

# 沸腾氯化生产四氯化钛中锡含量控制工艺研究

余代权, 裴广林, 秦为涛

(甘肃德通国钛金属有限公司, 甘肃 金昌 737100)

**摘要:** 针对沸腾氯化法制备四氯化钛时, 四氯化锡与四氯化钛沸点接近难以分离、产品锡含量超标影响下游海绵钛质量的问题, 剖析现有除锡技术的局限, 提出“沸腾氯化—旋风除尘—矿物油除钒初馏—脱轻塔除硅锡—脱重塔除高沸点杂质”的全流程集成化锡含量控制工艺。通过优化脱轻精馏塔结构提升分离效率, 将含锡副产物与除钒泥浆返至氯化炉顶部, 利用炉顶高温梯度场中高活性炭将气态  $\text{SnCl}_4$  还原为固态  $\text{SnCl}_2$ , 经旋风收尘器实现气固高效分离。工业试验表明, 该工艺可将四氯化钛中锡含量稳定控制在  $2 \mu\text{g/g}$  以下, 兼具脱除深度高、成本低廉、流程集成度高、环境友好等优势, 为四氯化钛精细化绿色生产提供了新技术方案。

**关键词:** 沸腾氯化; 四氯化钛; 锡含量; 精馏; 高温还原; 旋风收尘

中图分类号: TF823

文献标识码: A

文章编号: 1009-9964(2026)03-039-06

## Study on Tin Content Control Technology in Titanium Tetrachloride Production by Fluidized Chlorination Process

Yu Daiquan, Pei Guanglin, Qin Weitao

(Gansu Detong Guotai Titanium Metal Co., Ltd., Jinchang 737100, China)

**Abstract:** Aiming at the problems that tin tetrachloride is hard to separate from titanium tetrachloride due to their close boiling points during the production of titanium tetrachloride via the fluidized chlorination process, and excessive tin content in the product impairs the quality of downstream titanium sponge, this paper analyzes the limitations of existing tin removal technologies and proposes an integrated full-process tin content control technology featuring “fluidized chlorination—cyclone dust removal—mineral oil vanadium removal and primary distillation—light ends distillation tower for silicon and tin removal—heavy ends distillation tower for high-boiling substance removal”. This technology optimizes the structure of the light ends distillation tower to improve separation efficiency. Tin containing by-products and vanadium removal slurry are returned to the top of the chlorination furnace, reduces gaseous  $\text{SnCl}_4$  to solid  $\text{SnCl}_2$  by utilizing high-activity carbon in the high-temperature gradient field at the furnace top, and achieves efficient gas-solid separation through a cyclone dust collector. Industrial tests show that this technology can stably control the tin content in titanium tetrachloride below  $2 \mu\text{g/g}$ , and has the advantages of high deep removal efficiency, low cost, high process integration and environmental friendliness, thus providing a new technical solution for the refined and green production of titanium tetrachloride.

**Keywords:** fluidized chlorination; titanium tetrachloride; tin content; distillation; high-temperature reduction; cyclone dust collection

四氯化钛是生产海绵钛及氯化法钛白粉的核心中间原料, 其纯度直接影响最终产品的品级与使用性能。沸腾氯化法因原料适应性广、连续化生产程度高等优势, 成为当前四氯化钛工业化生产的主流工艺<sup>[1]</sup>。自然

界中金红石、高钛渣等富钛原料均伴生锡的氧化物杂质<sup>[2]</sup>, 在沸腾氯化炉高温环境下, 氧化锡与氯气反应生成四氯化锡( $\text{SnCl}_4$ ), 由于  $\text{SnCl}_4$  沸点( $114^\circ\text{C}$ )与四氯化钛( $\text{TiCl}_4$ )沸点( $136^\circ\text{C}$ )接近, 二者易形成共沸或近沸物系, 常规精馏手段难以实现高效分离。

微量锡杂质会进入后续海绵钛中, 对其品质产生

收稿日期: 2026-04-03

通信作者: 余代权(1974—), 男, 工程师。

不可逆的负面影响。实践表明,当海绵钛产品中锡含量超过 150  $\mu\text{g/g}$  时,将无法满 足航空航 天等高端 领域的应 用要求。 因此,开 发高效、 经济、可 靠的深度 除锡技术, 是提升四 氯化钛产 品品质、 保障海绵 钛产业链 安全升级 的核心课 题。

目前国内外四氯化钛除锡技术主要围绕物理分离、化学还原及吸附等方向展开,如特殊结构精馏塔深度分离、三价钛浆液化学还原、蒸馏塔改性耦合分子筛吸附等。这些技术虽在特定条件下具备除锡效果,但普遍存在流程孤立、与沸腾氯化主工艺耦合度低、能耗或成本高、低浓度锡脱除效率有限等问题。针对上述瓶颈,本研究摒弃传统“末端治理”思路,立足沸腾氯化全流程,提出源头控制与深度脱除相结合的集成化除锡新工艺,将除锡过程融入氯化、初馏、精馏各单元,在实现锡含量深度控制的同时降低综合生产成本,为四氯化钛行业绿色低碳高质量发展提供技术支撑。

## 1 现有四氯化钛除锡技术评析

当前公开的四氯化钛除锡技术各具特色,其核心原理、适用场景及优缺点存在显著差异。

### 1.1 精馏深度分离法

精馏深度分离法依托  $\text{SnCl}_4$  与  $\text{TiCl}_4$  挥发度的微小差异,设计长径比为(3~6):1 的专用精馏塔,在 114  $^\circ\text{C}$  左右的精准控温条件下,使  $\text{SnCl}_4$  优先从塔顶蒸出并冷凝回收,塔底获得低锡含量的  $\text{TiCl}_4$  产品。

该方法的优势在于工艺原理直观、设备通用性强,且可实现  $\text{SnCl}_4$  副产物回收,契合资源回收利用的生产理念<sup>[3]</sup>。但其技术局限性十分突出:一是对于锡含量小于 100  $\mu\text{g/g}$  的原料,锡的分离效率显著降低,能耗大幅攀升,工业化生产的经济性差;二是塔顶蒸出的  $\text{SnCl}_4$  中不可避免会夹带部分  $\text{TiCl}_4$ ,造成主产品损失,降低钛资源综合利用率。

### 1.2 三价钛浆液化学还原法

三价钛浆液化学还原法属于湿法化学除杂技术,其核心在于利用铝粉还原  $\text{TiCl}_4$  制备强还原性三价钛浆液,并以此浆液先脱除钒杂质,再通过调节浆液与物料配比,在 80~100  $^\circ\text{C}$  温和条件下将  $\text{SnCl}_4$  还原为金属锡或不溶性锡化物,从而实现锡杂质脱除<sup>[4]</sup>。

该工艺的优点在于反应条件温和,可同步脱除钒、锡两种关键杂质,且物料损耗相对较少。但其缺点同样显著:一是制备三价钛浆液需消耗昂贵的铝粉,且铝粉属于易燃易爆品,增加了生产安全管控难度;二是反应后体系易引入三氯化铝等新杂质,加重了后续精制工序负荷;三是原料的锡含量过高时,浆液消耗

量大幅增加,导致运行成本剧增,工业应用的经济可行性受限。

### 1.3 蒸馏塔改性耦合分子筛吸附法

蒸馏塔改性耦合分子筛吸附法为物理吸附与精馏相结合的复合除锡方案,在传统蒸馏塔中部加装铝丝网优化气液分布,通过控制塔顶温度为 136~155  $^\circ\text{C}$  并降低回流比,使含锡馏分在塔顶富集,塔顶气体通过沸石分子筛吸附床层,利用分子筛对  $\text{SnCl}_4$  的选择性吸附实现深度脱锡<sup>[5]</sup>。

该方法的优势在于设备改动幅度小、分子筛原料成本低、使用寿命长,且降低回流比有助于减少精馏过程能耗。其缺点主要体现在:一是铝丝网和分子筛的吸附容量有限,对原料中锡含量波动的适应性差,分离过程稳定性不足;二是分子筛仅对  $\text{SnCl}_4$  具有吸附作用,无法去除原料中的其他有机杂质;三是较高的塔顶温度易导致  $\text{TiCl}_4$  过度气化,增加分子筛吸附床层的处理负荷,降低吸附效率。

### 1.4 现有技术的共性不足

综合分析上述主流除锡技术,其核心共性不足体现为:① 均将除锡视为独立的精制单元操作,与沸腾氯化主工艺的前后工序关联薄弱,未实现工艺协同;② 或依赖高能耗的物理分离,或使用高成本的化学试剂,导致除锡综合成本较高;③ 未考虑对生产过程中产生的含锡废料循环利用,既造成资源浪费,又增加了危废处理成本;④ 难以实现锡杂质的 ppm 级深度脱除,无法在控制生产成本与提升产品品质之间取得理想平衡,难以满足高端海绵钛生产的原料要求。

## 2 沸腾氯化全流程集成化锡含量控制工艺

为解决现有除锡技术的瓶颈问题,本研究提出一种与沸腾氯化主工艺深度耦合的全流程集成化锡含量控制新工艺,总体技术路线为:沸腾氯化 $\rightarrow$ 旋风除尘 $\rightarrow$ 矿物油除钒初馏 $\rightarrow$ 脱轻精馏塔除硅锡 $\rightarrow$ 脱重精馏塔除高沸点杂质。该工艺的核心创新点为将锡的脱除任务分解、前置并贯穿于整个生产流程,通过“分级精馏富集分离”与“高温化学还原深度脱除”两级核心技术联动,从根本上解决  $\text{SnCl}_4$  与  $\text{TiCl}_4$  沸点接近的分离难题,最终实现  $\text{TiCl}_4$  中锡含量的深度控制。

### 2.1 工艺整体流程

以金红石或高钛渣为原料,在沸腾氯化炉中与氯气发生氯化反应,生成含尘粗  $\text{TiCl}_4$  气体。该粗  $\text{TiCl}_4$  气体首先进入旋风除尘器,脱除大部分固体颗粒物,以降低后续工序的设备磨损和杂质负荷,随后进入矿物油除钒釜及初馏塔。矿物油除钒机理为粗  $\text{TiCl}_4$  (钒杂质主要以  $\text{VOCl}_3$  形式存在)与矿物油(主要成分为长

链烷烃与芳烃)混合后,在一定温度下(一般为 130~145 °C)裂解为高度分散、高活性的细微碳粒。这些新形成的细微碳粒可选择性吸附或还原 VOCl<sub>3</sub>,主要反应式为 2VOCl<sub>3</sub>+C=2VCl<sub>3</sub>↓+CO<sub>2</sub>,使钒以固态形式沉淀<sup>[6]</sup>。在除钒釜中有效脱除钒杂质,并利用沸点差异实现高沸点组分的初步分离,完成初馏工序。釜底得到的泥浆含有高活性碳,可作为后续高温还原除锡过程中的还原剂,从而实现钒和锡的协同脱除。

初步脱除高沸点杂质后的 TiCl<sub>4</sub> 物料进入核心分离单元——脱轻精馏塔,实现硅、锡杂质的高效富集与初步脱除;经脱轻塔处理后的物料进入脱重精馏塔,进一步脱除氯化铁、氯化铝等高沸点杂质,最终在脱重精馏塔塔顶获得高纯度精 TiCl<sub>4</sub> 产品<sup>[7]</sup>。

本工艺的关键技术路径为含锡废料的闭路循环与高温还原:将脱轻精馏塔塔顶采出的富含 SiCl<sub>4</sub> 和 SnCl<sub>4</sub> 的高硅锡料与矿物油除钒过程中产生的除钒泥浆按特定质量比混合,通过定量输送泵返回氯化炉顶部;在氯化炉顶部的高温梯度场中,利用除钒泥浆中的高活性碳将气态 SnCl<sub>4</sub> 还原为固态 SnCl<sub>2</sub>,生成的固态 SnCl<sub>2</sub> 随气流进入旋风收尘器被高效捕获,完成锡杂质的深度脱除。该工艺既实现了含锡废料、除钒泥浆的资源化循环利用,又从源头实现了锡杂质的转化与深度脱除,提高了资源利用率与除锡效率。工艺流程如图 1 所示。

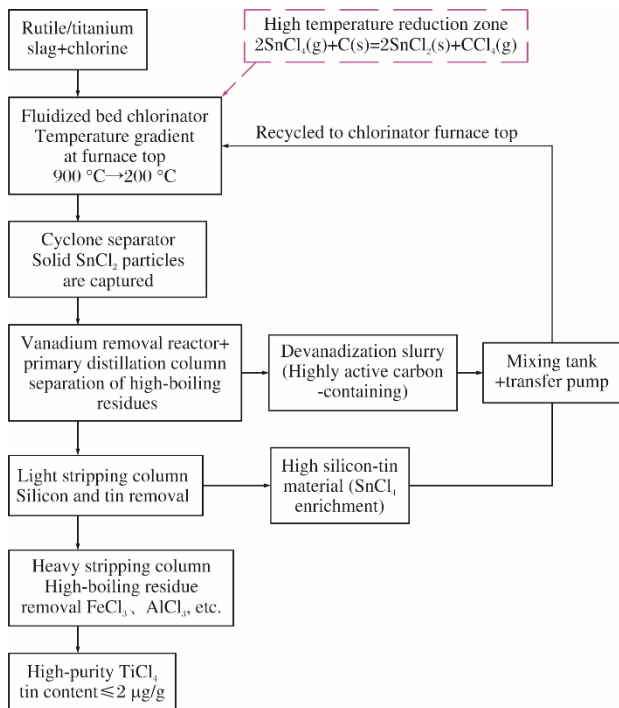


图 1 沸腾氯化全流程集成化锡含量控制工艺流程图

Fig.1 Flowchart of integrated tin content control technology for fluidized chlorination

## 2.2 脱轻精馏塔结构与操作优化

脱轻精馏塔是实现 SiCl<sub>4</sub>、SnCl<sub>4</sub> 与 TiCl<sub>4</sub> 分离的核心单元,其分离效率直接决定后续工序的处理负荷与最终产品纯度。本研究从塔体结构、塔内件及操作参数三个方面进行系统优化,大幅提升塔器的分离性能。图 2 为脱轻精馏塔的结构示意图。

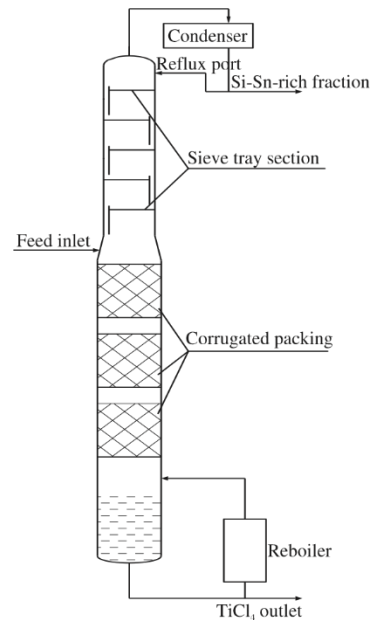


图 2 脱轻精馏塔结构示意图

Fig.2 Schematic structure of light ends distillation tower

### 2.2.1 塔体结构优化

借鉴现有精馏塔设计理念并进行创新优化,将塔体长径比从传统的(3~6):1 增大至(8~10):1。更大的长径比有效增加了塔内气液两相的接触时间与传质面积,有利于实现沸点接近物系的高效分离;同时可有效抑制塔内流体返混现象,减少 TiCl<sub>4</sub> 向塔顶的逸散损失,提升主产品的收率。

### 2.2.2 高效复合内件设计

脱轻精馏塔内采用“波纹填料+筛板”的复合内件结构,实现板式塔与填料塔的优势互补。塔上部设置筛板,主要用于初步的气液分离与大液滴破碎,优化塔内气液分布状态;塔下部装填高效波纹填料,利用其巨大的比表面积促进气液两相充分接触,提升传质分离效率。工业实践表明,该复合内件结构对硅、锡杂质的脱除效率较传统塔型提升 30%以上。

### 2.2.3 操作参数精确控制

结合物系分离特性,对脱轻精馏塔的关键操作参数进行精准调控:将塔顶温度控制在 110~130 °C,略低于 TiCl<sub>4</sub> 沸点,确保 SnCl<sub>4</sub> 充分挥发的同时,最大限度减少 TiCl<sub>4</sub> 的共沸损失;塔底温度维持在 138~140 °C,

保证  $\text{TiCl}_4$  以液态顺利流出, 避免塔底物料结焦; 回流比优化至 5~6, 相比传统的全回流或高回流比操作, 大幅降低了再沸器的热负荷, 实现精馏过程的节能运行。

### 2.3 含锡废料的返料循环工艺

传统生产工艺中, 脱轻精馏塔产生的高硅锡料和除钒釜产生的含钒泥浆均作为危险废物处理, 不仅造成钛、硅等资源浪费, 还会产生高昂的危废处置成本。新工艺将二者按特定质量比混合后, 返回氯化炉出口位置, 实现了废料的系统内资源化循环利用。

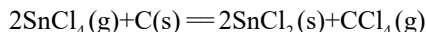
氯化炉出口烟气温度的高达约  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , 经喷淋  $\text{TiCl}_4$  急冷后, 在炉顶区域形成从  $900\text{ }^\circ\text{C}$  降至  $200\text{ }^\circ\text{C}$  的显著温度梯度场, 这一特殊的温度环境为后续  $\text{SnCl}_4$  的高温还原反应创造了绝佳的热力学条件, 使含锡废料的返料循环不仅实现了资源回收, 更成为深度除锡的关键环节, 实现了废料循环与工艺除杂的双重目标。

### 2.4 高温还原-旋风收尘深度脱锡机理

高温还原-旋风收尘是本工艺实现深度除锡的核心创新环节, 通过化学还原实现锡化物的相态转变, 从根本上解决了沸点相近物系的物理分离难题, 其核心包括还原反应机理与高效气固分离两部分。

#### 2.4.1 还原反应机理与热力学分析

随返料进入氯化炉炉顶的除钒泥浆中含有大量高活性碳颗粒, 在炉顶高温梯度场的作用下, 气态  $\text{SnCl}_4$  与高活性碳发生高温还原反应, 反应方程式为:



该反应将沸点低、易挥发的气态四价锡( $\text{SnCl}_4$ )转化为沸点高( $652\text{ }^\circ\text{C}$ )、在  $247\text{ }^\circ\text{C}$  以下即呈固态的二价锡( $\text{SnCl}_2$ ), 实现了锡化物从气相到固相的相态转变, 为后续的高效分离奠定基础。

在氯化炉炉顶的梯度温度下, 该反应前后气体分子数发生变化(反应前  $2\text{ mol}$  气体, 反应后  $1\text{ mol}$  气体)。根据勒夏特列原理, 增大压强有利于平衡向气体体积减小的方向(即正反应方向)移动, 从而可进一步提高  $\text{SnCl}_4$  的转化率; 降低压强则有利于逆反应。本工艺中氯化炉顶操作压力为微正压, 约为  $60\sim 90\text{ kPa}$ 。由于在  $200\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$  区间内反应的标准吉布斯自由能变  $\Delta G^\circ$  为负值且平衡常数  $K > 10^3$ , 常压下反应即可进行完全, 因此压强的影响不显著, 无需增设加压设备。在较高压力条件下, 气态  $\text{SnCl}_4$  能在更高温度下保持较高密度, 这有利于其在高温区与高活性碳颗粒充分接触并发生反应; 同时, 在较高压力气流中, 反应生成的固态  $\text{SnCl}_2$  更易聚结长大, 为后续旋风收尘器的气固分离提供了更有利的颗粒粒径分布条件。

在氯化炉顶温度区间( $200\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ )内, 上述反应的

吉布斯自由能变  $\Delta G^\circ$  为负值, 反应可自发进行。以  $600\text{ }^\circ\text{C}$  为例,  $\Delta G^\circ \approx -45\text{ kJ/mol}$ , 平衡常数  $K > 10^3$ , 表明还原反应可进行完全。碳的高比表面积( $>200\text{ m}^2/\text{g}$ )及炉顶湍流气固接触进一步强化了反应动力学。反应生成的  $\text{CCl}_4$  在高温下与系统中的氧继续反应生成  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{Cl}_2$  等气体, 随尾气进入后续碱洗系统被吸收处理, 未对大气环境造成额外负担。

#### 2.4.2 高效气固分离

还原反应生成的固态  $\text{SnCl}_2$  颗粒随气流进入高效旋风收尘器, 通过精准控制收尘器入口风速, 利用强离心力作用, 将密度较大的  $\text{SnCl}_2$  固体颗粒从气态  $\text{TiCl}_4$  等组分中彻底分离。该旋风收尘器对  $1\text{ }\mu\text{m}$  以上固体颗粒的分离效率超过  $98\%$ , 可实现固态  $\text{SnCl}_2$  的高效捕获与脱除, 从而完成锡杂质的深度脱除。

图 3 为氯化炉顶部高温还原-旋风收尘工艺流程示意图。高硅锡料与除钒泥浆进入氯化炉顶部的还原反应区, 在高速气流与高温碳颗粒作用下完成  $\text{SnCl}_4 \rightarrow \text{SnCl}_2$  的还原。随后, 混合气固两相流直接进入下游的高效旋风收尘器, 利用离心力实现固态  $\text{SnCl}_2$  与气态  $\text{TiCl}_4$  的分离。

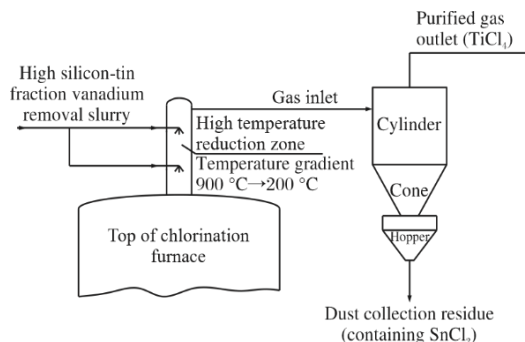


图 3 高温还原-旋风收尘工艺流程示意图

Fig.3 Schematic diagram of high-temperature reduction-cyclone dust collector

### 2.5 脱重精馏与产品净化

经脱轻精馏塔分级分离后的  $\text{TiCl}_4$  物料, 其锡含量已降至极低水平, 随后进入脱重精馏塔进行最终精制。脱重精馏塔的核心作用是脱除  $\text{TiCl}_4$  中的高沸点杂质, 如氯化铁、氯化铝、高沸点钛化物等。图 4 为脱重精馏塔结构示意图。

脱重精馏塔采用常规精馏工艺, 通过精准控制塔顶、塔底温度及回流比, 实现高沸点杂质与  $\text{TiCl}_4$  的有效分离。塔底富集的高沸点组分返回氯化炉, 实现资源循环利用; 塔顶采出的物料为高纯度精  $\text{TiCl}_4$  产品, 锡含量稳定控制在  $2\text{ }\mu\text{g/g}$  以下, 满足高端海绵钛生产对原料纯度的要求。

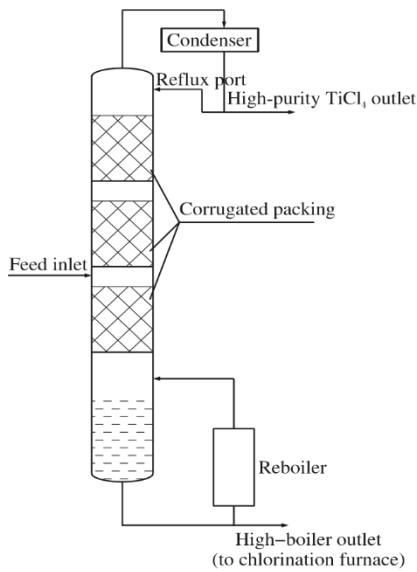


图4 脱重精馏塔结构示意图

Fig.4 Schematic structure of heavy ends distillation tower

### 3 工业应用效果与讨论

为全面评估全流程集成化除锡工艺的工业应用效果，基于6 t/h  $\text{TiCl}_4$  工业装置开展现场测试。在为期72 h的连续测试中，装置运行稳定，各项工艺参数保持平稳。

#### 3.1 锡含量控制效果

各工序锡含量分布与脱除率见表1。工业试验运行数据表明，采用全流程集成化除锡新工艺后，锡的总脱除率为98.5%，最终精 $\text{TiCl}_4$ 产品中的锡含量可稳定控制在1.0~1.8  $\mu\text{g/g}$  区间内，远低于传统除锡工艺（锡含量 $>50 \mu\text{g/g}$ ），显著优于现有除锡技术。该指标完全满足航空航天、高端装备制造等领域对海绵钛原料苛刻的纯度要求。

#### 3.2 与其他工艺对比分析

不同工艺路线的锡含量控制效果与成本见表2。

表1 各工序锡含量分布与脱除率(典型工况)

Table 1 Tin content distribution and removal rate of each process (typical working condition)

Process	Tin content/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Tin removal rate/%	Remarks
Crude $\text{TiCl}_4$ at chlorination furnace outlet	85.6	—	Raw material is high-titanium slag, tin content 0.012%
After cyclone dust removal	52.3	38.9	Part of solid tin is entrained and removed
Primary distillation after mineral oil vanadium removal	48.9	6.5	Mainly remove vanadium, slight loss of tin
Tower top of light ends distillation (tin-containing fraction)	432.5	—	Tin enrichment ratio is about 8.8 times
Tower bottom of light ends distillation (to heavy ends tower)	1.6	96.7	Significant primary separation effect
Tower top of heavy ends distillation (product)	1.2	25	Final refining

表2 不同工艺锡含量控制效果对比

Table 2 Comparison of tin content control effects of different processes

Process Route	Product tin content/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Relative production cost (Benchmark=100)	Hazardous discharge
Conventional distillation method	50–80	100	Yes
Trivalent titanium reduction method	15–25	125	Yes
Molecular sieve adsorption method	10–20	115	Yes
This process	1.0–1.8	88	No

本工艺生产成本较常规精馏法降低10%~15%，主要得益于：① 脱轻塔回流比低，蒸汽消耗减少15%以上；② 无需外购还原剂；③ 无需危废处理。

#### 3.3 讨论

(1) 近沸点物分离新原理：通过高温还原诱导相变，将难分离的气相 $\text{SnCl}_4$ 转化为易分离的固相 $\text{SnCl}_2$ ，从

原理上突破了近沸点物系分离瓶颈。

(2) 全流程耦合价值：将除锡工序从末端精制前移至氯化、初馏、精馏各单元，实现分级脱除、循环利用、源头控制，大幅提升系统效率与经济性。

(3) 绿色低碳特征：能耗降低、危废减量、无外加试剂，契合国家“双碳”目标与钛工业绿色高质量

发展方向,具备大规模工业化推广潜力。

(4) 多杂质协同脱除:本工艺可同步优化硅、钒、铁、铝等杂质的脱除效果,全面提升  $\text{TiCl}_4$  产品纯度,对支撑高端钛材产业链升级具有重要意义。

## 4 结 论

(1) 提出一种沸腾氯化全流程集成化锡深度控制工艺,通过精馏强化分离与高温还原-旋风收尘耦合,从相态转变层面解决  $\text{SnCl}_4$  与  $\text{TiCl}_4$  沸点相近难分离的问题。

(2) 工业试验表明,  $\text{TiCl}_4$  产品锡含量稳定控制在  $<2 \mu\text{g/g}$ ,总脱除率达 98.5%,满足高端钛材对原料纯度的要求。

(3) 该工艺实现了废料闭路循环,生产成本降低 10%~15%,无危废外排,兼具高效、经济、绿色等优势。

(4) 该工艺为  $\text{TiCl}_4$  精细化、绿色化、高端化生产提供了原创性技术方案,对提升我国钛产业核心竞争力

具有重要工程价值。

## 参考文献 References

- [1] 邓国珠. 钛冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010: 147-174.
- [2] 罗霖, 瞿昕薇, 赵以容. 海绵钛中杂质锡的来源浅析[J]. 世界有色金属, 2015(5): 54-55.
- [3] 洛阳双瑞万基钛业有限公司. 一种降低四氯化钛中锡含量的深度分离方法: CN201410556027.9[P]. 2015-02-04.
- [4] 甘肃德通国钛金属有限公司, 云南国钛金属股份有限公司. 一种去除粗制四氯化钛中杂质锡的方法: CN201811325189.6[P]. 2019-01-25.
- [5] 仙桃市中星电子材料有限公司. 一种降低四氯化钛锡含量的方法: CN202011618427. X[P]. 2021-05-07.
- [6] 陈爱祥, 杜军生, 张敏, 等. 控制四氯化钛中碳含量的有机物除钒技术研究[J]. 钛工业进展, 2025, 42(2): 34-39.
- [7] 王进良, 令狐昌鸿, 周卫. 三塔式生产解决矿物油除钒精制四氯化钛色度不稳定的研究[J]. 轻金属, 2001(10): 42-44.

## 研究简报

### 增材制造低合金钛的强韧化机制研究

传统商用钛合金(如 Ti-6Al-4V)需添加大量合金元素以保障强度,成本高昂且加工难度大;工业纯钛、Ti-Al、Ti-Cu 等低合金钛虽成本低廉、易加工,但常规凝固过程中易生成粗大的非共格脆性第二相,致使强度与塑性难以协同提升。激光粉末床熔融(LPBF)等增材制造技术具备超高冷却速率( $10^5\sim 10^7 \text{K/s}$ )与非平衡凝固特性,为精准调控低合金钛微观组织提供了全新路径。然而,如何借此实现低合金钛优异的强塑性匹配,仍是当前亟待解决的关键问题之一。

本研究采用 LPBF 技术制备 Ti-1.5Cu、Ti-3Cu、Ti-5Cu 和 Ti-7Cu 四种二元钛铜合金,并同步采用电弧熔炼技术制备钛铜合金作为对照组。通过梯度调控铜元素含量,系统探究合金微观组织演化规律与力学性能响应机制。借助 X 射线衍射(XRD)、电子背散射衍射(EBSD)、扫描透射电子显微镜(STEM)、原子探针断层扫描(APT)等表征技术解析合金的微观结构特征,结合室温单轴拉伸、压缩试验与分子动力学(MD)模拟,阐明纳米析出相对位错运动的调控作用及其强韧化调控机理。

研究表明,LPBF 制备的钛铜合金形成独特多级微观结构,由微米级晶粒、亚微米级细化板条与弥散分布的纳米析出相构成。Ti-3Cu 合金内部生成亚微米级  $\alpha'$  马氏体板条,板条边界及内部弥散析出共格、可剪切的  $\eta'$  富铜纳米析出相,该相呈六方结构,与  $\alpha'$  基体完全共格。这种  $\eta'$  相在常规工艺如电弧熔炼或激光定向能量沉积中因冷却速率不足而无法形成,是增材制造极端冷却条件下的特有产物。Ti-3Cu 合金抗拉强度达 940 MPa,延伸率达 22%,实现了强塑性匹配。Ti-5Cu 合金形成共格  $\eta'$  相与非共格  $\eta(\text{Ti}_2\text{Cu})$  平衡相双纳米析出结构,其中  $\eta$  相富集于板条边界, $\eta'$  相弥散分布于板条内部。Ti-5Cu 合金抗拉强度提升至 1340 MPa,延伸率维持在 12%,综合性能优于多数商用钛合金。Ti-7Cu 合金抗拉强度提升至 1580 MPa,但延伸率降至 3%,强塑性匹配失衡。微观力学机制分析显示: $\eta'$  相作为可剪切共格相,可阻碍位错运动、促进位错增殖与多滑移系激活,强化的同时保留塑性; $\eta$  相作为非共格硬相,对位错产生强钉扎作用,二者协同实现超高强度。MD 模拟定量证实  $\eta'$  相的强韧化效应,估算其在理想条件下可使合金屈服强度提升约 540 MPa。

该研究首次在增材制造低合金钛中实现了共格  $\eta'$  相与非共格  $\eta$  相双纳米析出相的协同调控,突破了低合金钛强度与塑性难以兼顾的技术瓶颈。此外,铜元素的引入赋予合金优异的抗菌性能,可抑制细菌黏附与生物膜形成,尤其适用于对抗菌性要求较高的可植入医疗器械领域。该微观组织调控策略还可推广至 Ti-Fe、Ti-Cr 等低合金钛体系,后续可基于该设计策略,进一步优化合金成分、LPBF 工艺参数及后续热处理制度,持续提升合金综合性能,推动增材制造专用高性能低合金钛的系统化开发与规模化工业应用。

罗莹、雷征摘自《Materials Today》2026, 96