

VAR 法制备大规格低氧纯钛锭关键技术探讨

张金宝, 钱忠强, 王 炳, 化 涛, 曹 瑞, 肖自江

(新疆湘润新材料科技有限公司, 新疆 哈密 839000)

摘 要: 低氧纯钛锭是制备高性能钛合金的基础, 将纯钛锭氧含量降至极低水平可显著提升材料的断裂韧性和塑性, 在高端领域具有不可替代的战略价值。为此, 分析了四氯化钛制备、海绵钛生产及纯钛锭熔炼全过程中氧杂质的来源, 探讨了相应的控制方法。通过杂质来源分析与控制方法验证, 阐明了生产过程中氧杂质的可控性, 形成了稳定可靠的低氧纯钛锭成套制备技术。本研究对于提升四氯化钛、海绵钛及纯钛锭生产工艺水平具有一定的借鉴意义, 可为相关领域的技术人员提供参考。

关键词: 低氧纯钛锭; 四氯化钛; 海绵钛; 熔炼

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1009-9964(2026)05-035-06

Discussion on Key Technologies for Preparing Large-Size Low-Oxygen Pure Titanium Ingots via VAR Process

Zhang Jinbao, Qian Zhongqiang, Wang Bing, Hua Tao, Cao Rui, Xiao Zijiang

(Xinjiang Xiangrun New Material Technology Co., Ltd., Hami 839000, China)

Abstract: Low-oxygen pure titanium ingots are the foundation for the production of high-performance titanium alloys. Reducing the oxygen content in pure titanium ingots to extremely low levels can significantly enhance the fracture toughness and plasticity of titanium alloys, having irreplaceable strategic value in high-end application fields. This paper analyzes the sources of oxygen impurities during titanium tetrachloride synthesis, titanium sponge production and pure titanium ingot melting, and explores the control strategies. Through analysis of impurity origins and validation of control measures, this study demonstrates that oxygen impurities are controllable during production, establishing a comprehensive and reliable set of techniques for manufacturing low-oxygen pure titanium ingots. This research not only advances the technological levels of titanium tetrachloride, titanium sponge, and pure titanium ingot preparation, but also provides valuable insights for technicians in related fields.

Keywords: low-oxygen pure titanium ingot; titanium tetrachloride; titanium sponge; melting

低氧纯钛锭被应用于航空航天发动机关键部件制造、增材制造原料及人体关节材料等, 同时可作为超高纯钛的优质原料, 是高端工业的“粮食”, 也是航空航天、半导体等行业不可或缺的基础材料^[1-4]。然而, 氧元素过量会严重劣化纯钛的韧性与加工性能, 尤其在制备质量大于 10 t 的大规格纯钛锭时, 氧含量波动对其性能影响更为显著。因此, 研究大规格低氧纯钛锭的制备具有重要意义, 不仅可提升材料本身的性能, 更有助于推动我国从“钛生产大国”迈向“钛工业强国”。

收稿日期: 2026-07-10

基金项目: 哈密市产业人才储备工程项目(XR/KY-XD-24021)

通信作者: 张金宝(1984—), 男, 高级工程师。

1 低氧纯钛锭研究现状与发展趋势

1.1 低氧纯钛锭的概念与标准

目前, 工业纯钛锭的主流牌号有 TA0、TA1 和 TA2, 其杂质含量要求见表 1。

根据 GB/T 3620.1—2016 标准要求, 工业纯钛锭氧含量最高不超过 0.15%, 此类纯钛锭主要用于化工等领域的一般结构件, 对韧性、塑性等要求不高; 而用于航空航天、深海等领域特殊用途的工业纯钛锭, 对其氧含量有着更严格的要求, 详见表 2。由表 2 可知, 工业纯钛的应用等级越高, 对其氧含量的要求也越高。

表 1 工业纯钛牌号及其杂质含量要求(w%)

Table 1 Commercially pure titanium grades and impurity content requirements

Grade	Fe	C	N	H	O
TA0	≤0.15	≤0.10	≤0.03	≤0.015	≤0.15
TA1	≤0.25	≤0.10	≤0.03	≤0.015	≤0.20
TA2	≤0.30	≤0.10	≤0.05	≤0.015	≤0.25

表 2 不同等级工业纯钛的氧含量要求及其主要应用领域

Table 2 Oxygen content requirements of different grades of commercially pure titanium and their main application fields

Grade classification	Oxygen content/%	Main application fields
General-purpose CP titanium	0.15–0.30	General structural components for chemical engineering, marine and aviation applications
Special-purpose CP titanium	≤0.06	Key components for aerospace, national defense and military industries, as well as biomedical applications
Electronic-grade high-purity titanium	≤0.02	Semiconductor sputtering target
Ultra-high purity titanium	≤0.01	Integrated circuit chips; aerospace alloys with damage tolerance properties

1.2 纯钛锭氧来源

纯钛锭的氧含量会影响后续钛材产品的韧性、塑性及疲劳性能等。从原料端追溯，纯钛锭中氧的来源主要有两方面：一是海绵钛中的氧杂质，二是熔炼过程中密封不严导致的增氧。

1.3 低氧纯钛锭发展现状与趋势

早期阶段，各企业生产低氧纯钛锭均注重熔炼环节，通过提升熔炼真空度及多次重熔降低氧含量，纯钛锭规格多为 3~10 t；后期发展中，各企业开始关注原料质量，着手研制低氧海绵钛，从源头控制氧含量，同时为满足市场对更大规格钛锭的需求，纯钛锭规格由早期的 3~10 t 提升至 10~20 t。当前，国内外低氧纯钛锭制备技术正经历从传统工艺向高效、低成本新方法的转变。目前制备低氧纯钛锭的工艺主要有多次真空自耗电弧炉熔炼(VAR)、电子束冷床炉熔炼(EBCHM)和熔盐电解法。其中，真空自耗电弧炉熔炼为主流工艺，所制备的纯钛锭氧含量通常在 0.05%左右；熔盐电解法虽可将氧含量降至 0.01%，但产能小、成本高。

本研究主要聚焦于纯钛锭生产全流程氧元素控制，将氧元素控制贯穿于四氯化钛制备→海绵钛生产→纯钛锭熔炼的整个生产流程。通过原料深度净化^[5]和生产工艺参数优化得到低氧海绵钛，再经两次真空自耗电弧炉熔炼制备低氧纯钛锭，将其氧含量控制在 0.030%以下，显著优于特殊用途工业纯钛的指标要求。

2 四氯化钛生产过程控氧

2.1 四氯化钛在钛产业链中的关键地位

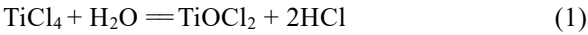
四氯化钛是钛矿加工与高端钛材制备的核心中间体，其生产水平直接决定了钛产业的成本结构和技术水平。四氯化钛制备是钛矿高值化的首个环节，其产品主要用于生产海绵钛及钛白粉。作为海绵钛的原料，四氯化钛中的氧杂质会在海绵钛中呈 4 倍富集^[3]，直接影响海绵钛品质，也会影响最终钛材产品的质量，关系到其是否能够满足航空航天等高端领域的需求。

2.2 四氯化钛生产过程控氧

2.2.1 含氧杂质来源分析

四氯化钛中含氧杂质主要有 VOCl₃、TiOCl₂、有机物及 CO₂ 等。其中，CO₂ 含量很低，且其沸点与四氯化钛相差较大，易于分离；VOCl₃ 在四氯化钛精制除钒过程中会被有机物还原去除，含量<10 mg·kg⁻¹，由此引入的氧含量<0.92 mg·kg⁻¹，其对四氯化钛总氧含量影响较小。因此，影响四氯化钛中氧含量的杂质主要为 TiOCl₂ 及有机物^[4]。

TiOCl₂ 为不稳定化合物，具有吸湿性，无固定沸点，是四氯化钛生产过程中的中间产物，来源主要有两方面。一方面，四氯化钛与水发生水解反应生成 TiOCl₂，反应方程式如下：

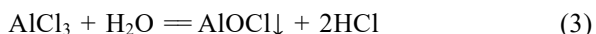


TiOCl₂ 吸湿性较强，若水分充足，会进一步发生如下反应：



无论发生何种反应,均会将氧带入四氯化钛中,增加海绵钛的氧含量。

另一方面,富钛原料中会带入一定量的 Al_2O_3 ,在氯化炉中经氯化反应生成 AlCl_3 ,与四氯化钛气体一起经过冷凝系统进入粗四氯化钛中。若 AlCl_3 含量过高,会增加四氯化钛精制过程的负荷,因此需要在粗四氯化钛阶段进行除 AlCl_3 操作。 AlCl_3 活性较强,低温下即可与水发生反应生成 AlOCl 沉淀。利用这一特性,可向粗四氯化钛中加入一定量的水以降低 AlCl_3 含量,反应方程式如下:



在粗四氯化钛除 AlCl_3 的过程中,若加水量过多,四氯化钛会水解生成 TiOCl_2 。因此,必须精确控制加水量,使 AlCl_3 优先水解,避免四氯化钛水解。

TiOCl_2 在四氯化钛中的溶解度随温度升高而增大,其溶解度曲线如图 1 所示^[3]。由图 1 可知,0℃时四氯化钛中 TiOCl_2 的溶解度为 0.26 g/100 g,而精四氯化钛中 TiOCl_2 检测结果约为 0.0050 g/100 g。由于实际含量远低于该温度下的溶解度,生产过程中产生的 TiOCl_2 可全部溶解于精四氯化钛中。

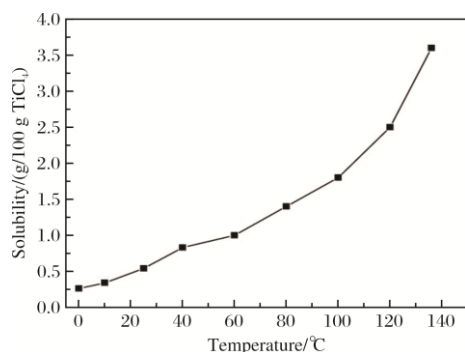


图 1 不同温度下 TiOCl_2 在四氯化钛中的溶解度

Fig.1 Solubility of TiOCl_2 in titanium tetrachloride at various temperatures

目前,工业上应用的粗四氯化钛除钒工艺主要有有机物除钒和铝粉除钒两种。对于有机物除钒工艺,粗四氯化钛中的含氧杂质主要来源于所添加的有机除钒试剂。这些有机物在高温下逐渐芳构化或裂解,生

成高活性的碳微珠等碳化物质,并与 VOCl_3 发生还原反应,反应方程式如下:



有机物除钒后,四氯化钛中会残留一些有机杂质,如 CCl_4 、 CCl_3COCl 、 COCl_2 、 CH_2ClCOCl 等含氯化合物。这些物质沸点低且易溶于四氯化钛,需在后续精制阶段加以去除,以避免产品中氧含量超标。

2.2.2 TiOCl_2 控制方法

通过上述杂质来源分析可知, TiOCl_2 主要由四氯化钛水解产生,因此控制其生成的主要措施是控制生产过程中水分的含量^[4]。

(1) 将石油焦与高钛渣充分干燥后再使用,并将其储存在干燥环境中,防止原料中的水分在氯化反应时生成 TiOCl_2 进入系统。

(2) 在粗四氯化钛预水解去除 AlCl_3 过程中,精准控制加水量使 AlCl_3 水解而抑制四氯化钛水解,既能减少后续精制系统的负荷,也可有效降低 TiOCl_2 的生成量。

(3) 精四氯化钛储存时使用高纯氩气保护。若氩气中水分过高,会发生式(1)反应生成 TiOCl_2 ;同时,氩气中的氧气会直接溶于四氯化钛,20℃时溶解度达到 0.0131%。因此,需使用纯度 99.999%以上的高纯氩气,以避免水分和氧气进入四氯化钛。

粗四氯化钛有机物除钒工艺所产生的含氧有机杂质,可通过优化精制工艺降低其含量。

(1) 在精制过程中,精馏塔参数对四氯化钛中含氧有机杂质的分离效果具有重要影响,应通过优化工艺将塔内气速控制在合理范围:气速过低易导致传质不良,过高则引发雾沫夹带。

(2) 四氯化钛中的有机物杂质大多数为易挥发组分,通过增加回流比可提升杂质的分离效果,即增加精馏塔提馏段的循环量。

2.3 控制方法实施前后四氯化钛氧含量变化

上述氧杂质控制方法明确了生产工艺的关键控制点。通过工艺优化,四氯化钛中氧含量显著降低, TiOCl_2 含量下降了 $34.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,有机物氧杂质含量下降了约 $38 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,总氧含量下降了 $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,见表 3。

表 3 控制方法实施前后四氯化钛氧含量检测结果

Table 3 Oxygen content test results of TiCl_4 before and after implementation of the control method

	TiOCl_2 /($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Oily carbon (C-H-O) /($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	CCl_3COCl /($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Total oxygen content in TiCl_4 /($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
Before implementation	65.1	42.3	8.6	110
After implementation	30.5	12.3	0.56	60
One-month continuous oxygen content testing	32.5	14.3	0.77	62

经过为期一个月的批次稳定性验证,四氯化钛氧含量实现稳定控制,纯度得到提升,可为高端海绵钛生产提供优质原料。

3 海绵钛生产过程控氧

3.1 还原蒸馏过程控氧

还原蒸馏阶段的氧含量控制是决定海绵钛等级及其高端应用潜力的关键^[6]。氧是海绵钛中难去除的杂质,溶于钛后几乎无法脱除。因此,除了在原料端实施有效除氧措施外,生产过程中仍需严格控制氧含量,以保证稳定产出低氧海绵钛。

还原蒸馏过程中要确保整套系统具有极高的密封性,防止空气进入系统内。还原阶段采用密闭式排放 MgCl_2 的方式,减少因其吸水导致氧进入海绵钛生产系统。 MgCl_2 与空气接触会吸水并将水分带入镁电解槽,不仅影响电解槽使用寿命,其携带的水分还会与镁反应生成 MgO 。部分细微的 MgO 颗粒会随液镁进入还原反应器,在高温环境下与 TiCl_4 发生副反应,生成 TiO_2 混入海绵钛中,反应方程式如下:



该反应在 1273 K 时吉布斯自由能变($\Delta G^\ominus$)约为

$-80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,表明反应可自发进行。因此,在还原阶段采用密闭式排放氯化镁,对于镁-氯循环系统的氧含量控制具有重要意义。

3.2 Cl 含量对铸锭氧含量的影响

根据钛冶金及熔炼原理分析,海绵钛中的 Cl 元素不会直接导致铸锭氧含量增加,但会造成间接影响。海绵钛中残余 MgCl_2 较多时,因其强吸湿性,会导致原料在运输、备料及电极压制焊接过程中吸附空气中的水分,从而将氧带入系统^[7]。在铸锭熔炼过程中,若挥发分较多,会影响熔炼真空度;大量挥发分的释放会严重干扰和延迟熔炼脱气过程,使气体杂质(包括氧)不能及时有效地排出,进而与钛结合造成铸锭氧含量升高。为验证上述分析,针对氯含量不同、平均氧含量分别为 0.025%、0.030%和 0.035%的海绵钛原料,开展了多组熔炼试验,结果见表 4。从表 4 可以看出,在原料氧含量一致的条件下,海绵钛氯含量越高,熔炼后铸锭氧含量越高;在所有批次中,初始氧含量越低的海绵钛,其铸锭氧含量增幅越显著,最大增加量达 0.004%。因此,在海绵钛生产过程中,优化蒸馏工艺并保证充分的蒸馏时间,是降低海绵钛原料 Cl 含量、控制钛锭熔炼增氧量的关键措施之一。

表 4 海绵钛氯含量对铸锭氧含量的影响
Table 4 Effect of chlorine content in titanium sponge on oxygen content of ingot

Cl content/%	Oxygen content of titanium sponge					
	0.025%		0.030%		0.035%	
	Ingot head/%	Ingot bottom/%	Ingot head/%	Ingot bottom/%	Ingot head/%	Ingot bottom/%
0.035	0.030	0.030	0.037	0.036	0.042	0.041
0.050	0.031	0.030	0.037	0.035	0.042	0.042
0.065	0.033	0.032	0.038	0.038	0.043	0.042
0.080	0.034	0.034	0.039	0.038	0.043	0.043

4 铸锭熔炼过程控氧

4.1 漏气率对氧含量的影响

在真空自耗电弧熔炼钛锭过程中,漏气率是决定炉内气相氧分压进而精准控制钛锭氧含量的关键工艺参数,其调控作用遵循真空物理规律与高温冶金热力学基本原理。根据真空系统动态平衡关系,在真空泵抽速恒定的条件下,炉内工作压强与漏气率呈正相关,漏气率升高将直接导致炉内总压强上升。结合道尔顿分压定律,进入炉腔的空气会使体系中 O_2 、 H_2O 的气相分压同步升高。

$$P_{\text{总}} = P_{\text{O}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{N}_2} + P_{\text{残气}} + P_{\text{金属蒸气}} \quad (6)$$

钛元素与氧具有极强的热力学亲和势,高温熔融

钛与气相氧的氧化反应吉布斯自由能为负值,反应具有自发性和不可逆性。炉内氧分压越高,氧在钛液中的溶解驱动力越强,氧原子通过气-液界面向钛熔体扩散并形成固溶氧的速率越快,最终表现为纯钛整体氧含量显著上升。相较于熔炼结束后高温出炉引发的表面氧化增氧,漏气导致的增氧为贯穿铸锭截面的均匀固溶增氧,无法通过后续机加工去除,对产品的危害更为显著。此外,熔炼建池期熔池活性更高,气-液反应界面对氧更敏感,该阶段漏气率波动对氧含量的影响程度远大于稳定熔炼期。

表 5 为不同漏气率下纯钛锭中的氧含量。根据表 5 数据,纯钛锭中氧含量会随漏气率增大而升高。因此,将漏气率严格控制在合理区间、维持炉内低氧分压环

境,是抑制钛液高温吸氧、实现纯钛锭氧含量达标的
关键工艺手段。

表5 不同漏气率下纯钛锭的氧含量

Table 5 Oxygen content of pure titanium ingots at various leak rates

Leak rate /(Pa·min ⁻¹)	Vacuum condition	Average oxygen content/%
≤0.8	Good	0.030
0.8–1.3	Qualified	0.031
>1.3	Slight air leakage	0.032

4.2 铸锭熔炼过程控氧

一次熔炼的核心任务是“净化”,排出绝大部分气体和挥发分,并将松散的海绵钛熔凝成锭。随着钛铸

锭规格增大,热传递路径变长,总热容量增加,冷却时间相应延长。因此,若熔炼结束后冷却时间不足,纯钛锭表面温度过高,会造成表面氧化^[7]。

为研究出炉温度对钛铸锭表面氧化层厚度的影响,从出炉温度分别为 400 °C 和 150 °C 的纯钛锭侧面与端面截取试样,测量其氧化层厚度,结果如图 2 和图 3 所示。从图 2、图 3 可以看出,铸锭冷却后表面富氧层厚度随温度变化存在显著差异。铸锭侧面表层多孔疏松,吸收了大量空气,其内层致密区富氧层厚度与出炉温度无线性关系;铸锭端面为光滑致密层,富氧层厚度随出炉温度升高而增加。实际熔炼时,为保障成材率,一次锭往往不进行剥皮处理而直接进行二次熔炼,此时表面氧化层中的氧全部进入熔体,导致成品铸锭氧含量升高。

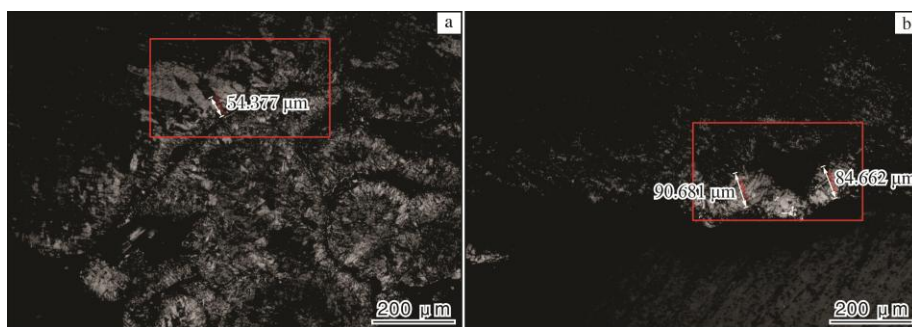


图2 不同出炉温度纯钛锭侧面径向富氧层照片

Fig.2 Photographs of lateral radial oxygen-enriched layer of pure titanium ingots at different tapping temperatures:
(a) 400 °C; (b) 150 °C

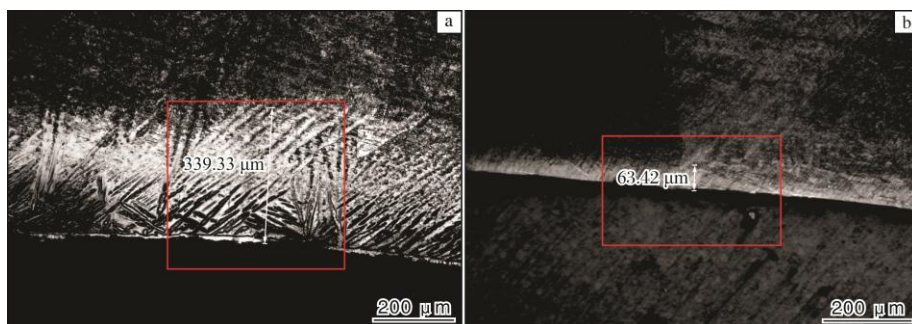


图3 不同出炉温度纯钛锭顶部端面轴向富氧层照片

Fig. 3 Photographs of axial oxygen-enriched layer on the top face of pure titanium ingots at different tapping temperatures:
(a) 400 °C; (b) 150 °C

因此,在纯钛锭熔炼生产时除了严格控制漏气率,还要注意电极焊接及熔炼结束后的生产细节控制,以减少电极吸氧量及一次锭表面氧化。

4.3 大规格低氧纯钛锭制备

通过全流程控氧,共进行了 5 批次纯钛锭熔炼验证,单锭质量达到 12 t,全流程控氧方法实施前后纯

钛锭氧含量对比结果见表 6。从表 6 可以看出,通过从产业链前端到最终纯钛锭熔炼的全流程氧含量控制^[8],大规格纯钛锭氧含量降至 0.030% 以下,较常规工艺制备的纯钛锭氧含量明显下降。大规格低氧纯钛锭制备技术的工业化应用实现了从“工业纯钛”到“低氧高纯净钛”的突破,是精准调控材料最终性能及保障工

表 6 方法实施前后纯钛锭氧含量对比(w/%)

Table 6 Oxygen content of pure titanium ingots before and after implementation of the control method

No.	Before implementation		No.	After implementation	
	Ingot head	Ingot bottom		Ingot head	Ingot bottom
1 [#]	0.033	0.034	6 [#]	0.027	0.028
2 [#]	0.031	0.033	7 [#]	0.027	0.027
3 [#]	0.034	0.034	8 [#]	0.026	0.027
4 [#]	0.033	0.035	9 [#]	0.025	0.026
5 [#]	0.033	0.034	10 [#]	0.025	0.026
Average	0.033	0.034	Average	0.026	0.026

艺可行性的关键之一。

5 结 论

(1) 通过严格管控原料干燥度、减少 AlCl₃ 除杂时的水分带入以及对四氯化钛储罐通入高纯氩气等措施, 可使四氯化钛中 TiOCl₂ 含量降低 34.6 mg·kg⁻¹。

(2) 通过控制精馏塔内气速、增加精馏塔提馏段循环量等措施, 可使四氯化钛中有机物氧杂质含量约降低 38 mg·kg⁻¹。

(3) 在海绵钛生产工序中采用密闭式氯化镁排放, 可有效阻隔空气随液镁进入海绵钛反应体系; 优化后的蒸馏工艺能够降低海绵钛氯含量, 减弱纯钛熔炼过程中的间接增氧效应。

(4) 熔炼系统漏气率过高会显著增加纯钛锭氧含量。同时, 一次锭熔炼结束出炉时温度越高, 纯钛端面富氧层越厚, 含氧量越高。通过海绵钛生产及纯钛熔炼全流程工艺优化和系统控氧措施的实施, 可稳定制备单重达 12 t、氧含量低于 0.030%的大规格低氧纯钛锭。

参考文献 References

[1] Wang B Y, Luo Y M, Liu R, et al. Effect of oxygen content on dynamic deformation behavior of pure titanium[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2024, 53(6): 1517-1522.

[2] Liu J W, Li X W, Fang W B. Abnormal grain growth induced by stress during annealing of industrial pure titanium TA1[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2024, 53(3): 625-631.

[3] 李大成, 周大利, 刘恒, 等. 镁热法海绵钛生产[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009.

[4] 王丽娟, 代应杰, 李汉, 等. 温度和水分对四氯化钛中氧含量的影响[J]. 中国金属通报, 2021(7): 100-101.

[5] 黄森虹, 李良. 精馏法分离四氯化钛中有机杂质的模拟[J]. 钢铁钒钛, 2021, 42(3): 53-57.

[6] 王嵩. 联合法生产海绵钛过程中氧含量的控制研究[J]. 钛工业进展, 2014, 31(5): 36-40.

[7] 徐海龙, 付宝全, 杜建超, 等. 影响大规格纯钛锭氧含量的因素探讨[J]. 热加工工艺, 2011, 40(14): 54-56.

[8] 宋光林. 精四氯化钛中主要杂质的分析及其工艺控制研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2015.

行业动态

“钢-钛共线短流程制备高品质系列钛板带成套技术及应用”项目获
2026 年冶金科学技术奖特等奖

按照《中国钢铁工业协会、中国金属学会冶金科学技术奖奖励条例》及其《实施细则》规定, 经严格评审, 冶金科学技术奖奖励委员会决定对 154 个项目授予 2026 年中国钢铁工业协会、中国金属学会冶金科学技术奖。其中, 由宝武特种冶金有限公司、新疆湘润新材料科技有限公司、洛阳船舶材料研究所(中国船舶集团有限公司第七二五研究所)、宝山钢铁股份有限公司、上海交通大学、云南钛业股份有限公司、洛阳双瑞精铸钛业有限公司、宝钢德盛不锈钢有限公司、宁波宝新不锈钢有限公司、山西太钢不锈钢股份有限公司等 10 家单位联合攻关的“钢-钛共线短流程制备高品质系列钛板带成套技术及应用”项目, 被授予冶金科学技术奖特等奖。

本届共设特等奖 2 项, 一等奖 32 项, 二等奖 43 项, 三等奖 77 项。

来源: 中国金属学会官网