低铬高纯钒的生产

朴昌林 董玉兰

（锦州铁合金厂研究所）

本文概述了低铬、低铁高纯钒的生产工艺流程。利用国内生产的钒渣作为原料，经过多次硫酸水解沉淀V_2O_5去除Cr，Si杂质。用铝热法还原生产低铝低氧的粗钒是较好的精炼用钒原料。在熔融盐电解精炼生产金属钒的基础上选用镍、铝作为阳极坩埚材料，生产了铬、铁含量均小于0.005%的高纯钒，满足了国内外用户的需要，扩大了钒的使用范围。

纯金属钒一般指99～99.9%的钒，纯度超过99.9%叫做高纯钒。据报导，纯钒主要用于快中子反应堆的包套材料、热核反应器保温盖材料和超导合金（V_3Ga合金）等。

近年来，美国、西德、日本的一些用户提出铬和铁的含量均小于0.005%的低铬、低铁高纯钒，其大部分用于超导合金的研制。根据这些要求，在熔融盐电解精炼法生产99.5%金属钒的基础上着手试制低铬、低铁高纯钒。电解精炼纯钒时，铁、铬含量一般都在0.02%左右，远远不能满足新的要求。该工艺各种杂质的精炼系数（K-粗钒中杂质含量/精炼钒中杂质含量）一般是Fe 10～15，Si 50～100，Al 50，Cr 1，O_2～100。可见，要得到铁和铬含量均在0.005%以下的高纯钒，必须研制出铁<0.05～0.08%、铬<0.005%的粗钒。本文重点叙述制备合乎要求的粗钒的工艺，关于电解精炼过程中各种杂质的行为已经有详细的报导[1]，本文不再重述。

经过1982年的研制和1983—1984年试生产证明，本工艺生产的产品已经达到国外提出的要求，日本科学技术厅已经第五次订购这种高纯钒，用户反映很好。

现将该产品的工艺过程分别进行叙述。

一、原始钒原料的选择

金属钒的生产工艺大致如下：

钒车间含钒溶液—沉淀—V_2O_5—铝热法冶炼—粗钒（V 95%，O_2 2～3%）—熔融盐电解精炼—精炼钒（产品）。V_2O_5是粗钒的主要原料，在粗钒的冶炼过程中，铁、铬回收率>90%，Si>50%以上。所以，要得到铁、铬低的粗钒，必须先提纯V_2O_5。生产V_2O_5的方法很多，随成份要求的不同，采用的工艺也不相同[1]。

我厂钒车间用攀枝花钢铁公司的钒渣生产的含钒碱性溶液的大致成分如表1。其中主要有害元素是铬和硅。可溶于钒溶液的铁很少，但是在工业生产中存在铁的污染，所以生产的V_2O_5中实际铁含量很高，用不同的工艺方法生产的V_2O_5大致成分如表2。

含 钒 溶 液 的 成 分　　表 1

元 素	V^{5+}	V^{4+}	Fe	Si	Al	Cr	Mn	Ti	Na	K	Ca	P
g/l	15～20	0.017	0.01	0.3～0.6	0.01	0.14	0.017	<0.02	20	1	0.05	00.2

用不同工艺生产的V_2O_5成分（%）　　表 2

序号	品名	生 产 方 法	V_2O_5	Fe	Si	Al	Cr	Ti	Na	NH_3
1	多钒酸铵	钒车间生产	88.5	0.10	0.05	—	0.029	0.003	0.8	4.80
2	〃	辽宁灯塔化工厂提纯过的	88.6	0.035	<0.04	<0.006	0.021	〃	0.02	5.52
3	〃	本厂研究所电渗析除钠后沉淀	89.3	0.0045	<0.04	〃	0.08	<0.003	0.03	5.49
4	V_2O_5	用钒车间溶液 研究所用工业纯硫酸沉淀	93.6	0.03	0.04	0.18	0.015	微	4.4	—
5	V_2O_5	用钒车间溶液在 1 立升试验中提纯，用滤纸过滤溶液，$MgCl_2$除硅和铁，用化学纯$(NH_4)_2SO_4$沉淀多钒酸铵，在马福炉内分解	99.5	0.01	0.01	<0.013	0.02	<0.003	0.1	—
6	V_2O_5	车间生产，经熔化的	98.8	0.24	0.11	—	0.027	—	0.7	—

从表 2 可看到，钒车间含钒溶液沉淀的V_2O_5中纯度最高的是5#样品，虽然铁、硅含量很低，但铬含量没有明显下降。为此我们重点研究含钒溶液的除铬工艺。

关于铬、钒的分离工艺过去有不少人作过报导：科学院化冶所的伯胺萃取分离和提取钒、铬的试验[2]；成都科技大学和峨眉铁合金厂的离子交换法从含钒、铬很低的沉钒上清液中分离钒、铬的工艺试验[3，4]；昆明工学院[5]用离子交换法从攀枝花钒渣碱性浸出溶液中分离钒、铬。还采用电还原法优先还原Cr^{6+}，使成$Cr(OH)_3$状态沉淀，把V^{5+}留在溶液中从而达到分离的目的。

把以上各工艺流程进行比较可知：①用伯胺7101萃取分离效果较好，但是，它优先萃取钒，从大量钒中分离微量铬不大适用于本工艺。②电还原法分离系数较小。③717阴离子树脂的分离效果最好（接别在低浓度溶液中）。但是，钒浸出液（表1）的Cr/V原始比值为0.14/15 = 0.009，要达到0.005/100 = 0.00005，其分离系数应当达到K = 0.009/0.00005 = 180。

可见，用上述各工艺处理表 1 的含钒溶液达不到本研究所要求的指标。因此，应努力寻找铬含量更低的钒原料。

国内外大部分钒厂的钒原料都是吹炼含钒生铁时生产的钒渣。为了获得含铬低的钒原料，对国内外几个钢厂的钒渣进行了考察，其结果如表 3 所示。

不同含钒原料的比较 表3

钒渣产地	化学成分，%								
	V_2O_5	Cr_2O_3	SiO_2	TiO_2	MnO	FeO	CaO	P	Cr/V
攀枝花	19.00	1.70	16.0	10.0	3.5	40.0	0.50	0.02	0.11
马鞍山	12.78	0.16	31.20	0.72	4.37	39.48	2.52	0.56	0.015
承德	16.04	4.09	19.50	11.7	2.79	未分析	1.32	0.035	0.31
苏联下塔吉尔	21.98	4.50	16.0	7.83	12.22	〃	2.50	0.064	0.25
南非	25.44	6.19	14.80	7.12	2.59	〃	4.65	0.02	0.30

从表3看出，铬、钒比值较低的钒渣（比其他钒渣低120倍）是我国马鞍山钒渣，所以，选用马鞍山钒渣生产低铬高纯钒是最有前途的。

二、V_2O_5 的提纯

用不同原料生产的V_2O_5的分析结果如表4。

不同钒渣生产的V_2O_5成分 表4

成分，%	V_2O_5	Fe	Si	Cr	Cr/V
马鞍山钒渣生产的V_2O_5	98.09	0.086	0.059	0.004	0.000072
攀枝花钒渣生产的V_2O_5	99.10	0.10	0.08	0.04	0.00072

从表4看出，用马鞍山钒渣生产的V_2O_5，铬、钒比已经降到0.000072，与0.00005较接近。但是，铁、硅含量还比较高，需用碱重溶V_2O_5后再沉淀进行提纯。一般来讲，弱酸性沉淀法和酸性水解沉钒除Si，Cr，Fe的效果都好于中性铵盐沉淀法，见表5。从表5看出，铝盐和镁盐都能除硅，但是净化除硅液的硅含量只能降到0.04g/l，含硅较高的钒溶液（Si 1～5 g/l）除硅效果明显〔6〕。本工艺采用硫酸水解法。

产品中的铁来自两个方面：一是溶液过滤不干净，带进尾渣悬浮物；二是铁制反应容器和其他用具的污染。在酸性沉淀时容易产生铁的污染。所以用水解法生产V_2O_5时，不能用普通钢和不锈钢罐，宜选用钛制反应罐或搪瓷反应罐，且搪瓷面应完好无损。

硫酸纯度对产品铁、硅影响不大，对要求不太高的产品可用工业硫酸（编号3）。

酸性水解沉淀V_2O_5工艺不仅有利于除硅，而且对进一步分离钒、铬有明显的效果，这是因为在酸性条件下，钒、铬溶解度有较大差别，Cr^{6+}溶解度较大之故。进行了多次酸性水解沉淀分离铬的试验〔7〕，马鞍山钒渣生产的V_2O_5经一次重沉淀后即达到要求（Cr＜0.005%），而含铬较高的攀钢钒渣经过四次重沉淀后，Cr可小于0.004%。可见，多次重沉淀对除铬是有效的。

三、V_2O_5 沉淀和烘干

经试验确定的工艺流程如图1。

酸水解沉淀生产的V_2O_5虽然品位只有92～95%，钠含量也很高（4%），但是，除硅效果非常好，沉淀过程可除掉95%以上硅。

资料〔8〕认为pH＝2左右，沉淀的

不同沉钒工艺对铁、硅含量的影响　　表 5

编号	钒溶液，g/l			净化方法	净化后溶液 g/l		沉钒条件	V_2O_5成分，%			Si沉淀率%
	V	Fe	Si		Fe	Si	pH和沉淀剂	V_2O_5	Fe	Si	
1	15.81	0.04	0.26	加$Al_2(SO_4)_3$ $Al_2(SO_4)_3\cdot18H_2O/Si$ =10	0.008	0.03	pH 8～9，加NH_4Cl NH_4Cl/V_2O_5=2.36 沉淀温度：常温	99.0	0.008	0.03	30
2	14.0	0.03	0.30	加$MgCl_2$ $MgCl_2/Si$=10	0.008	0.04	pH 2，加$(NH_4)_2SO_4$ $(NH_4)_2SO_4/V_2O_5$=0.7 沉淀温度：90—95℃	99.0	0.01	0.01	6
3	12.85	0.004	0.36	不除硅	—	—	pH 2，用工业硫酸沉淀（水解），沉淀温度：95℃	～95.0	0.03	0.04	2.5
4	16.32	0.004	0.06	加$MgCl_2$ $MgCl_2/Si$=7	0.004	0.06	pH 2，用化学纯硫酸（水解），沉淀温度：95℃	～95.0	0.02	0.015	(7.5)
5	〃	〃	〃	不除硅			同　上	〃	〃	〃	〃

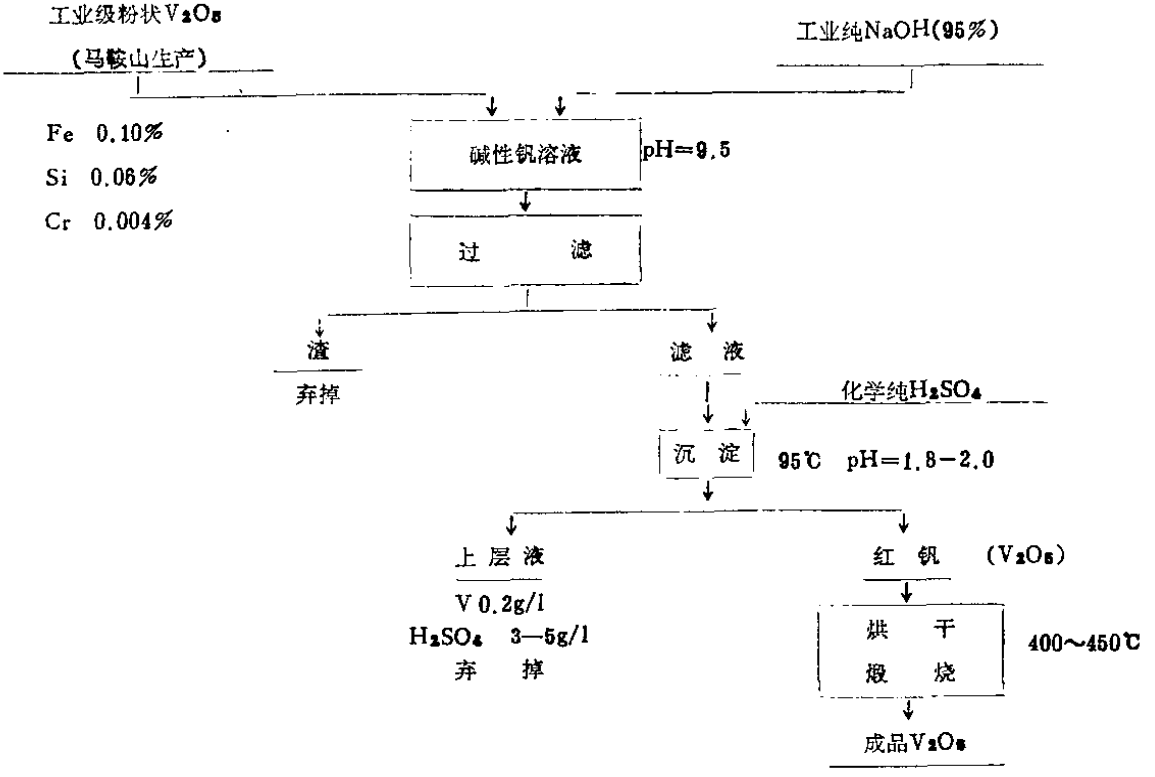

图 1　低铬V_2O_5工艺流程

V_2O_5实际上是$Na_2V_{12}O_{31}xH_2O$，即十二钒酸钠，纯$Na_2V_{12}O_{31}$中理论Na含量为4%，实测数也是3.5～4.5%（表2）。沉淀时，若pH＞3，沉淀物不致密，呈鲜红色，絮状物不易过滤，钠含量比较高；pH＜1.5时，沉淀物为紫红色，但是，沉淀上层液含钒比较高（0.3g/l）。因此，pH控制在1.8～2.0左右为好，加热温度保持90～95℃左右，这时沉淀呈鱼籽状或比重较大的细颗粒结晶，容易过滤和洗涤。相应的除铬效果也较好。

红钒经过滤后含水60～70%，应进行脱水。

不同温度下脱水情况如图2。

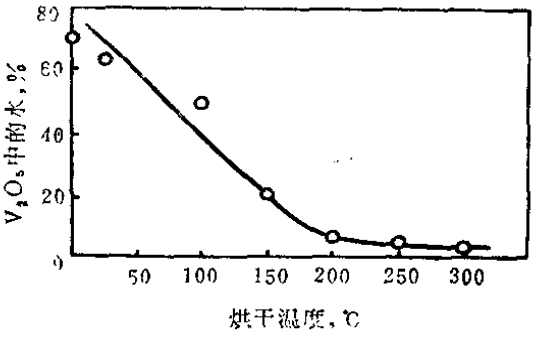

图2 红钒脱水曲线

在250～300℃下脱水基本完成，工业生产时一般控制在400～450℃，局部也达到500℃以上。红钒经过烘干煅烧之后变褐色或黑紫色，含有6～8%V^{4+}的粉状物，大批烘干的同一批料中，不同部位的V_2O_5品位相差很大，黑红色粉状料低价钒高达10%，红色块状料只有0.1%。所以，经过煅烧脱水的V_2O_5，要粉碎成2～3mm以下的粉料，再混匀后取平均样分析品位，以便冶炼粗钒时准确计算配料比。

十二钒酸钠在烘干煅烧时V^{4+}的变化情况如表6所示。

十二钒酸钠在烘干煅烧时V^{4+}含量的变化（%） 表6

	原始样	200℃	300℃	400℃	500℃
全V	～48	49.0	51.5	52.2	52.3
V^{4+}	0	1.0	3.5	6.0	7.0

从表6看到，煅烧温度愈高，煅烧时间愈长，V^{4+}的量就愈多。有资料报导[9]，十二钒酸钠从熔融态冷却结晶时就失氧，而在空气中加热时又氧化成高价。这二者之间的矛盾还有待进一步探讨。

四、粗钒的冶炼

电解精炼用的粗钒采用铝热法生产。铝热法冶炼粗钒的品位一般控制在95%左右，配铝量不同，粗钒成分也不同，如图3。

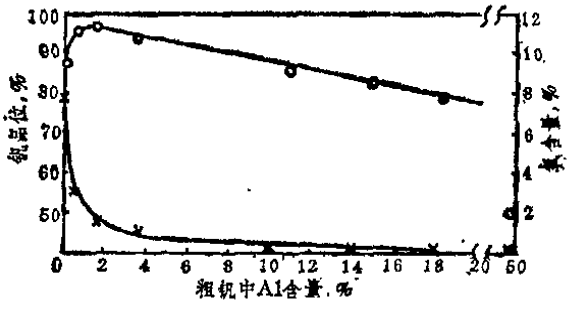

图3 铝热法冶炼粗钒时铝含量与钒的品位、氧含量的关系

从图3看出，铝含量愈高，氧含量愈低，则冶炼回收率也愈高。但是，铝含量太高，影响电解精炼效果。一般情况下，铝含量愈低，钒的品位愈高，但是降到1.0%以下时，品位开始下降，相应的氧含量也急速增高，这是由于在冶炼过程和冷却过程中，低铝粗钒吸附大量氧引起的。粗钒氧含量太高影响精炼效果，同时，在精炼过程中由于产生大量的阳极泥，电解周期变短。相反，铝含量高、氧含量低的粗钒，

由于阳极泥少，大大增长电解精炼周期。因此把粗钒冶炼成高铝低氧的铝钒合金，然后利用自耗炉或电子轰击炉除铝制取低铝低氧的粗钒，这是很好的精炼用钒原料。铝热法还原几种氧化物在不同反应温度下自由能的变化如图4所示[10]。

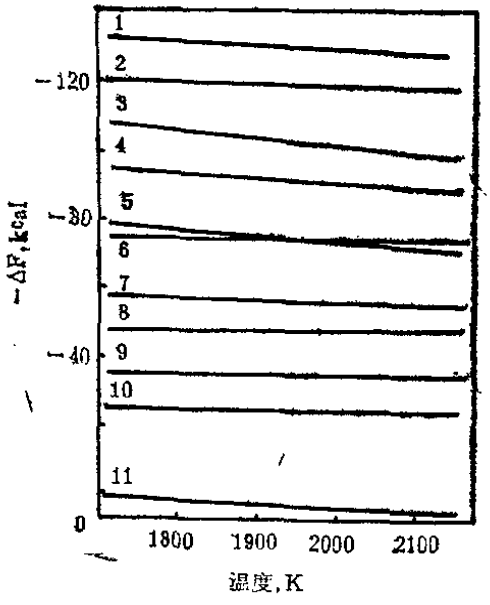

图4　不同温度下自由能的变化

1. $\frac{2}{3}MoO_3+\frac{3}{4}Al=\frac{2}{3}Mo+\frac{2}{3}Al_2O_3$

2. $\frac{2}{3}WO_3+\frac{4}{3}Al=\frac{2}{3}W+\frac{2}{3}Al_2O_3$

3. $2FeO+\frac{4}{3}Al=2Fe+\frac{2}{3}Al_2O_3$

4. $\frac{2}{5}V_2O_5+\frac{4}{3}Al=\frac{4}{5}V+\frac{2}{3}Al_2O_3$

5. $\frac{2}{5}Nb_2O_5+\frac{4}{3}Al=\frac{4}{5}Nb+\frac{2}{3}Al_2O_3$

6. $\frac{2}{3}Cr_2O_3+\frac{4}{3}Al=\frac{4}{3}Cr+\frac{2}{3}Al_2O_3$

7. $2MnO+\frac{4}{3}Al=2Mn+\frac{2}{3}Al_2O_3$

8. $SiO_2+\frac{4}{3}Al=Si+\frac{2}{3}Al_2O_3$

9. $TiO_2+\frac{4}{3}Al=Ti+\frac{2}{3}Al_2O_3$

10. $\frac{2}{3}B_2O_3+\frac{4}{3}Al-\frac{4}{3}B+\frac{2}{3}Al_2O_3$

11. $ZrO_2+\frac{4}{3}Al=Zr+\frac{2}{3}Al_2O_3$

从图4看出，在铝热法冶炼中，铬、铁几乎与钒一起进到金属。硅的还原稍差些。实际上铝热法冶炼粗钒时，铁、铬冶炼回收率几乎100%，硅回收率约50%。

在铝热法冶炼中，热量控制在650 kcal/kg，热量太高容易产生喷料，影响钒回收率；热量过低造成渣铁分离不好，影响粗钒质量。为了控制炉料发热量在650kcal/kg，另加吸热剂（造渣剂）纯氟化钙粉，有时可用冶炼渣代替部分氟化钙粉。还原剂都用精铝粉。冶炼用原料的大致成分如表7。

原料成分和杂质理论回收率　　表7

项　目	成　分，%				冶炼配料比%
	V_2O_5	Fe	Si	Cr	
V_2O_5	95.00	0.02	0.04	0.004	1.00
铝粒		0.03	0.01	微量	0.44
CaF_2		0.01	0.40	〃	0.30
粗钒（理论成分）		0.04 +0.015 +0.005 =0.06	0.04 +0.005 +0.06 =0.105	~0.008	
冶炼时杂质回收率%		100	50	100	

一般试生产的粗钒实际组成大致是：V 95%，Fe 0.08%，Si 0.15%，Cr 0.005～0.008%，O_2 3%，Al 0.50%。

较大规模进行冶炼（V_2O_5 30kg），金属回收率达到82%左右，有10%的钒进入渣中。冶炼渣大致成分是：V 4～6%，CaO 10～14%，Al_2O_3 65～70%。渣量为金属重量的一倍。8%的钒是冶炼时的喷溅损失，喷溅的主要原因是由于V_2O_5沸点较低（1750℃），当热量过高或者混料不匀时，局部热量过高激烈蒸发而引起。所以，提高粗钒冶炼回收率，关键是防止喷溅。

在冶炼粗钒时，Fe，Cr杂质全部富集在金属中，所以，在烘干煅烧V_2O_5时不能用含铬不锈钢器皿，要用铝制用具。冶炼时，一定要控制适当的铝含量。当铝含量超过2.0%时，金属韧性高，不易破碎；当铝含量小于0.1%时，虽然金属很脆，易破碎，但氧含量太高，影响精炼效果和生产周期，所以一般控制铝在1%为好。

五、电解精炼和产品的洗涤

目前所用电解精炼炉一般采用φ200×600坩埚炉。电解炉示意图如图5。正常电解温度为650℃，电压0.3V，工作电流20—30A，电流效率70—80%。电解质成分是KCl—LiCl—VCl_2(配比：50：42：8重量百分比)，在KCl，LiCl熔化后，开始通氯制备VCl_2。为了保证产品质量，应控制氯气通入量。通氯过快，过量的氯气与炉子坩埚外壁反应产生$FeCl_3$和$CrCl_3$而污染产品。

要得到纯度高的产品，电解精炼炉的阳极坩埚材质的选择是很重要的。根据试验[11]，效果好的是钼和镍。但是金属钼价格贵，不容易加工，在使用上受到限制。我们用镍代替钼，虽然镍的标准还原电势比钼低，但是，在我们所用的电解质体系、工作温度及电压下，耐腐蚀性不比钼差，取得了非常满意的结果。在国外资料中还没有见到镍坩埚作电解钒的阳极坩埚材质的报导。

精炼中各种条件和产品质量情况如表8。

从表8看到，82—5批成品，铬、铁含量达到了标准（铬含量用光谱分析，最低含量只能报到<0.0054%）。因而要得到合乎要求的产品，一定要选用Cr<0.006%，Fe<0.05%的粗钒原料。

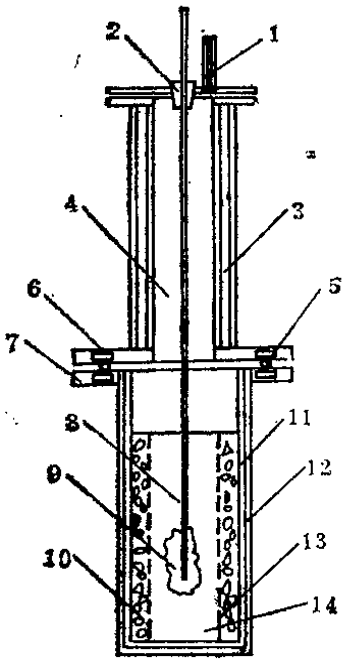

图5 电解精炼炉示意图

1．抽真空充氩气管
2．胶 塞
3．冷却水套
4．冷却室
5．胶 垫
6．冷却水套
7．阳极法兰（接阳极线）
8．阴极棒（Mo，接阴极线）
9．阳极产物
10．粗钒块
11．阳极内坩埚
12．阳极外坩埚（普通钢）
13．阳极栏框（Mo丝）
14．电解质（KCl+LiCl+VCl_2）

用较纯的粗钒进行电解精炼，产品也不能全部合乎要求，电解后期铁含量有明显的增高。图6表示了82—5批料在电解精炼过程中成品中杂质含量的变化情况。从图中看到，硅、铝和铬含量变化不大，铁含量到13棒之后有急速的增高，氧含量波动更大，规律性不明显，总的趋势是含量缓慢地增高。氧含量波动较大是与产品中氧含量严重偏析有关系，每一棒中不同的颗粒状况氧含量也不同，颗粒愈细氧含量愈高[1,12]。所以，产品包装之前应筛掉

电解精炼条件和产品质量关系　　表8

批号	粗钒成分，% V	Fe	Si	Al	Cr	O_2	Mo	电解棒数（第n棒）	成品成分，% Fe	Si	Al	Cr	O_2	Mo	注解
81—2	94.84	0.14	0.17	0.21	0.018	3.2	—	1	0.096	<0.004	<0.011	0.018	0.015	—	高铬粗钒
								8	0.012	〃	〃	0.013	0.016	—	
								13	0.038	〃	〃	0.015	0.029	—	
82—5	94.44	0.06	0.12	0.84	<0.0054	3.8	—	1	0.005	<0.004	<0.011	<0.0054	0.019	—	低铬粗钒
								10	〃	〃	〃	〃	0.024	—	
								16	0.037	〃	〃	〃	0.02	—	
82—2	92.23	0.054	0.15	0.90	0.0054	3.36	2.25	1	0.017	<0.004	<0.011	<0.0054	0.023	0.02	高钼粗钒
								7	0.038	〃	〃	〃	〃	〃	
84—4（1）	93.82	0.10	0.13	3.38	0.006	0.91	—	1	0.027	<0.004	0.013	<0.0054	0.04	—	高铝粗钒
								10	0.017	〃	0.018	〃	0.032	—	
								21	0.02	〃	0.081	〃	0.021		
84—5（2）	同上							2	>0.27	<0.004	0.01	0.015	0.10		制取二氯化钒时通氯过快
								4	0.21	〃	<0.01	<0.0054	0.023		
								8	0.059	〃	〃	〃	0.01		
								12	0.016	〃	〃	〃	0.033		

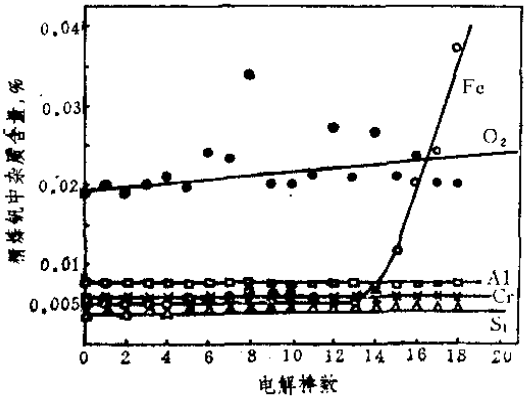

图6　电解精炼时间和产品质量关系（82—5批）

细颗粒金属粉。

电解精炼棒出棒之后，产品还带有30%左右的盐，常常先用热水洗涤，再用3%盐酸洗一次，然后水冲洗，最后用离子水冲洗到无氯根为止（用$AgNO_3$溶液检查）。洗好的产品在真空烘箱烘干（100℃），烘干后的产品用玻璃瓶包装，并且抽真空充氩气保存或运输。

六、生产经济指标

本工艺试验于1984年进行了约半年的试生产。各种经济技术指标情况如下：

1.金属回收率

化工回收率：马鞍山粗V_2O_5 1055kg（V 54.92%），经提纯烘干得到纯V_2O_5 958.32kg（V 52.5%），化工回收率86.8%。

冶炼回收率：纯V_2O_5（包括前一阶段剩的料）共972.85kg（V52.81%），铝热法冶炼后得到的粗钒金属重437.66kg

(V 94.5%)，回收率82.43%。

电解精炼回收率：

$$一次回收率=\frac{成品重\times品位}{入炉粗钒重\times粗钒品位}$$

$$总回收率=\frac{成品重\times品位+剩余残钒重\times品位}{入炉粗钒重量\times粗钒品位}$$

一般正常电解时一次回收率可达45～50%，总回收率80～85%。

从粗V_2O_5到成品金属，一次总回收率只有35%左右，金属回收率低的主要原因是产品纯度要求高，提纯工序太长，生产规模小，加之各工序机械损失大，而且，没有进行综合回收。

2.合格率

影响合格率的因素很多，关键在粗钒纯度。就电解精炼工艺来讲，在一次回收率45%的条件下，一次合格率可达80%以上，不合格产品可降级出售。

七、结　语

用熔融盐电解精炼法生产铬、铁含量<0.0050%，钒品位（减掉Fe，Si，Al，Cr，O_2五个杂质）>99.9%的高纯钒，其工艺要求是：①选用铬含量低的粗V_2O_5原料（含Cr<0.004%），而且用硫酸水解法重沉淀除铬、除硅。如果没有低铬粗V_2O_5，可采用多次酸水解沉淀法。水解沉淀罐不能用不锈钢罐，要选用钛制容器或搪瓷反应罐。②冶炼粗钒时要用Fe<0.02%的精铝粉。③电解精炼的阳极坩埚要用镍制容器或铝制容器。④整个过程要严格控制不锈钢等含铬、铁容器的接触。

本工艺经小批量生产实践证明，完全可行，产品纯度满足了用户要求。虽然产量不大，但是收到很好的经济效果。本工艺为国内外高纯钒用户创造了条件，为进一步扩大钒的新用途提供了有利的途径。

参考文献

〔1〕朴昌林，熔融盐电解精炼法制取金属钒，稀有金属，1(1982)

〔2〕于淑珍等，伯胺萃取分离和提取钒和铬，化工冶金，2(1980)

〔3〕李国良，用沉淀法自钒铬溶液中分离回收钒、铬，钢铁钒钛，3(1981)

〔4〕张传武，离子交换净化沉钒废液，钢铁钒钛，1 (1984)

〔5〕曾崇泗、刘飞鹏，从攀钢雾化钒渣中提取钒、铬、镓的初步研究，钢铁钒钛，1(1981)

〔6〕孟凡中，从含钒溶液中用硫铵法制取高品位V_2O_5，钢铁钒钛，2—3(1980)

〔7〕张玉河，电解高纯钒除铬试验工艺报告，锦州铁合金厂（内部资料），1981，10

〔8〕李国良、陈　鉴，钒的沉淀工艺及其发展，国外钒钛，2(1982)

〔9〕瓦特林，恩．阿．著，王长林译，钒渣的氧化，1982，9，中译本117页

〔10〕Плинер Ю·Л·等，Алюминотермическое Производство Ферросплавов и Лиатур, 1963 Москва, 9

〔11〕朴昌林，熔融盐电解精炼时坩埚材质的选择（内部资料），锦州铁合金厂，1981，12

〔12〕Buckman, R.W.，钒和钒基合金的致密和加工，国外钒钛，1(1982)