

纯钛 EB 坯中夹杂物的电解试验研究

李 阳¹, 刘 睿², 白于良¹, 桂天浩¹, 孙彦辉²

(1. 攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司, 四川 攀枝花 617000; 2. 北京科技大学钢铁共性技术协同创新中心, 北京 100083)

摘 要:采用电子束冷床炉(EBCHM)熔炼的 TA2 轧制酸洗卷常出现表面起皮缺陷。针对这一现象, 研究通过电解法得到了 TA2 铸锭中的夹杂物, 采用 SEM-EDS 研究了夹杂物的三维形貌、种类及尺寸分布并分析其来源。基于 C 语言建立了钛氧化物夹杂的溶解模型, 分析了其去除机理和影响因素。结果表明, TA2 铸锭中的夹杂物以钛氧化物为主, 占比 86.84%, 以及少量的 Al_2O_3 、复合夹杂和高密度夹杂, 夹杂尺寸大多分布在 80 ~ 300 μm ; 钛氧化物在溶解的过程中表层会发生相变, 生成 Ti_3O_5 相薄层, 在 1 720 $^{\circ}C$ 下, 直径 500 μm 的 TiO_2 完全溶解需要 466.67 s。铸锭内夹杂物的含量与轧制表面质量呈反比, 提升熔体温度和降低熔炼速率有利于提升铸锭纯净度和轧制表面的质量。

关键词:TA2 纯钛; 夹杂物; 表面起皮缺陷; 热轧卷; 电解萃取

中图分类号:TF823, TG146.2 文献标志码:A

文章编号:1004-7638(2026)02-0107-09

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2026.02.013

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听
语
音
聊
科
研
与
作
者
互
动

Experimental study of inclusions in CP-Ti EB ingot by electrolytic extraction

LI Yang¹, LIU Rui², BAI Yuliang¹, GUI Tianhao¹, SUN Yanhui²

(1. Pangang Group Research Institute Co. Ltd., Panzhihua 617000, Sichuan, China; 2. Collaborative Innovation Center of Steel Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The TA2 rolled and pickled coils produced by electron beam cold hearth melting (EBCHM) often exhibits surface peeling defects. To address this issue, this study extracted inclusions from TA2 ingots via electrolytic extraction and investigated their three-dimensional morphology, type, and size distribution using SEM-EDS, while their origins were also analyzed. A dissolution model for titanium oxides inclusion was developed using C code, and the removal mechanism and influencing factors were analyzed. Titanium oxides accounts for 86.84% of the inclusions in the ingots, followed by smaller quantities of Al_2O_3 , composite inclusions, and high-density inclusions. The inclusion sizes predominantly range from 80 μm to 300 μm . During dissolution, the surface layer of titanium oxides undergoes phase transformation, forming a thin Ti_3O_5 layer. At 1 720 $^{\circ}C$, complete dissolution of a 500 μm TiO_2 particle requires 466.67 s. The content of inclusions in the ingot is inversely proportional to the rolling surface quality. Increasing the melting temperature and reducing the melting rate are beneficial to improving the purity of the ingot and the rolling surface quality.

Key words: TA2 pure titanium; inclusions; surface peeling defects; hot-rolled coils; electrolytic extraction

收稿日期:2025-11-18; 修回日期:2025-12-16; 接受日期:2025-12-17

作者简介:李阳, 1990 年出生, 男, 河南新乡人, 博士, 工程师, 主要从事钛及钛合金熔铸方向研究工作, E-mail: leeyang0325@163.com。

0 引言

钛及其合金具有优异的比强度、韧性和耐蚀性,被广泛应用在航空航天、海洋、石油化工等领域^[1-6]。其中钛及钛合金的加工材中板带材的应用最为广泛,约占钛材总消耗量的50%^[7]。TA2因其综合力学性能适中成为工业上最常使用的纯钛牌号,但是在现场的熔炼和轧制过程中,TA2板带材的表面会出现一定程度的起皮、划伤、辊印等质量缺陷,产生一定比例的次品与废品,严重影响钛板带材的应用^[8-11]。随着各领域对钛材的需求日益增加,钛板带材的表面质量问题也逐渐引起了更多的关注。

纯钛板卷的表面缺陷作为常见的质量问题,引起了众多学者的研究。张俊祺等^[12]对退火态的冷轧纯钛板表面的缺陷进行了研究,发现缺陷位置的硬度要高于平均硬度,并且在缺陷处发现了不同类型的夹杂物,其种类主要由Fe-Ti-O、Mg-Al-Si-O-Ti及TiC颗粒组成;LEE等人^[13]研究了冷轧板中随氧含量变化的边缘裂纹和微观结构变化,结果表明,钛板中的氧含量越高,冷轧后的边缘裂纹越多,且晶粒越粗大。不难发现钛材板带材表面的缺陷不仅影响组织结构,而且对材料力学性能造成了一定的影响,而这多与内部夹杂物有很大关系^[14-15]。在实际的纯钛锭熔炼过程中,难免会有未溶解完全的夹杂物影响轧材的表面质量^[16]。CEN等^[17]分析了VAR和EB中夹杂物的形成过程,并明确了不同类型夹杂物的去除机理;BELLOT等^[18]对液态钛合金中硬 α 夹杂物的溶解行为进行了试验和理论研究,发现硬 α 夹杂的溶解过程总是由氮通过 β 相外层向外扩散到熔池中来控制的。GHAZAL等^[19]研究了高密度夹杂物(钨和钼)在CP-Ti、Ti64和Ti17熔体中的传质驱动溶解,结果证明夹杂物的溶解高度依赖于液态金属的搅拌和温度。上述研究聚焦对纯钛锭中夹杂物的定性分析,但目前的相关研究缺

乏定量分析。

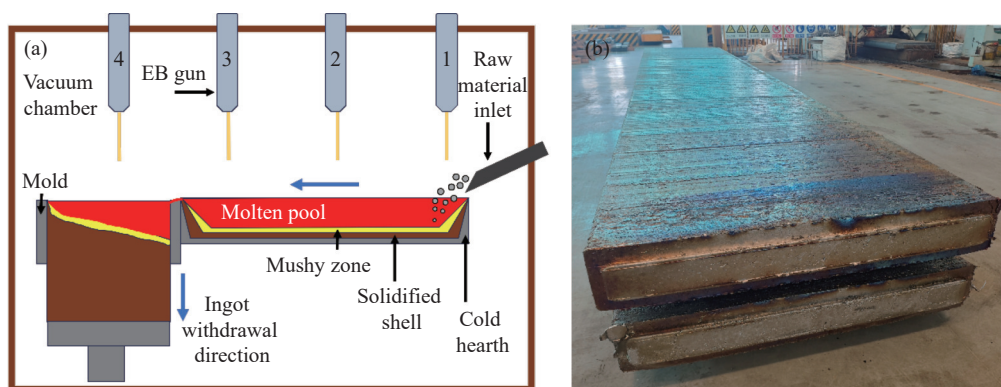
电解法萃取大颗粒夹杂物作为一种常见的研究钢中夹杂物的方法,在电镜下可观察夹杂物的三维形貌及尺寸。LI等人^[20]通过电解萃取的方法研究了汽车板钢中的夹杂物类型和尺寸。YAN等人^[21]采用电解法萃取得到帘线钢中 $>20\ \mu\text{m}$ 的夹杂物,得到的夹杂物主要是 Al_2O_3 、 MgO 等,且夹杂物尺寸远大于金相显微镜下观察到的尺寸。然而,在钛及钛合金领域中,采用该方法分析钛及钛合金铸锭中夹杂物特性的研究尚未见文献报道。尽管有较多学者从终端产品缺陷处发现了非金属复合夹杂、低密度夹杂和含W的高密度夹杂,但尚未系统地分析和表征铸锭中夹杂物的种类、数量和形貌等特征。因此,有必要对此展开研究。

基于前人的研究,首次将电解法应用到纯钛铸锭的夹杂物研究中,对铸锭中夹杂物的三维形貌、含量、种类、尺寸分布和来源进行分析,定量表征了纯钛铸锭中的夹杂物水平。同时,建立了钛氧化物的溶解模型,明确了钛氧化物在EB炉熔炼过程中的去除机理,并对不同夹杂含量的TA2轧板的表面质量进行跟踪,明确了夹杂物含量对热轧卷表面缺陷的影响规律,以期在现场生产形成指导。

1 熔炼方式、电解试验及模型建立

1.1 熔炼方式

采用攀钢的EB炉进行熔炼,图1所示为电子束冷床炉的工作简图及所生产的铸锭。电子束冷床炉熔炼将原料熔化、精炼和凝固过程分开进行,整个熔炼过程在真空条件下进行,真空室上方的4把电子枪分别起到融化原料、对熔融钛液精炼以及为结晶器补热的作用。熔炼时,海绵钛原料进入冷床受到电子束加热后逐渐融化,随后进入精炼冷床进行精炼。当熔融钛液溢出冷床时,从结晶器的一侧入口进入结晶器进行凝固,最终形成铸锭。



(a)电子束冷床炉示意;(b)铸锭

图1 电子束冷床炉示意和铸锭

Fig. 1 Schematic diagram of electron beam cold hearth furnace and EB ingot

1.2 电解试验

为分析 TA2 铸锭中的夹杂物种类、数量与原料的关系, 从两个不同原料配比的 TA2 铸锭取样, 其原料结构如表 1 所示。1#样品中通过钛白粉增氧, 2#样品通过低等级海绵钛增氧。

表 1 不同炉号的原料配比

No.	Raw material
1#	Grade 2 and above sponge titanium + Grade 5 sponge titanium + debris + TiO ₂ powder
2#	Grade 2 and above sponge titanium + Grade 5 sponge titanium + debris

随后对两块铸锭样品进行电解分析。图 2 所示为电解试验的原理图, TA2 试样作为阳极, 电解槽周围的铁丝网作为阴极, 电解液主要为 FeSO₄(2% ~ 5%) 和 ZnCl₂(1% ~ 2%) 的水溶液以及少量的柠檬酸钠组成。电解电压为 22 V, 电流为 8 A, 电解时长为 15 天。电解过程中, 钛基体作为阳极失去电子, 溶解到电解液中, 溶液中的 Fe²⁺和 Zn²⁺在阴极得到电子生成 Fe 和 Zn 附着在铁丝网上。基体溶解后, 夹杂物随阳极泥沉积在电解槽的底部, 随后对阳极泥进行反复的淘洗和过滤得到不同尺寸的夹杂物, 将夹杂物用不同孔径的滤网进行尺寸分级, 并在扫

描电镜下观察形貌和尺寸, 利用 EDS 分析其成分。

为研究夹杂物的含量对于 TA2 轧材表面质量的影响, 对上述 1#和 2#铸锭在相同轧制工艺下进行轧制, 并对轧制后的酸洗卷表面质量进行统计。

1.3 钛氧化物溶解模型建立

TiO₂ 的溶解是 O 元素不断向熔体中扩散的过程, 图 3 给出了 Ti-O 相图, 在不同的环境温度下, TiO₂ 的溶解会经历不同的相变过程。如图 3-②中, 当环境温度低于 1 720 °C 时, TiO₂ 会经过复杂的相变; 而环境温度高于 1 720 °C 时, 相变按照①中, TiO₂ 发生 TiO₂→Ti_nO_{2n-1}, Ti_nO_{2n-1}→L 的变化。由于冷床中实际的熔体温度一般高于 1 720 °C, 所以仅对该种情况进行讨论。为简化运算, 对模型做出如下简化和假设:

- 1) 将相图中 Ti_nO_{2n-1} 的复杂相变视为一个整体, 简化为最常见的 Ti₃O₅ 夹杂;
- 2) 夹杂物溶解过程中为热平衡状态, 各相的成分可以根据相图确定, 当界面处某一相的成分低于相图上的临界成分时, 相变发生;
- 3) 夹杂物内部的温度和成分均匀分布;
- 4) 将夹杂物视为球形颗粒。

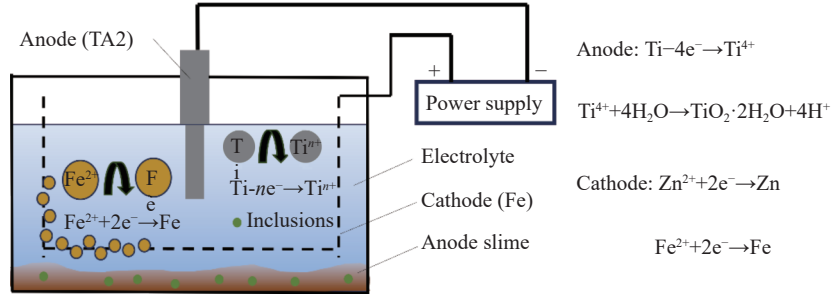


图 2 大型夹杂物电解萃取原理
Fig. 2 Principle of electrolytic extraction for large inclusions

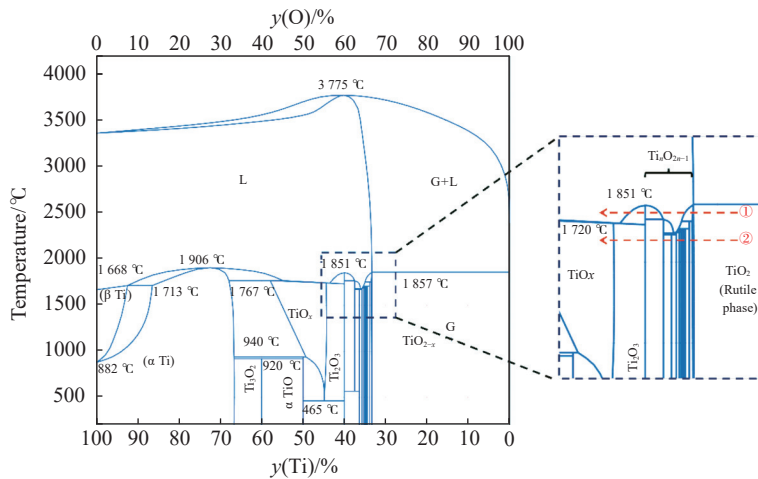


图 3 Ti-O 相图
Fig. 3 Ti-O phase diagram

TiO₂ 溶解过程中 O 原子不断向外扩散,其扩散形式是非稳态扩散,由菲克定律可知,氧原子的质量分数与时间和位置的关系见式(1)。

$$\frac{\partial w_{\text{O}}}{\partial t} = D_{\text{O}} \frac{\partial^2 w_{\text{O}}}{\partial r^2} \quad (1)$$

式中: w_{O} 表示氧原子的质量分数, %; D_{O} 表示氧原子在相应相中的扩散系数, m²/s; t 代表时间, s; r 表示位置, m。

在 TiO₂/Ti₃O₅ 两相界面处的扩散速率可以分别表示为式(2)和式(3)。

$$\bar{j}_{\text{TiO}_2} = D_{\text{O(TiO}_2)} \cdot \left(\frac{\partial w_{\text{O(TiO}_2)}}{\partial r} \right) \quad (2)$$

$$\bar{j}_{\text{Ti}_3\text{O}_5}^+ = D_{\text{O(Ti}_3\text{O}_5)} \cdot \left(\frac{\partial w_{\text{O(Ti}_3\text{O}_5)}}{\partial r} \right) \quad (3)$$

在 Ti₃O₅/L 界面两侧的传质速率分别表示为式(4)和式(5)。

$$\bar{j}_{\text{Ti}_3\text{O}_5}^- = D_{\text{O(Ti}_3\text{O}_5)} \cdot \left(\frac{\partial w_{\text{O(Ti}_3\text{O}_5)}}{\partial r} \right) \quad (4)$$

$$\bar{j}_{\text{L}}^* = k(w_{\text{O(Ti}_3\text{O}_5)}^* - w_{\text{O(L)}}^*) \quad (5)$$

式中, k 代表夹杂和液相界面的传质系数, m²/s; $w_{\text{O(Ti}_3\text{O}_5)}^*$ 和 $w_{\text{O(L)}}^*$ 分别代表两相界面处夹杂和熔体中氧原子的质量分数, %。传质系数可以按照式(6)计算。

$$k = \frac{D_{\text{O(L)}}}{d_{\text{p}}} Sh \quad (6)$$

式中, $D_{\text{O(L)}}$ 为氧在钛熔体中的扩散系数, m²/s; d_{p} 为夹杂的直径, μm; Sh 为 Sherwood 数, 可表示为式(7)。

$$Sh = 2 + 0.6Re_{\text{p}}^{\frac{1}{2}} \cdot Sc^{\frac{1}{3}} \quad (7)$$

式中, Re_{p} 为粒子雷诺数, Sc 为 Schmidt 数, 这两个参数可分别表示为式(8)和式(9)。

$$Re_{\text{p}} = \frac{\rho_{\text{f}} \cdot V_{\text{rel}} \cdot d_{\text{p}}}{\mu_{\text{f}}} \quad (8)$$

$$Sc = \frac{\mu_{\text{f}}}{\rho_{\text{f}} \cdot D_{\text{O(L)}}} \quad (9)$$

式中, ρ_{f} 为熔体密度, kg/m³; V_{rel} 为夹杂与熔体的相对速度, m/s; μ_{f} 为熔体的动力学粘度, kg/(m·s)。

由于假设夹杂物是球形且成分温度均匀分布,因此在夹杂物的溶解过程中,同一径向位置的球面上成分是相同的。所以沿着径向相同间距划分网格,如图4所示。

在每个时间步中,通过菲克第一定律计算每个网格与相邻网格的传质速率,结合每个网格中的质量守恒,可以计算出网格内的成分变化。对于第 i 个网格,假设两侧的传质速率分别为 j_{plus} 和 j_{minus} , 则可以得到相内部的传质速率如式(10)和式(11)所示。

$$j_{\text{plus}} = D_{\text{O}} \cdot \frac{w_{(i-1)} - w_{(i)}}{\Delta r} \quad (10)$$

$$j_{\text{minus}} = D_{\text{O}} \cdot \frac{w_{(i)} - w_{(i+1)}}{\Delta r} \quad (11)$$

式中, $w_{(i)}$ 、 $w_{(i+1)}$ 、 $w_{(i-1)}$ 分别是 i 单元、 $(i+1)$ 单元和 $(i-1)$ 单元的氧质量分数, %。 Δr 是单元之间的距离, m。

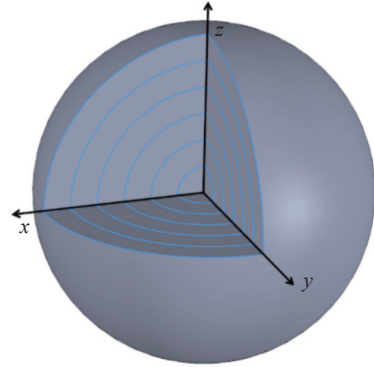


图4 球形夹杂颗粒的网格划分
Fig. 4 Mesh of spherical inclusion particle

根据质量守恒定律,对于第 i 个网格,其 $t + \Delta t$ 时刻的氧浓度增加量可表示为式(12)。

$$\Delta w_i^{t+\Delta t} \cdot V_i = (w_i^{t+\Delta t} - w_i^t) \cdot V_i = (j_{\text{plus}} \cdot S_{i/(i-1)} - j_{\text{minus}} \cdot S_{i/(i+1)}) \Delta t \quad (12)$$

式中: V_i 为网格单元 i 的体积, m³; $S_{i/(i-1)}$ 和 $S_{i/(i+1)}$ 分别是单元相邻的 $(i-1)$ 单元和 $(i+1)$ 单元之间的扩散面积, m²。

2 试验结果和分析讨论

2.1 TA2 热轧卷表面起皮缺陷表征

图5和图6分别为TA2热轧卷表面起皮的宏观和微观形貌特征。宏观形貌显示,该缺陷呈现经典的长条状,一侧与钛基体相连,一侧翘起有轻微手感,微观形貌显示,缺陷区域存在颗粒状夹杂物。图7所示为铸锭铸态样品的扫描电镜分析结果,可发现晶界处存在含氧量较高的颗粒状夹杂物。在轧制过程中,夹杂物导致钛基体局部塑性变形不均匀,从而导致热轧酸洗卷的表面缺陷。



图5 TA2 热轧酸洗卷表面起皮宏观形貌
Fig. 5 Macro morphology of peeling on surface of TA2 hot-rolled pickled coil

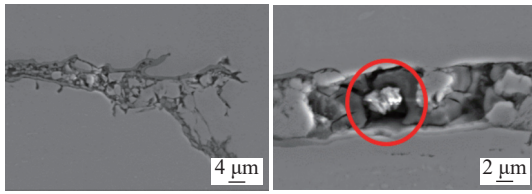


图 6 TA2 热轧酸洗卷表面起皮微观形貌

Fig. 6 Microstructure morphology of peeling on surface of TA2 hot-rolled pickled coil

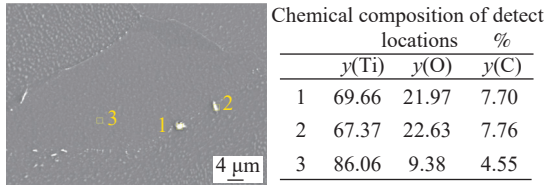


图 7 TA2 铸坯晶界处的夹杂物

Fig. 7 Inclusions at the grain boundaries of TA2 EB ingot

2.2 铸锭中的夹杂物表征

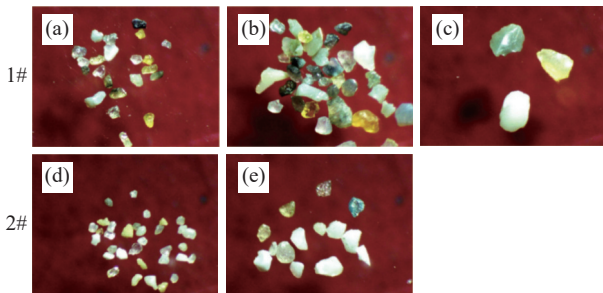
表 2 所示为 1# 和 2# 样品大样电解后的夹杂物统计结果, 为保证夹杂物重量不受电解样重的影响, 采用式(13)将其进行归一化处理。

$$m = \frac{M_1}{M_2} \times 10 \text{ kg} \quad (13)$$

其中 m 为每 kg 试样中的夹杂物总量, mg; M_1 是电解样重中的夹杂物总量, kg; M_2 是电解样重, kg。

表 2 1# 与 2# 的电解结果
Table 2 Electrolysis results of 1# and 2#

Sample	Electrolytic weight/kg	Inclusion weight/mg	Normalized weight/(mg·kg ⁻¹)	Inclusion particle size classification/(μm·mg ⁻¹)			
				<80	80~140	140~300	>300
1#	1.321	1.5	4.043		0.3	0.9	0.3
2#	0.335	0.8	2.388		0.5	0.3	



(a)(d) 80~140 μm; (b)(e) 140~300 μm; (c) >300 μm

图 8 电解所得到的夹杂物的宏观形貌

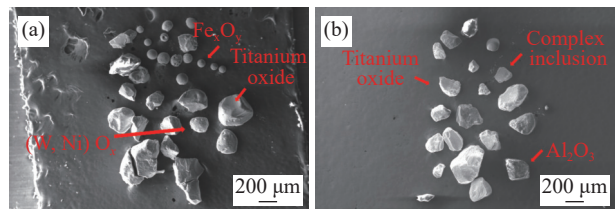
Fig. 8 Macro morphology of inclusions obtained by electrolysis

图 9 所示为夹杂物在扫描电镜下的特征, 表 3 所示为夹杂物 EDS 成分分析结果。由此可知, 1# 和 2# 样的夹杂物以钛氧化物为主, 其次为少量 Al₂O₃、复合夹杂以及高密度夹杂物。值得注意的是, 由于熔融钛液的强还原性, Fe 元素无法以氧化物的形式存在, 铁氧化物应为试样处理过程引入的干扰项。1# 试样共选取 18 个夹杂物进行观察, 其中 17 个是

由表 2 可知, 1# 和 2# 试样中的夹杂物尺寸主要介于 80 ~ 300 μm, 小于 80 μm 和大于 300 μm 的数量较少。在 1# 试样中, 电解后得到的夹杂物重量为 4.043 mg/kg, 大于 300 μm 的大尺寸夹杂含量占比 20%。2# 试样中的夹杂物重量为 2.388 mg/kg, 未发现大于 300 μm 的大尺寸夹杂。由原料结构可知, 2# 试样采用低等级海绵钛作为增氧剂, 夹杂物的总重量降低了 40.93%, 且尺寸大于 140 μm 的夹杂物重量和占比都在减小, 分布在 80 ~ 140 μm 的夹杂物重量和占比略有提高。这表明相较于添加钛白粉的 1# 铸锭, 未添加钛白粉的 2# 铸锭中的夹杂物总量更少, 且尺寸整体更小。由此可见, 以钛白粉作为增氧剂会引入大量的夹杂物, 冷床中未溶解完全的夹杂物较多, 而这些未溶解完全的钛氧化物在结晶器中凝固时以低密度夹杂的形式保留在了铸锭中, 进而对后端轧制质量造成影响。

图 8 所示为光学显微镜下的夹杂物宏观形貌。由图可知, 光学显微镜下的夹杂物多为白色或淡黄色的沙粒状, 同时包含少量绿色、褐色等其它颜色夹杂物, 这是由于不同价态的钛氧化物所呈现的颜色不同。和后文中 EDS 结果对照, 白色、黄色不规则体多为钛氧化物夹杂。

钛氧化物夹杂, 1 个含 W、Ni 高密度夹杂; 2# 试样选取 20 个夹杂物进行观察, 其中 16 个是钛的氧化物夹杂, 1 个 Al₂O₃ 夹杂以及 3 个复合夹杂。



(a) 1#; (b) 2#

图 9 夹杂物的扫描电镜图像

Fig. 9 Scanning electron microscope (SEM) images of inclusions

表 4 所示为各种夹杂具体的数量统计和种类占比。由表可知, TA2 铸锭中的夹杂物主要为钛氧化物, 其它类型夹杂数量较少。

由上述分析可知, 电解得到的夹杂物可分为 4 类:

1) 钛氧化物夹杂: 占夹杂物总数的 86.84%, 为 TA2 铸锭中的主要夹杂物, 大多数夹杂成分中的 Ti

和 O 含量均在 45% 以上,由 Ti-O 相图可知, Ti、O 含量大于 40% 为稳定的金红石相 TiO_2 , 其尺寸一般分布在 80 ~ 300 μm , 多为不规则的沙粒状。钛氧化物夹杂的来源主要有两个: ①由原料中的钛白粉(主要成分为 TiO_2)带入, 大尺寸的钛氧化物夹杂物由结块的钛白粉导致; ②熔融钛液与原料中强氧化性杂质(如 FeO , Fe_2O_3)发生氧化还原反应生成, 例如化学方程式(14)。



钛氧化物一般在冷床中通过溶解除去, 但由于钛氧化物的密度与熔融钛液密度相近, 其在冷床中多呈悬浮或缓慢下沉状态。若 EB 炉熔炼速率较大或精炼能力不足, 则易导致钛氧化物无法充分溶解去除, 最终随熔融钛液流入结晶器形成夹杂物。

表 3 夹杂物元素含量
Table 3 Elemental content of inclusions %

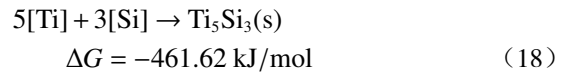
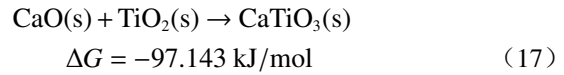
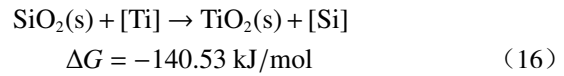
	C	O	Al	Si	Mg	Ti	Fe	Cr	Co	Ni	W
Titanium oxide	7.68	43.9				48.42					
Al_2O_3	6.66	45.13	42.16			6.05					
Complex inclusions	9.1	49.5	8.96	29.39	2.15	0.89					
Fe_2O_3	13.85	26.56				1.62	56.54	1.44			
High-density inclusions	8.73	13.28				2.43	6.44	1.45	21.01	32.57	14.09

表 4 1[#]与 2[#]中夹杂物种类及数量占比
Table 4 Types and quantity proportions of inclusions in 1[#] and 2[#]

Inclusion type	Quantity/count			Proportion/%
	1 [#]	2 [#]	Sum	
Titanium oxide	17	16	33	86.84
High-density inclusions	1	0	1	2.6
Al_2O_3	0	1	1	2.6
Complex inclusions	0	3	3	7.9

2) Al_2O_3 : 在铸锭夹杂中占比较小, 多为单纯的 Al_2O_3 夹杂, 尺寸通常在 200 μm 左右。Al 杂质的主要来源有两个: ①在克劳尔法生产海绵钛的过程中, 还原剂 Mg 中可能会含有 Al 杂质; ②作为钛白粉的包膜剂引入。由于 Al_2O_3 非常稳定, 且拥有较高的熔点和较低的密度, 所以在熔炼过程中难以通过溶解或者凝壳捕获去除。

3) 复合夹杂物: 一般含有 Al、Si、Ca 等常见夹杂元素, 且有少量 Ti 元素, 各元素成分含量不固定, 尺寸通常较大, 其来源一般是海绵钛原料中的硅酸盐或石英杂质带入, 通常以 CaSiO_3 和 $\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$ 为主。硅酸盐类夹杂本身可能先分解, 随后在冷床中被 Ti 还原, 并且会生成稳定的 CaTiO_3 和脆性相 Ti_5Si_3 , 形成复杂的复合夹杂物簇。以 CaSiO_3 为例, 在 1 973 K 条件下的具体反应如式(15)~(16)所示。



由此可见, 一个硅酸钙夹杂物最终会转变成成为一个由 TiO_2 、 Ti_5Si_3 和 CaTiO_3 等混合组成的复合夹杂。同理, $\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$ 的产物为 Al_2O_3 、 TiO_2 、 Ti_5Si_3 和 Al_2TiO_5 。这种化合物均为脆性相, 作为应力集中点会严重降低钛材产品的疲劳强度和塑形, 在加工变形过程中产生裂纹。

4) 含 W 高密度夹杂: 在铸锭夹杂中占比较小, 成分中含有 W、Ni、Mo 等元素。其尺寸较小, 介于 50 ~ 150 μm 范围, 形状不规则。高密度夹杂一般由海绵钛生产过程中的切削刀具带入, 由于其高熔点高密度的性质, 在进入冷床后迅速下降, 大部分被凝壳捕获从而去除^[22]。高密度夹杂往往硬度高, 对纯钛铸锭的后续加工影响很大, 可能会导致轧材表面出现严重的缺陷。

2.3 铸锭中的夹杂物对热轧卷表面起皮缺陷的影响规律

为研究不同夹杂含量对轧制质量的影响, 选取 9 块 EB 锭进行对比分析, 其中 E1114-1、E1115-1、E1115-2、E1117-1 和 E1117-2 原料结构中未添加钛白粉, 而 E1012-2、E1011-2、E1008-2、E1010-2 中均配加了不同程度的钛白粉, 配入量分别为 0.12%、0.10%、0.15% 和 0.13%。在进行轧制和酸洗后, 一次、二次酸洗卷的缺陷情况如表 5 所示, 由表可知, 不添加钛白粉铸锭(夹杂物重量低)一次酸洗、二次酸洗的表面质量相比于添加钛白粉的铸锭(夹杂物重量高)均有较大程度改善, 二次酸洗后上表面缺陷平均降低 60.7%, 下表面平均降低 53.5%。进一步证明降低 EB 纯钛铸锭中的夹杂物含量可显著提升热轧卷带的表面质量。

2.4 钛氧化物溶解过程计算

为了给生产实践提供理论基础, 建立了钛氧化物夹杂的溶解数值模型, 评估不同粒径夹杂物在不同温度下的溶解时间。假设由原料引入的钛氧化物夹杂(TiO_2 金红石相)的初始氧质量分数为 45%, 熔池温度大于 1 720 $^{\circ}\text{C}$, 夹杂物的演变过程按图 3 中的路径①进行, 即: TiO_2 金红石相 $\rightarrow \text{Ti}_n\text{O}_{2n-1} \rightarrow \text{L}$ 的变化过程。

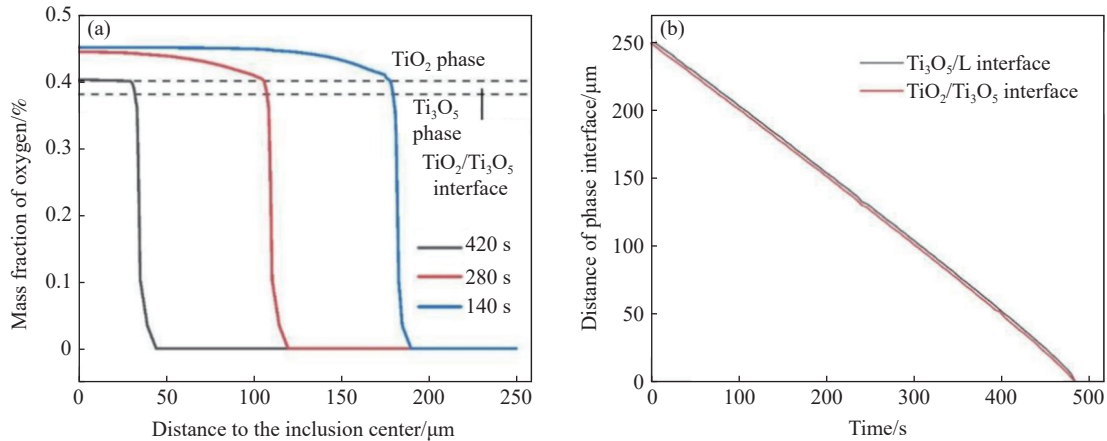
表 5 对照组和试验组的酸洗缺陷统计
Table 5 Statistics of pickling defects in control group and experimental group

	No.	First pickling defects / (Count·m ⁻¹)		Second pickling defects / (Count·m ⁻¹)	
		Upper surface	Lower surface	Upper surface	Lower surface
Control group (Without TiO ₂ addition)	E1117-2	0.293	0.48	0.505	0.253
	E1117-1	0.59	1.98	0.257	1.264
	E1114-1	0.727	0.58	1.333	0.887
	E1115-1	0.41	1.72	0.1	2.35
	E1115-2	0.06	1.73	0.115	3.308
	Average/m	0.416	1.298	4.62	1.6124
Test group (With TiO ₂ addition)	E1012-2	1.74	2.65	1.284	3.105
	E1011-2	1.243	2.96	1.02	2.52
	E1008-2	1.535	2.769	1.316	4.003
	E1010-2	1.449	2.841	1.236	2.48
	Average/m	1.492	2.805	1.214	3.027

图 10(a)和 10(b)所示为粒径为 500 μm 夹杂物在 1720 °C 及不同时刻下的夹杂物内部氧含量和 TiO₂/Ti₃O₅ 和 Ti₃O₅/L 的相界面位置。由图可知, 夹杂物表面在产生 Ti₃O₅ 相及 TiO₂/Ti₃O₅ 相界面后, 氧元素含量迅速下降, 这说明 Ti₃O₅ 相在熔融钛液中的溶解扩散效率更高。当夹杂物接触到熔体后,

在很短时间内, TiO₂ 的表层就产生了 Ti₃O₅ 相薄层, 随后 TiO₂→Ti₃O₅ 和 Ti₃O₅→L 的过程同时进行, TiO₂→Ti₃O₅ 相薄层始终维持在 3~5 μm。直径为 500 μm 的钛氧化物夹杂完全溶解需要 466.67 s。

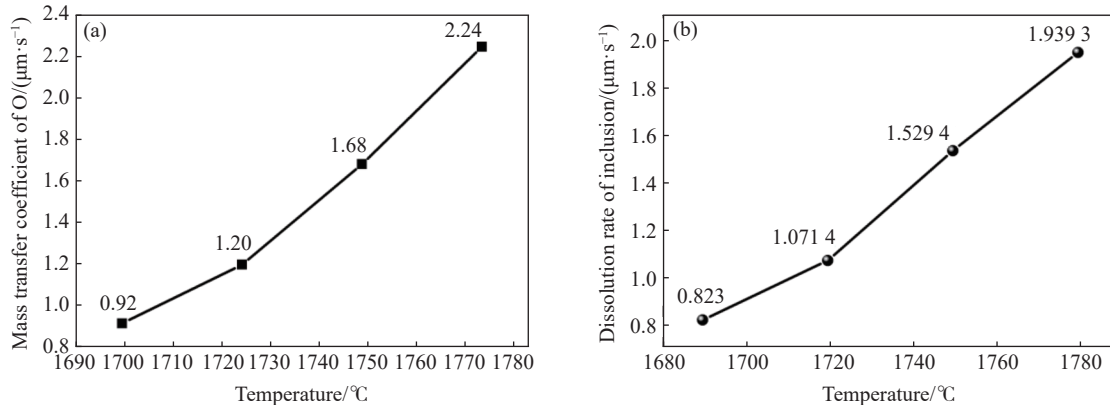
图 11 所示为温度对夹杂物中的 O 元素在熔体中的传质系数和夹杂物溶解速率的影响。



(a)不同时刻夹杂物内部的氧元素含量分布; (b)不同时刻相界面的位置

图 10 直径为 500 μm 的 TiO₂ 夹杂物在 1720 °C 的溶解过程

Fig. 10 Dissolution process of TiO₂ inclusions with a diameter of 500 μm at 1720 °C



(a)传质系数; (b)溶解速率

图 11 熔体温度对夹杂物传质系数和溶解速率的影响

Fig. 11 Influence of melt temperature on the mass transfer coefficient and dissolution rate of inclusions

由图 11 可知, O 元素的扩散系数与温度呈正比, 当熔体温度由 1 700 °C 提升至 1 780 °C 时, O 元素的传质系数由 0.92 $\mu\text{m/s}$ 提升至 2.24 $\mu\text{m/s}$, 提升了 1.54 倍。对应的夹杂物溶解速率由 0.832 $\mu\text{m/s}$ 提升至 1.939 $\mu\text{m/s}$, 提升了 2.33 倍。因此, 提升熔体温度有利于促进钛氧化物夹杂的快速溶解去除。

在实际生产中, 夹杂物是否能完全溶解主要取决于夹杂物的溶解速率及其在冷床中停留的时间, 二者乘积即为当前工艺可溶解去除的最大尺寸。夹杂物的溶解速率与熔炼过程的电子枪功率和能量分配方式直接相关, 而停留时间取决于熔炼速度, 熔炼速度越快, 则停留时间越短^[23]。图 12 所示为不同熔炼温度和熔炼速度下能溶解的最大夹杂尺寸, 由图可知, 更低的熔炼速度和更高的熔体温度比较有利于夹杂物的去除。

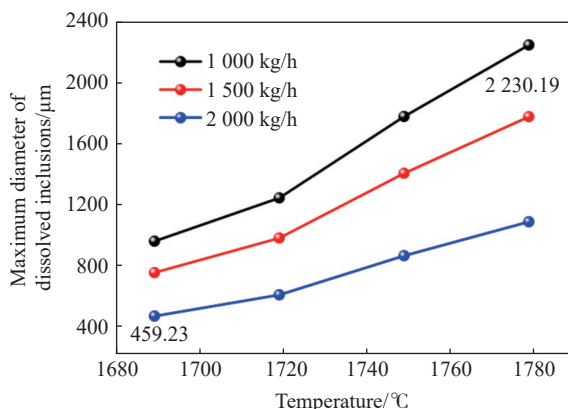


图 12 不同温度和熔炼速度下能溶解的最大夹杂尺寸
Fig. 12 Maximum diameter of dissolved inclusion under different temperatures and smelting rates

参考文献

- [1] CUI Y, SUN X J, ZHANG Z B, *et al.* Microstructure evolution during hot rolling of TA1 slab produced by EB furnace smelting[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2020, 41(3): 53-58.
(崔岩, 孙新军, 张志波, 等. EB 炉熔炼 TA1 铸坯在热轧过程中的组织演变[J]. *钢铁钒钛*, 2020, 41(3): 53-58.)
- [2] TRUONG V D, HYUN Y T, WON J W, *et al.* Numerical simulation of the effects of scanning strategies on the aluminum evaporation of titanium alloy in the electron beam cold hearth melting process[J]. *Materials*, 2022, 15(3): 820.
- [3] GAO L, HUANG H G, ZHANG Y Q, *et al.* Numerical modeling of EBCHM for large-scale TC4 alloy round ingots[J]. *JOM*, 2018, 70(12): 2934-2942.
- [4] SEMIATIN S L, KOBRYN P A, IVASISHIN O M. The role of modeling in the development of advanced processes for metallic aerospace alloys[J]. *Metals and Materials International*, 2004, 10(6): 589-603.
- [5] MIAO Z H, CHANG L, ZHOU C Y, *et al.* Study on the biaxial tensile behavior of commercial pure titanium at room temperature[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2024, 45(4): 41-47.
(苗自豪, 常乐, 周昌玉, 等. 工业纯钛室温双轴拉伸力学行为研究[J]. *钢铁钒钛*, 2024, 45(4): 41-47.)
- [6] AN Z S, CHEN Y, ZHAO W, *et al.* 2023 China titanium industry development report[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2024, 45(3): 1-8.
(安仲生, 陈岩, 赵巍, 等. 2023 年中国钛工业发展报告[J]. *钢铁钒钛*, 2024, 45(3): 1-8.)

理论情况下, 在熔炼速度 1 000 kg/h、熔体温度 1 780 °C 的工况下可溶解最大直径为 2 230.19 μm 的夹杂物, 而熔炼速度 2 000 kg/h、熔体温度 1 690 °C 的工况只能溶解 459.23 μm 的夹杂。在实际熔炼中, 由于钛氧化物夹杂的密度略高于熔体, 其在熔池中呈悬浮或缓慢沉降的状态, 越靠近熔池底部的糊状区则温度越低, 进一步限制了夹杂物的溶解去除。

3 结论

采用电解法对纯钛铸锭内部的夹杂物进行了表征, 得到了夹杂物重量和热轧卷表面质量的相关关系, 明确了钛氧化物夹杂的溶解过程及 EB 炉熔炼工艺优化方向, 得到的主要结论如下:

- 1) TA2 EB 铸锭中夹杂物以钛氧化物为主(占 86.84%), 其次为复合夹杂物、 Al_2O_3 与高密度夹杂物; 钛氧化物夹杂是引发热轧酸洗卷表面起皮缺陷的主要诱因之一;
- 2) 原料中添加钛白粉会显著提高铸锭夹杂物总量, 劣化热轧酸洗卷表面质量;
- 3) 铸锭夹杂物的含量与热轧酸洗卷表面质量呈负相关, 提高铸锭纯净度可显著改善表面质量;
- 4) 钛氧化物夹杂以溶解方式去除, 溶解时表面形成 Ti_3O_5 薄层, $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{O}_5$ 界面向内迁移直至完全溶解; 夹杂物溶解速率与熔体温度呈正相关, 采用低熔炼速率、高熔体温度工艺可促进夹杂物充分溶解, 制备高纯净度钛铸锭。

- [7] DONG F Y, LIU F, SHEN X Y, *et al.* Development status of high-entropy alloy powder preparation and applications[J]. *China Powder Science and Technology*, 2025, 31(6): 1-15.
(董福宇, 刘峰, 申向阳, 等. 高熵合金粉体制备及应用的发展现状[J]. *中国粉体技术*, 2025, 31(6): 1-15.)
- [8] ZHANG C H, ZHENG M, WANG Y M, *et al.* Effect of high energy shot peening on the wear resistance of TiN films on a TA2 surface[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2019, 378: 124821-124821.
- [9] CHENG J. Study on cold deformation, phase transformation and corrosion behavior of a new metastable β -type Ti-B12 biomedical titanium alloy[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2021.
(程军. 新型亚稳定 β 型 Ti-B12 医用钛合金冷变形、相变与腐蚀行为研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2021.)
- [10] WU W Y, SONG C H, ZHANG Z S, *et al.* Microstructure and properties of as-cast Co-28Cr alloy with aging treatment[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2025, 49(7): 982-990.
(吴文源, 宋成浩, 张振山, 等. 时效处理对铸态 Co-28Cr 合金组织和性能的影响[J]. *稀有金属*, 2025, 49(7): 982-990.)
- [11] ZHU J L, CHENG J, CHEN L Y. Research status of heat treatment for laser powder bed fusion of Ti-6Al-4V: Microstructure evolution and corrosion resistance[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2024, 46(8): 1393-1402.
(朱金岭, 程军, 陈靛瑜. 激光粉床熔融 Ti-6Al-4V 热处理的研究现状: 微观组织演变和耐腐蚀性能[J]. *工程科学学报*, 2024, 46(8): 1393-1402.)
- [12] ZHANG J Q, ZHANG M Y, SONG Y X, *et al.* Formation mechanism of surface defect and its influence on microstructure and properties of pure titanium plate[J]. *Nonferrous Metal Materials and Engineering*, 2024, 45(6): 68-74.
(张俊祺, 张明玉, 宋一新, 等. 纯钛板表面缺陷形成机制以及对组织性能的影响[J]. *有色金属材料与工程*, 2024, 45(6): 68-74.)
- [13] LEE H, CHOI M. Study on edge cracking of titanium cold rolled sheet[J]. *MATEC Web of Conferences*, 2020, 321.
- [14] BELLOT P J, DEFAY B, JOURDAN J, *et al.* Inclusion behavior during the electron beam button melting test[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2012, 21(10): 2140-2146.
- [15] ZHANG Y M, ZHOU L, SUN J, *et al.* An investigation on electron beam cold hearth melting of Ti64 alloy[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2008, 37(11): 1973-1977.
- [16] GAO L, HUANG H G, JIANG Y H, *et al.* Numerical study on the solid-liquid interface evolution of large-scale titanium alloy ingots during high energy consumption electron beam cold hearth melting[J]. *JOM*, 2020, 72(5): 1953-1960.
- [17] CEN M J, LIU Y, CHEN X. Inclusions in melting process of titanium and titanium alloys[J]. *China Foundry*, 2019, 16(4): 223-231.
- [18] BELLOT P J, ABLITZER D, FOSTER B, *et al.* Dissolution of hard-alpha inclusions in liquid titanium alloys[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1997, 28(6): 1001-1010.
- [19] GHAZAL G, CHAPELLE P, JARDY A, *et al.* Dissolution of high density inclusions in titanium alloys[J]. *ISIJ International*, 2012, 52(1): 1-9.
- [20] LI X A, WANG N, CHEN M, *et al.* Tracking large-size inclusions in Al deoxidated tinplate steel in industrial practice: steelmaking[J]. *ISIJ International*, 2021, 61(7): 2074-2082.
- [21] YAN W, XU H C, CHEN W Q. Study on inclusions in wire rod of tire cord steel by means of electrolysis of wire rod[J]. *steel research international*, 2014, 85(1): 53-59.
- [22] FUNAGANE H. Electron beam melting toward inclusion-free titanium alloys[J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2018, 424.
- [23] LI Y, WANG L, WANG Y, *et al.* Study on flow, heat transfer and volatilization behavior of molten titanium in cold hearth during EB furnace melting process[J]. *Titanium Industry Progress*, 2023, 40(4): 6-12.
(李阳, 王力, 王运, 等. EB 炉冷床内钛液流动、传热和挥发行为研究[J]. *钛工业进展*, 2023, 40(4): 6-12.)