

浅析海绵钛异常外观形成机制及其预防措施

张子阳, 李煜, 刘正红, 吴旭东, 许乐韦, 张盘龙

(洛阳双瑞万基钛业有限公司, 河南 洛阳 471800)

摘要: 在海绵钛生产中, 异常外观将直接影响产品质量。烧结、异常颜色、夹灰、异物和坨体歪斜是常见的异常现象, 通过对这些异常外观进行多角度分析, 指出其形成原因, 包括烧结现象与反应温度的关系, 钛坨表面异常颜色的产生机制, 夹灰现象与反应器负压进气的关系, 异物对成品质量的影响以及坨体歪斜的形成原因。最后, 提出相应的解决措施, 如建立稳定生产工艺、不断改进设备工装、建立完善质量管理体系等。通过上述措施, 可以有效减少海绵钛生产过程中的异常问题, 提高海绵钛质量和产量的稳定性。

关键词: 钛坨; 异常外观; 氮化钛; 质量控制

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1009-9964(2024)05-027-06

Analysis on Formation Mechanism of Abnormal Appearance of Titanium Sponge and Its Preventive Measures

Zhang Ziyang, Li Yu, Liu Zhenghong, Wu Xudong, Xu Lewei, Zhang Panlong

(Luoyang Sunrui Wanji Titanium Industry Co., Ltd., Luoyang 471800, China)

Abstract: In the production of titanium sponge, abnormal appearance can directly affect product quality. Sintering, abnormal color, ash powder, foreign body and titanium sponge lump skew are common abnormal phenomena. Through the multi-angle analysis of these abnormal appearance, the causes of formation are pointed out, including the relationship between sintering phenomenon and reaction temperature, the mechanism of abnormal color on titanium sponge lump surface, the relationship between ash powder phenomenon and negative pressure intake in the reactor, the influence of foreign body on the quality of the finished product and the formation reasons of titanium sponge lump skew. Finally, the corresponding solutions are proposed, such as the establishment of a stable production process, continuous improvement of equipment tools and the establishment of a perfect quality management system. Through these measures can effectively reduce the abnormal problems during the production process of titanium sponge, improve the quality and production stability of titanium sponge.

Keywords: titanium sponge lump; abnormal appearance; titanium nitride; quality control

钛及钛合金以其独特的物理化学性质广泛应用于航空航天、医疗、能源等多个领域^[1-4]。规模化的金属钛生产方式为克劳尔法(镁热还原法)^[5-7], 即在真空容器内, 利用金属镁还原四氯化钛生成海绵钛及副产物氯化镁。海绵钛能否被应用于航天、航空、航海等高端领域, 取决于其化学成分、疏松度以及异物夹杂情况^[8-9]。从海绵钛的外观可以直接判断该炉次生产过程中是否出现异常情况, 存在异常外观的海绵钛将无法应用于高端领域。

针对海绵钛生产过程中出现的烧结、颜色异常等现象, 可以从元素组成、微观形貌等多角度分析原因。首先, 根据 GB/T 4698.13—2017 对异常海绵钛的化学成分进行测定, 同时借助扫描电子显微镜等对海绵钛的微观结构进行深入研究, 分析海绵钛异常外观的形成原因并提出解决措施, 以期提高海绵钛产品质量和产量的稳定性。

1 异常外观及原因分析

1.1 烧结现象

钛坨表面烧结是一种常见的异常外观, 出现此

收稿日期: 2024-02-13

通信作者: 张子阳(1997—), 男, 助理工程师。

现象的直接原因是还原过程中反应器内整体或局部温度过高。如图 1 所示，当钛坨表面出现明显异于正常灰色海绵钛的、具有亮银色金属光泽的块状物（图 1a、1b）或珠状物（图 1c、1d）时，即说明该炉海绵钛在还原过程中温度出现了异常。

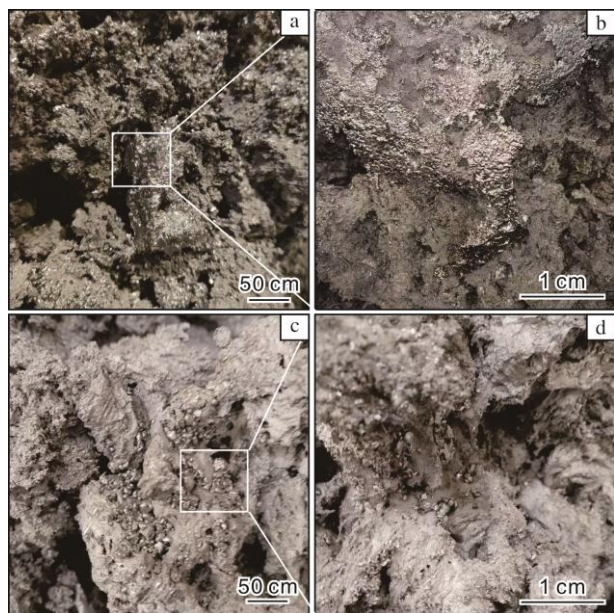
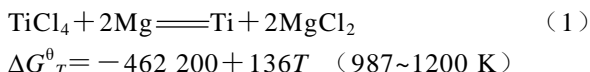


图 1 钛坨表面的烧结形貌

Fig.1 Sintering morphologies of titanium sponge lump surface: (a, b) blocks; (c, d) beads

影响反应炉内温度的因素很多，包括加料速度、加料方式、反应液位条件、散热系统等。

四氯化钛和镁的反应属于自催化反应，反应式如式（1）所示。镁热还原过程中会释放大量热能，过快的加料速度和不合理的加料方式会导致炉内产生过多的反应热，散热系统无法及时排出多余的热量，造成区域温度过高，生成的固态金属钛在高温下呈烧结结晶聚集体。同样，反应液位过高时，还原反应带会偏离散热系统的散热区域，导致炉内温度过高。除此之外，还原反应的空间缩小，液态四氯化钛来不及汽化就进入液镁中，从而发生液-液反应。由于液-液反应没有汽-液反应分布广，散热也较慢，也会导致出现烧结现象。



借助 JSM-7800F 型场发射扫描电子显微镜（FESEM，配有 X 射线能谱仪）对图 1b 中烧结区域进行微观分析，结果见图 2。从图 2 可以观察到，烧结区域存在疏松多孔和致密烧结 2 种不同形貌，其中 A 区域附近的海绵钛仍保持疏松多孔结构，B

区域附近的海绵钛呈现烧结成团的现象，且存在较大的孔洞，表明疏松多孔的海绵钛在高温下由固相转变为液相，并团聚在一起。借助能谱分析，图 2 中 A 区域 N 元素的质量分数为 12.4%，Ti 元素的质量分数为 87.6%，N 元素可能来自于未清理干净的反应器器壁；B 区域 Fe 元素的质量分数为 41.1%，Ti 元素的质量分数为 58.9%，Fe 元素的存在可能是由于反应器中的 Fe 元素在高温下向生成的海绵钛内部扩散，从而形成 Fe-Ti 合金。无论是 N 元素含量偏高还是 Fe-Ti 合金的形成，都与温度异常有关，出现该类问题的海绵钛不能作为正常海绵钛进行销售。

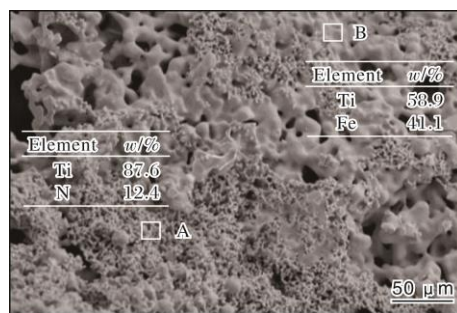


图 2 烧结海绵钛的 SEM 照片

Fig.2 SEM image of sintered titanium sponge

在海绵钛的实际生产中，为了控制反应速率和温度，通常需要精确控制反应条件，包括镁和四氯化钛的比例、四氯化钛的流量、反应器内的温度和压力等参数。此外，科学设计冷却系统和反应容器也可以更安全地处理这一强放热反应。

1.2 异常颜色

当钛坨出现异常颜色时，可以根据颜色来判断该炉产品在还原-蒸馏过程中出现的问题。除了上文提及的由烧结引起的亮银色外，常见的异常颜色还有红蓝紫色、黑色、黄色。

红蓝紫色经常一起出现，如图 3 所示。在还原或蒸馏过程中，如果反应器内进入大量空气，导致金属钛燃烧，则会产生各种颜色。利用机械设备从图 3 中异常颜色区域取样，采用 ONH 836 氧氮氢分析仪测定 O、N 元素含量。结果表明，红蓝紫异色区域 O 元素含量明显偏高，表明钛与氧气在高温下发生了氧化反应，如式（2）所示。据相关研究，加热温度较低时，钛表面的氧化膜近乎透明，温度升高后，氧化钛薄膜会慢慢增厚，并对光线产生干涉，当钛在空气中加热 1 h 后，纯钛表面氧化层的颜色按加热温度由低到高依次为淡黄色、黄色、普鲁士蓝、蓝色、紫色、红灰色、灰色^[10]。

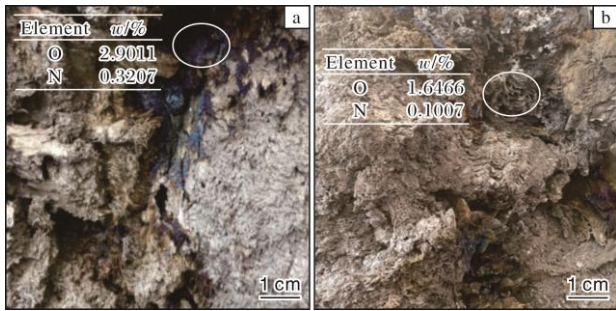


图 3 钛坨表面的红蓝紫色形貌

Fig.3 Morphologies of red, blue and purple color on the surface of titanium sponge lump



$$\Delta G_T^0 = -943\,490 + 179.08T \quad (298 \sim 1940\text{ K})$$

除此之外，钛坨中还可能出现黑色夹杂物，如图 4a 所示。借助机械设备将位于钛坨中的黑色块状物（图 4b）剥离出来，利用扫描电镜观察其微观形貌（图 4c），可以看出其与正常海绵钛存在明显差异。能谱分析结果表明，黑色夹杂物含有较高的 Fe、O、C、Cl、Ti 元素，说明该夹杂物属于复杂的化合物集合体。

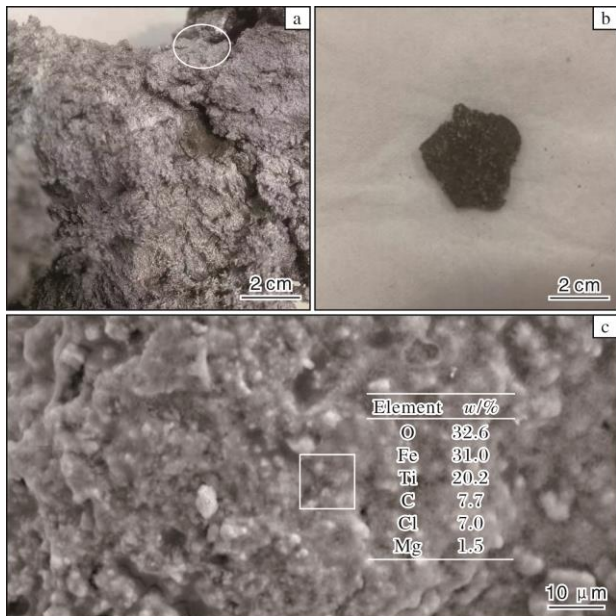
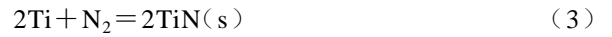


图 4 钛坨中的黑色夹杂物形貌

Fig.4 Morphologies of black inclusion in titanium sponge lump: (a, b) macro morphologies; (c) SEM image

钛坨发黄也是一种较为常见的异常现象，包括淡黄色（图 5a）与黄色（图 5b）两类。其中，淡黄色是因为局部 N 元素含量偏高，而黄色或深黄色则

是由于金属钛与 N₂ 发生反应生成氮化钛，如式（3）所示。



$$\Delta G_T^0 = -671\,500 + 187.9T \quad (298 \sim 1940\text{ K})$$

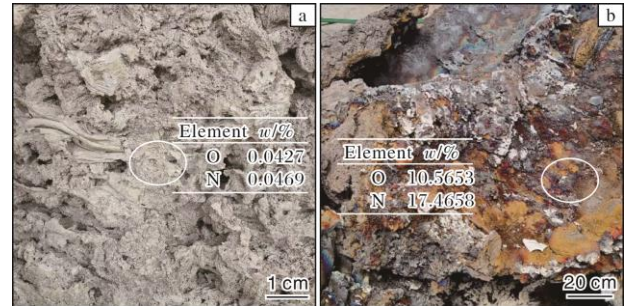


图 5 钛坨表面的黄色形貌

Fig.5 Morphologies of yellow color on the surface of titanium sponge lump: (a) faint yellow; (b) yellow

从图 5b 中取样，采用扫描电子显微镜进行微观形貌观察和能谱分析，结果见图 6。图 6 中 A 区域 N 元素含量为 1.6%，B 区域 N 元素含量为 0.5%；由于取样部位靠近反应器器壁，A、B 区域 Fe 元素含量均较高。不同的是 A 区域海绵钛颗粒较大，呈现立体多孔状结构，B 区域颗粒偏小，为不规则球状。结合该炉产品在生产过程中反应温度偏高，可以推测 B 区域大量的小颗粒团聚烧结在一起形成了 A 区域的立体多孔状颗粒。结合文献[11]可以判定，取样区域除含有 Fe-Ti 外，还含有一定量的 TiN。

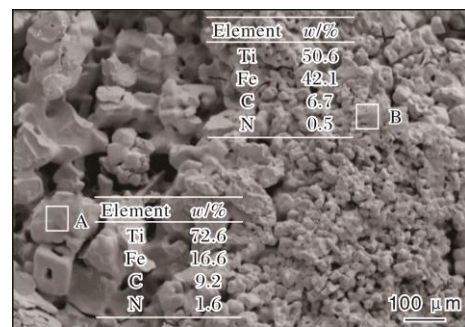


图 6 钛坨表面黄色区域的 SEM 照片

Fig.6 SEM image of yellow color zone on the surface of titanium sponge lump

TiN 密度低，一旦夹杂在海绵钛中，铸锭熔炼时会形成低密度夹杂。TiN 密度与基体钛相近，而熔点却远远高于基体钛，在铸锭熔炼过程中难以被熔化，因而极易在合金材料中形成“脆点”，成为零

部件的裂纹源。TiN 经切割破碎后与正常海绵钛产品形貌相似，一旦混入产品中，后续人工挑选与色选机挑选阶段很难识别剔除。因此，凡是生产过程中出现负压进气现象的海绵钛产品，均不能用于航空等高端领域。

任何异常颜色的出现都表明海绵钛生产过程中存在问题，需要仔细调查分析，以确定引起这些变化的具体原因。严格的质量控制和工艺监测对于确保海绵钛的一致性和高质量非常重要。

1.3 夹灰

夹灰是一种比较罕见的异常现象，一般以灰色粉末形态出现在钛坨心部或顶部。图 7 所示为钛坨心部存在的严重夹灰形貌，在切割过程中出现了大量的灰粉。

采用 CS744 碳硫分析仪对钛坨顶部、中上部和心部的灰粉进行元素分析，结果见表 1。从表 1 可

以发现，O、N 元素含量明显偏高，尤其是心部的夹灰样品，O 元素含量为 0A 级海绵钛的 28 倍，N 元素含量为 0A 级海绵钛的 2125 倍，表明夹灰现象与大量进气有关。

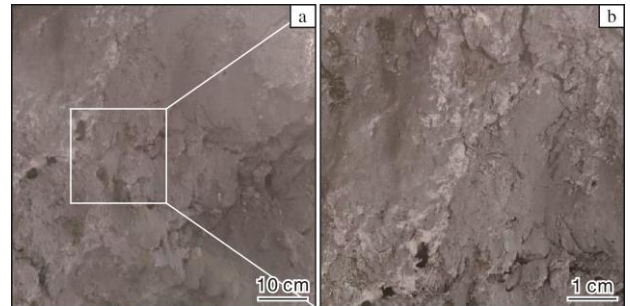


图 7 钛坨心部的夹灰形貌

Fig.7 Morphologies of ash powder in the center of titanium sponge lump

表 1 钛坨夹灰样品的元素测定结果 (w/%)

Table 1 Element determination results of ash powder sample in titanium sponge lump

Position	O	N	H	C	S
Top	0.6019	0.7073	0.0385	0.0217	0.0011
Middle upper part	0.1330	0.6980	0.0040	0.0086	0.0013
Center	1.4072	21.256	0.0188	0.0071	0.0070

借助 X 射线衍射仪对钛坨夹灰进行物相分析，结果见图 8。从图 8 可知，灰色粉末为氮化钛，进一步证明夹灰现象的出现与还原过程中的进气有关。

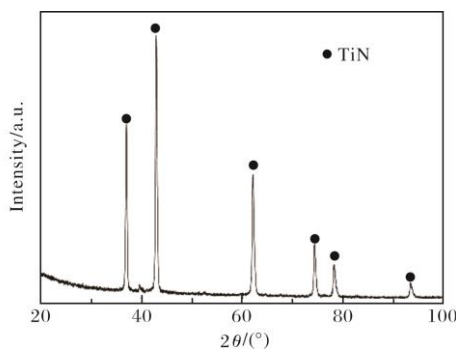


图 8 钛坨夹灰的 XRD 谱图

Fig.8 XRD spectrum of ash powder in titanium sponge lump

1.4 异物

高端应用领域对海绵钛的异物防控有着严格的要求。海绵钛生产过程中可能出现的异物种类很多，常见的有杂质金属物和非金属物、未蒸馏干净的氯化镁和镁等，如图 9 所示。大部分的异物可以在后

续的清扫、破碎、筛分等环节挑出，部分异物（如密封垫碎块）会在切割破碎阶段被粉碎，进入到最终产品内，严重影响成品质量。

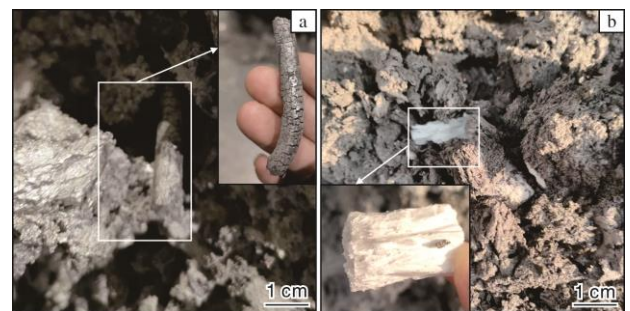


图 9 钛坨中异物形貌

Fig.9 Morphologies of foreign bodies in titanium sponge lump: (a) steel bar; (b) magnesium chloride block

异物的出现除了增加后续的挑拣工作量外，对海绵钛的质量也有着严重的影响。钢筋会提高该炉产品局部 Fe 元素甚至整体 Fe 元素的含量；残留的氯化镁则会导致该炉产品的 Cl 元素含量超标；密封

垫碎片的出现则预示着生产过程中反应器的密封性出现问题，会影响该炉产品的 O、N 元素含量。

海绵钛生产涉及多个工艺环节，从原料准备到最终产品的应用都需要严格把控质量，以确保最终产品的质量和性能符合要求。

1.5 坨体歪斜

海绵钛在还原以及蒸馏阶段会因为自重等因素产生压缩，正常的钛坨应该具备周身匀称、顶部平整、整体较为疏松的特点。当还原过程中加料出现异常情况时，例如多管加料中部分加料管出现长时间堵塞，就会导致钛坨整体出现歪斜（图10a）或局部歪斜（图10b）。除此之外，当反应器内底部的筛板放置歪斜时，同样也会导致坨体歪斜。

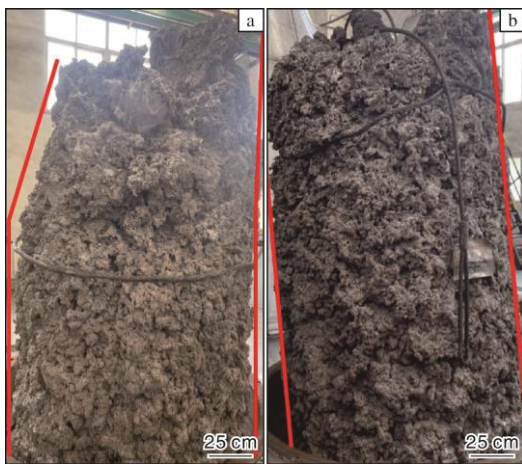


图 10 钛坨歪斜实例照片

Fig.10 Photos of examples for skewed titanium sponge lump:
(a) overall skew; (b) local skew

桶装密度是评判海绵钛品级的重要指标之一。坨体歪斜不仅严重影响海绵钛坨底部歪斜部分的桶装密度，还会造成钛坨取料率（1 级品以上海绵钛）下降。

2 解决措施

针对上述海绵钛生产过程中出现的异常外观以及形成原因分析，提出相应的预防及改善措施，总结如下：

(1) 控制还原-蒸馏温度。钛坨表面烧结以及坨身表面残留氯化镁等，都是由还原-蒸馏过程中温度异常所导致的。反应炉作为一个密闭容器，温度测量存在无法避免的误差，需要通过间接手段控制炉内温度。

针对还原阶段，通过控制四氯化钛的加入速度

以及反应区域的高度，配合强制通风的散热系统，将反应器内的反应生成热量与反应器外的温度散失热量控制在动态平衡阶段，以保证温度场的稳定。蒸馏阶段的热量来自反应炉加热系统，温度的稳定控制不仅需要保证加热元件稳定工作，同时还需要配合真实有效的温度测量手段。

(2) 防止空气进入反应器内。大部分钛坨的产品异常与生产过程中的负压进气有关，如何防止进气需要从 2 方面着手，即保持反应器密封性与维持惰性氛围。

反应器上存在加料、测压、充氩等管道系统，这些系统的密封性取决于法兰和密封垫的配合情况，需要根据密封位置来选择合适的密封垫，如耐高温、耐腐蚀、可重复利用等。

还原-蒸馏过程中不可避免地存在打开反应器的操作，此时就需要利用惰性气体来维持反应器内的惰性氛围，通常选择氩气作为气氛控制介质，根据打开孔的大小和打开时间制定合适的氩气流量。

(3) 防止异物掉入反应器内。为了防止异物掉入，需要做好相应的工装设备，例如采用一体成型的钢钎，减少焊接部位，定期检查更换；更换石墨垫时要做好管口的临时堵塞等。

(4) 坨体歪斜的主要原因为筛板不平整以及多管加料料速不均衡。筛板结构的优化以及定期报废制度的建立与严格执行能够有效保证钛坨底部的平整；采用多管加料的加料方式时，必须实时监控多管料速，使其保持均衡，避免加料管出现堵塞问题。

3 结 语

(1) 海绵钛坨异常外观的预防是确保最终产品质量和性能的关键。通过严格的工艺控制、有效的防范措施和定期的质量管控，可以降低异常钛坨出现的概率，提高海绵钛质量、产量的稳定性。

(2) 除了建立完善的质量管理体系，定期对海绵钛的生产过程和装备工装进行检测，确保及时发现并解决潜在问题之外，还需要持续进行技术改进和创新，探索新的海绵钛制备方法和工艺，以提高生产效率和产品质量。

参考文献 References

- [1] 朱知寿. 我国航空用钛合金技术研究现状及发展[J]. 航空材料学报, 2014, 34(4): 44-50.
- [2] Zhao Y Q, Wu C, Wang H. Advance in relationship between tensile strength and toughness for 1200 MPa high strength and high toughness Ti-alloy with damage

- tolerance[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2022, 51(12): 4389-4397.
- [3] 王向东, 郝斌, 逯福生, 等. 钛的基本性质、应用及我国钛工业概况[J]. 钛工业进展, 2004, 21(1): 6-10.
- [4] 安仲生, 陈岩, 赵巍. 2022 年中国钛工业发展报告[J]. 钛工业进展, 2023, 40(2): 40-48.
- [5] Kotaro N, Takahiro I, Nobuo N, et al. Titanium sponge production method by Kroll process at OTC[J]. Materials Transactions, 2017, 58(3): 319-321.
- [6] Wang W, Wu F, Yu Q, et al. Interfacial liquid-vapor phase change and entropy generation in pool boiling experiment for titanium tetrachloride[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2018, 133: 1571-1578.
- [7] Wang W H, Wu F Z, Jin H X. Enhancement and performance evaluation for heat transfer of air cooling zone for reduction system of sponge titanium[J]. Heat and Mass Transfer, 2017, 53(2): 465-473.
- [8] 蔡建明, 马济民, 黄旭, 等. 高温钛合金中杂质元素 Fe 的扩散行为及其对蠕变抗力的损害作用[J]. 材料工程, 2009(8): 84-88.
- [9] Taninouchi Y-K, Nose K, Okabe T, et al. Dissolution behavior of iron and steel materials in liquid magnesium[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2018, 49(6): 3432-3443.
- [10] 张源, 张爱荔, 李惠娟. TC4 钛合金的表面氧化及其对疲劳性能的影响[J]. 钛工业进展, 2010, 27(1): 25-27.
- [11] Lin L, Starostin S A, Wang Q, et al. An atmospheric pressure microplasma process for continuous synthesis of titanium nitride nanopartticles[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 321: 447-457.

行业动态

首届中国—独联体钛工业发展论坛在西安成功举办

2024 年 10 月 16—17 日, 由西北有色金属研究院与宝钛集团有限公司主办的首届中国—独联体钛工业发展论坛在陕西省西安市召开。此次论坛是由中国有色金属工业协会钛锆铪分会和独联体国际钛协会共同倡议发起的国际钛产业交流活动, 每 2 年举办一次, 分别在中国和俄罗斯召开。本届论坛旨在讨论国际钛合金领域应用基础研究、工艺技术、产业应用的发展现状和趋势, 促进国际钛合金领域的技术交流。

中国工程院院士周廉、丁文江、宫声凯、张平祥, 中国科学院院士孙军、陈光, 中国有色金属工业协会副会长兼秘书长段德炳, 独联体国际钛协会会长 Andrey Alexandrov 以及西安市、宝鸡市政府领导等出席了论坛开幕式。开幕式由中国有色金属工业协会钛锆铪分会会长雷让岐主持。

段德炳先生在开幕式致辞中指出, 中国和独联体作为全球最重要的两大钛聚集区, 其钛工业都保持了良好的发展态势, 并就双方进一步合作提出了 3 点看法: (1) 加强人文沟通, 促进优势互补, 协力打造钛产业命运共同体; (2) 强化共商共建共享, 促进模式创新, 推动钛产业合作提质升级; (3) 深化社会组织合作, 发挥协会商会作用, 搭建高水平互动平台。Andrey Alexandrov 先生在致辞中对本次论坛给予了高度评价, 希望今后能够进一步加强协会成员企业与中国企业的深度合作。张平祥院士表示, 西北有色金属研究院作为承办方之一倍感荣幸, 希望与会代表能够充分利用这个平台, 积极分享经验、探讨问题、拓展合作、深化友谊、形成长效机制, 共同为钛工业的发展贡献智慧和力量, 注入新的活力。

为了更好地促进中独双方就钛工业的发展及技术进步开展交流, 大会特别邀请了独联体国际钛协会会长 Andrey Alexandrov、中国有色金属工业协会钛锆铪分会副会长兼秘书长安仲生分别作了题为《独联体钛市场的发展》和《中国钛工业现状与发展》的报告, 让中独双方代表就各方钛工业的总体发展状况有了较为全面的宏观认识。接下来, 西北有色金属研究院副总工程师刘向宏、VSMPO-AVISMA 公司首席执行官 Dmitry Trifonov 先生、宝钛集团有限公司副院长刘继雄等立足企业现状, 结合行业发展, 分别作了题为《西北有色金属研究院钛合金研究与产业化进展》《VSMPO-AVISMA 公司简要概述》《宝钛集团钛合金材料科研生产进展》等精彩的大会报告。

本次论坛为期 2 天, 共设置 8 个分会场, 100 余篇分会报告, 来自中独双方的学者、专家围绕钛及钛合金冶炼技术、钛及钛合金加工技术、钛合金成分—组织—性能、钛金属间化合物与钛基复合材料、钛合金特种成形技术、钛合金功能化与表面改性、钛合金计算与模拟仿真、钛合金特种装备及新领域应用等展开了热烈的讨论。

(本刊记者何蕾)