的增量。紫 Cu 块:块度 $\leq 50\text{ mm}\times 300\text{ mm}$, $w(\text{Cu})\geq 99\%$,杂质含量 $\leq 0.5\%$ 。电渣重熔渣料为复合氟化渣。

2.1 铍布袋粉棒成型

将铍布袋粉废料和水按一定比例混合均匀,经等静压成型机压制成形,加工成 $\phi(60\sim 80)\text{ mm}\times 400\text{ mm}$ 的铍布袋粉棒坯,烘干去除水分。将烘干后的布袋粉棒称重,按照铍铜母合金目标 Be 含量为 3.5%~5.5% 配入紫 Cu,将紫 Cu 或电解铜装入真空感应炉内,逐渐升温至 1 060~1 180℃ 熔化得到熔融态 Cu 液。

紫 Cu 的加入量 m_{Cu} ;
$$m_{\text{Cu}} = \frac{(1-x) \cdot m_{\text{Be}}}{x} \quad (1)$$

式中, x 为目标 Be 含量; m_{Be} 为多根铍棒的总质量。

2.2 制备夹心电极

采用多节分体式空腔石墨模具浇注(见图 2),其中模具第一节带有 T 型空腔,T 型空腔的优点在于,一是便于脱模,二是便于和电极夹持器匹配,三是减少电渣熔炼后电极余料的产生。

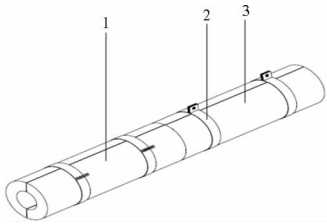


图 2 多节分体式空腔石墨模具
Fig.2 Graphite mold with multi-section split cavity
1.第 2 节石墨壳体 2.固定部件 3.第 1 节石墨壳体

将熔化后的铜液倒入组装好的 T 型空腔石墨模具中,同时在铜液半凝固时插入烘干后的铍棒并尽可能使其居中,逐节完成 T 型空腔石墨模具组装和浇注后,冷却至室温即可脱模取出带 T 型端头且铍棒被铜液充分包裹的复合式夹心电极(见图 3)。

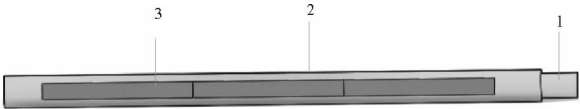


图 3 夹心电极
Fig.3 Sandwich electrodes
1.打底端头 2.电极外壳 3.铍棒

每一节铍棒浇注所需的 Cu 液量计算为:

$$M = (R_{\text{模具}}^2 - R_{\text{铍棒}}^2) \cdot H \cdot \rho_{\text{Cu}} \quad (2)$$

式中, $R_{\text{模具}}$ 和 $R_{\text{铍棒}}$ 分别为每一节模具和铍棒的半径; H 为每一节模具的高度; ρ_{Cu} 为 Cu 的密度。

2.3 电渣熔炼

采用石墨电极引弧送电,起弧后向结晶器内间歇式加入渣料后进行分段渣料熔化形成熔融渣池;将夹心电极的 T 型端头固定在电极夹持器上,并将电极的另一端插入渣池中,在惰性气体保护下进行电极熔炼,从而得到铍青铜用母合金锭,其化学成分分析见表 1。

表 1 铍铜母合金锭的化学成分

Tab.1 Chemical composition of beryllium copper master									
材料 编号	alloy ingot								
	Be	Ni	Fe	Al	Si	Pb	O	N	H
1	3.96	0.011	0.036	0.013	0.010	0.001	0.003 1	< 0.001	< 0.000 5
2	3.92	0.014	0.028	0.011	0.012	0.002	0.002 5	< 0.001	< 0.000 5
3	3.98	0.012	0.032	0.012	0.011	0.002	0.002 8	< 0.001	< 0.000 5

3 试验分析与讨论

由于 Be 和 Cu 的熔点、密度相差较大,若采用重熔法则难以得到成分均匀的 Be-Cu 合金,本试验采用夹心式复合电极,即铜包裹铍棒,有利于在电渣重熔时使电极在熔融态渣池的保护下匀速熔化,并在结晶器中形成 Be 含量均匀的中间合金锭,且有效降低了熔炼过程中 Be 的烧损。

3.1 目标 Be 含量的设计

试验中铍铜母合金目标 Be 含量控制在 3.5%~5.5%,主要是考虑到 Be 的最大化利用。一方面,由于 Be(1 551 K)和 Cu(1 356 K)的熔点差异,为使其达到理想的固溶效果;另一方面,结合 Cu-Be 相图,考虑到了为了得到相对均匀的铸态组织,应避免在铸态组织中出现过多的不能充分固溶于 α 基体中的富 Be 相,甚至出现较多无序固溶的 β 相,会影响后续材料加工的性能。

3.2 电渣熔炼除杂效果分析

电渣熔炼是一种利用电流通过熔渣时产生的电阻热作为热源来精炼提纯金属的工艺,其中熔渣起到了精炼和除杂提纯的作用。在母材电极端部被加热到接近熔点,在金属熔化之前,母材凝固时所形成的夹杂物将重新被溶解,并且当电极熔化膜流离时,这些夹杂物就滞留在熔渣中,如果夹杂物成分与渣系成分相似,就直接溶于渣中。

结合 Cu-Be 二元相图和设计的目标 Be 含量,采用熔点低于铍铜合金的复合氟化渣系。加入量控制在 10~18 kg 范围内,这是为了避免渣料加入量偏少使形成的渣池较浅,造成熔炼过程中不能产生足够的热量以保证夹心电极的正常熔化;加入量偏多会造成熔炼过程中渣池较深而热量过大,造成夹心电极中金属铍的氧化和烧损。另外,通过间歇式加料的方法,使渣料在结晶器内充分熔化形成熔融态渣池,并能够发挥精炼除杂的作用,有效避免了合金锭中夹杂缺陷的形成。

3.3 工艺参数对金属收率的影响

电渣熔炼过程中熔渣产生的电阻热与渣系本身的组成和电参数紧密相关,其中电流与电压的匹配起着决定性作用,适宜的电参数、渣系粘度对金属收得率有着直接影响。

通常情况下,适用于铜合金的电渣熔炼炉均采用交流电源,其稳态熔炼期常采用恒熔率方式,即电压趋于恒定,通过调整电流来控制熔炼的稳定性,以达到工艺目的。图 4 是在 $\phi 220$ mm 结晶器(即给定填充比为 0.36)和恒电压(45 V)条件下渣量、电流与渣池温度的

关系,试验中用 9SDA-6H1800 红外测温仪测定渣池温度。

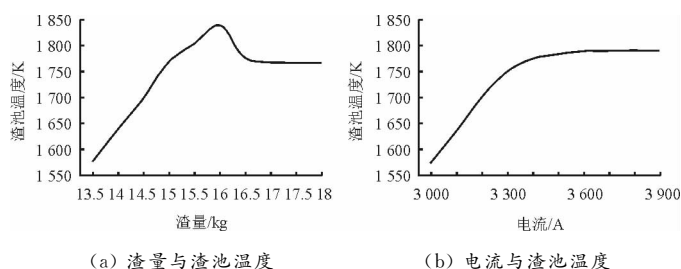


图 4 渣量、电流与渣池温度的关系

Fig.4 Relationship between slag volume or current with slag pool temperature

由图 4a 可知,在电压、电流恒定条件下,随着渣量增加,渣池温度升至 1 839 K 后呈下降趋势,这主要是电流、电压恒定而当渣量过多时,熔炼过程中集于电极端头的电能密度趋于恒定,因此渣池温度升高后又下降;由图 4b 可知,在渣量、电压恒定条件下,随着电流逐步增大,渣池温度升至 1 788 K 后呈稳定趋势,这是由于当渣量恒定时,其熔点、电阻率等参数随之恒定,电流增大到一定程度时,渣池产生的电阻热便趋于恒定。

电渣熔炼过程中熔渣的粘度对金属收得率有着直接的影响,而在渣量、电参数恒定的条件下,影响熔渣粘度的主要组元为 CaF_2 ,渣系粘度(η)与温度的关系可用指数规律表示:

$$\eta = \eta_0 \exp[E_\eta / (RT)] \quad (3)$$

式中, η_0 为组元黏度; E_η 为黏度活化能; R 为摩尔气体常数; T 为热力学温度。

因渣系中含有 SiO_2 、 Al_2O_3 等氧化物,在熔融态时则易形成网状结构的复合阴离子(硅氧阴离子、铝氧阴离子),尺寸均比 Ca^{2+} 等阳离子大,其大质点的复合阴离子移动时需要的黏度活化能就大,因此黏度则会增大。当渣系中适当增加 CaF_2 时,复合阴离子的网状结构被破坏而解体,使结构单元变小,继而分裂成更小的复合阴离子,黏度活化能 E_η 随之降低,根据式(3),渣系的黏度则降低。

熔渣理论黏度的计算可参照 Lida 模型^[6-7],利用碱度指数(B_i)来表示:

$$\eta = A\eta_0 \exp(E/B_i) \quad (4)$$

式中, A 为指前项; E 为活化能; A 、 E 为温度的函数。

根据渣系组成、熔炼温度(1 782 K)并结合式(3)、式(4)构建数学模型,对渣系黏度 η 做出理论计算并找出之间的关系,结果见图 5。可以看出, CaF_2 含量增加,金属收得率呈现升高后趋于缓降的趋势,这充分说明调整渣系理论黏度 η 至 0.086 Pa·s 左右时,金属收得

率可提高到 97% 以上。

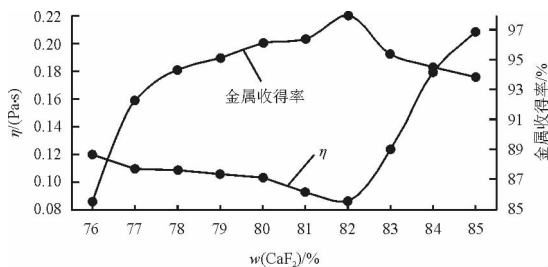
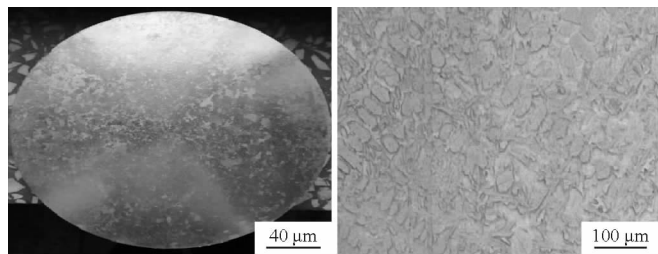


图 5 CaF_2 含量、熔渣黏度与金属收得率的关系

Fig.5 Relationship between CaF_2 content with slag viscosity and metal yield

3.4 气氛保护对冶金质量的影响

T 型端头的夹心电极在电渣熔炼熔融态渣层和惰性气体的保护下进行精炼,试验采用高纯氩气(体积分数 $\geq 99.99\%$)、流量控制在 $3 \sim 5 \text{ L/min}$ 范围。其原理为,由于 $\rho_{\text{氩气}} > \rho_{\text{空气}}$,在氩气保护下可使熔炼过程中熔渣、电极端头等边界条件相对稳定,一方面隔绝了熔融态渣层与空气的接触,减少了熔渣的挥发和吸气,另一方面有效防止了电极端头受熔渣高温热辐射发生的氧化。因此,该方法大大减少了铍等金属的氧化和烧损,提高了 Be 的收得率,更重要的是实现了制备低杂质铍铜母合金的技术突破,尤其是 O、N、H 等气体元素(见表 1)。图 6 为铍铜母合金锭铸态切片组织及金相组织。可以看出,制备的铍铜母合金锭组织致密、各种微观偏析和宏观偏析少、纯净度高,这是由于电渣重熔过程中具有熔池浅、整体凝固条件基本一致^[8]、铸锭高度方向组织均匀性高等优点。



(a) 切片形貌

(b) 金相组织

图 6 铍铜母合金锭铸态切片组织及金相组织

Fig.6 As-cast section structure and metallographic structure of beryllium copper master alloy ingot

4 结 论

通过试验有效解决了铍布袋粉废料回收再利用难度大的资源问题,又实现了制备低杂质铍铜母合金的技术突破,制备的铍铜母合金锭 Be 含量均匀、杂质含量低、金属收率高,具有组织致密、各种微观偏析和宏观偏析少、纯净度高的优势,不仅作为中间合金能够完全满

足各种高铍、低铍铜合金的熔炼与铸造,也能满足高纯净、大规模铍青铜产品的需求。

参 考 文 献

- [1] 钟景明,许德美,孙本双,等.中国铍业[M].北京:冶金工业出版社,2015.
- [2] 杨春晖.铍铜加工过程中含铍废气治理方案探讨[J].有色金属加工,2013,42(4):56-58.
- [3] 闵小波,袁林,柴立元,等.含铍废水生物净化试验[J].中南大学学报(自然科学版),2006,37(1):41-46.
- [4] 罗毅,尚华,段冰,等.氧化铍杂质处理与提纯回收系统:中国,CN206927620U[P].2018-01-26.
- [5] 曾志彦,王磊,孔令兵,等.含铍冶炼废渣回收铍生产氟化镁[J].有色金属(冶炼部分),2022(7):144-149.
- [6] STEPHENS R L. Thermophysical properties of molten slags[J]. JOM,2002,54(11):40-41.
- [7] SHU Q F, ZHANG J Y. Viscosity estimation for slags containing calcium fluoride[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2005,12(3):221-224.
- [8] 陈希春,董超群,朱宝辉,等.气氛保护电渣重熔铍铜合金 QBe2.0 的冶金质量研究[J].稀有金属,2011,35(5):786-790.

(编辑:刘晨辉)

《特种铸造及有色合金》征稿启事

《特种铸造及有色合金》杂志是中国科学技术协会主管,中国机械工程学会铸造分会和武汉机械工艺研究所共同主办的全国性科技期刊,是对国内外公开发行的中文核心期刊,中国科技论文统计与分析用刊,SA、CA、MA、AJ、Scopus 等国内外权威数据库及检索系统收录期刊,并获得全国优秀科技期刊一等奖、国家期刊奖、新中国 60 年有影响力的期刊、湖北省十大有影响力的自然学术期刊等。

本刊面向国内外广大科技工作者征稿,征稿内容包括:各种(黑色和有色合金)特种铸造方法、各种有色合金及复合材料的成形理论、工艺、设备、材料、测试与控制、计算机应用等方面的科技成果、生产技术和现场经验,此外还包括各相关学科和交叉学科,如挤压铸造(液态模锻)、半固态加工、新能源材料、电子封装、高熵合金、非晶合金(金属玻璃)、焊合、粉末冶金、合金化、热处理、表面处理等方面的学术和技术研究成果等。

特种铸造及有色合金杂志社(武汉)有限公司

地址:武汉市江岸区九万方路 26 号

邮编:430019

电话:027-85358206,85486024

传真:027-85358127

投稿网址:www.special-cast.com

邮箱:tzzz@special-cast.com

