

低价氯化钛浆料直接电化学还原制备 钛铝合金新工艺研究

朱福兴^{1,2}, 马占山^{1,3}, 邓斌¹, 穆天柱¹, 邱克辉^{2*}

(1. 钒钛资源综合利用国家重点实验室, 攀钢集团研究院有限公司, 四川 攀枝花 617000; 2. 成都理工大学材料与化学化工学院, 四川 成都 610059; 3. 上海大学材料科学与工程学院, 上海 200444)

摘要:针对低价氯化钛(LTC)浆料熔盐电解制备钛铝合金存在的电化学行为研究不系统、合金产品的高温抗氧化特性不明确等问题,采用电化学工作站、示差热重分析仪等手段对 LTC 浆料在熔盐体系中电化学行为及合金产品的高温抗氧化特性进行研究。结果表明, LTC 浆料在熔盐体系中可直接电化学还原制备 Ti-Al 合金,且为逐级还原的历程: $Ti^{3+} \rightarrow Ti^{2+}$, $Al^{3+} \rightarrow Al$, $Ti^{3+}/Al^{3+} \rightarrow Ti-Al$ 合金和 $Ti^{2+} \rightarrow Ti$; 随着熔盐体系中 Ti^{3+} 离子浓度的增加,钛铝合金的组成变化规律为: $Al/Al_3Ti \rightarrow Al_3Ti_2/Al_5Ti_2 \rightarrow AlTi/Al_{0.64}Ti_{0.36} \rightarrow Al_{0.64}Ti_{0.36}/AlTi_3 \rightarrow AlTi_3 \rightarrow AlTi_3/Ti \rightarrow Ti$, 产品形貌变化规律为: 粗枝晶 \rightarrow 细枝晶 \rightarrow 细球状结构 \rightarrow 粗球状团聚体 \rightarrow 细球状团聚体 \rightarrow 细球多孔状 \rightarrow 多孔状结构。钛铝合金中随着铝含量和产品致密性的增加,合金的抗高温氧化性能逐渐增强, $Al_{0.64}Ti_{0.36}/AlTi_3$ 合金经高温熔炼后呈 Al 含量更高的 α_2/γ 和 γ 组织,使其高温抗氧化性能优于商用 Ti48Al2Cr2Nb。钛铝合金产品高温氧化历程为: Ti-Al 合金 \rightarrow 氟化钛 \rightarrow 金红石/氧化铝,并且形成的氧化物层可有效防止钛铝合金的进一步氧化。

关键词: 钛铝合金; 低价氯化钛浆料; 电化学还原; 高温抗氧化性

中图分类号: TF823

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2024)01-0004-08

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2024.01.002

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

A new process for preparing Ti-Al alloys from low-valance titanium chlorides slurry by direct electrochemical reduction

Zhu Fuxing^{1,2}, Ma Zhanshan^{1,3}, Deng Bin¹, Mu Tianzhu¹, Qiu Kehui^{2*}

(1. State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization, Pangang Group Research Institute Co., Ltd., Panzhihua 617000, Sichuan, China; 2. College of Materials and Chemistry & Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, Sichuan, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: Owing to the lack of systematic research on electrochemical behaviors and unclear high-temperature oxidation resistance characteristics of Ti-Al alloys prepared from low-valence titanium chlorides slurry by the electrochemical reduction in molten salt, the electrochemical workstation and differential thermal gravimetric analyzer were used to study the electrochemical behavior of LTC slurry in the molten salt system and the high-temperature oxidation resistance characteristics of alloy products. The results show that LTC slurry can be directly electrochemically reduced to Ti-Al alloys, following a step-by-step reduction process: $Ti^{3+} \rightarrow Ti^{2+}$, $Al^{3+} \rightarrow Al$, $Ti^{3+}/Al^{3+} \rightarrow Ti-Al$ alloys, and $Ti^{2+} \rightarrow Ti$. As the concentra-

收稿日期: 2023-08-07

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(亚熔盐体系钒钛铬盐结晶相分离及电化学还原新过程基础研究, 2013CB632600)。

作者简介: 朱福兴, 1986 年出生, 男, 云南泸水人, 硕士研究生, 高级工程师, 主要研究方向为钛冶金和镁冶金, E-mail: pzhzfx@sina.com; * 通讯作者: 邱克辉, 1956 年出生, 男, 四川资阳人, 教授, 主要研究方向为钒钛稀土新材料, E-mail: qkh2188@163.com。

tion of Ti^{3+} ions in molten salts increases, the composition of Ti-Al alloys changes as follows: $Al/Al_3Ti \rightarrow Al_3Ti_2/Al_5Ti_2 \rightarrow AlTi/Al_{0.64}Ti_{0.36} \rightarrow Al_{0.64}Ti_{0.36}/AlTi_3 \rightarrow AlTi_3 \rightarrow AlTi_3/Ti \rightarrow Ti$. The variation law of product morphology is as follows: coarse dendrite \rightarrow fine dendrite \rightarrow fine spherical structure \rightarrow coarse spherical aggregate \rightarrow fine spherical aggregate \rightarrow fine spherical porous structure \rightarrow porous structure. With the increase of aluminum content and product density in Ti-Al alloys, the high-temperature oxidation resistance gradually enhances. After high-temperature melting, $Al_{0.64}Ti_{0.36}/AlTi_3$ alloy shows α_2 and γ phase structures with a higher Al content, and its high-temperature oxidation resistance is superior to commercial Ti48Al2Cr2Nb. The high-temperature oxidation process of Ti-Al alloys is as follows: Ti-Al alloys \rightarrow titanium aluminate \rightarrow rutile/alumina, and the formed oxide layer can effectively prevent further oxidation.

Key words: Ti-Al alloys, low-valance titanium chlorides slurry, electrochemical reduction, high temperature oxidation resistance

0 引言

钛铝合金具有密度低、比刚度高、高弹性模量、在 700 ~ 800 °C 具有良好的抗氧化性、高抗蠕变和耐疲劳性能,被认为是航空航天、交通运输等领域最具应用潜力的高温结构材料,主要用于发动机的高压压缩机叶片、高压涡轮叶片、低压涡轮、过渡导管梁、排气阀、喷嘴等,也是高性能汽车发动机排气阀及涡轮增压器转子等的首选材料^[1-3]。美国、日本、前苏联、中国等自 20 世纪 50 年代起便投入大量人力财力对该材料进行深入开发及工程化应用研究,并形成了 Ti_3Al 、 γ -TiAl 和 Ti_2AlNb 三类典型的钛铝基合金,目前已初步实现工程化的应用,如美国波音 787 飞机的 GEnx 系列发动机的六七级压气机熔模精铸钛铝合金叶片、空客 A320neo 飞机的低压涡轮叶片、我国的 γ -TiAl 合金的排气阀也通过了长周期航空发动机试验等^[4-6]。但因钛铝金属间化合物存在温塑性差、热加工性能差、制造成本高等不足,限制了该材料的广泛应用^[7]。

熔炼法是目前工业上制备钛铝合金的主要方法,主要有真空电弧熔炼、凝壳感应熔炼、电子束熔炼和等离子弧/束熔炼四类^[8-10]。总体上这些熔炼方法基本采用金属钛和铝作为原料进行熔炼,其中金属钛生产存在流程长、成本高、间歇式操作等问题,造成了钛铝合金制造成本居高不下,当前已成为限制钛铝基合金广泛推广应用的关键。粉末冶金近净成形技术被认为是制备钛铝合金件的最佳工艺,但该方法同样以金属钛和铝为原料制备,仍面临钛铝合金产品制造成本高的问题。铝热还原法也可制备出钛铝合金制品,但仍需解决产品氧杂质含量高、成本高等问题。熔盐电解法曾被认为最有可能替代当前镁热还原法(Kroll 法)的工艺,钛铝合金也可采用熔盐电解法制备。剑桥大学的 Hu D 等人采用

Al_2O_3 和 TiO_2 为原料 (FFC 法),在 $CaCl_2$ 熔盐体系中电脱氧制备出致密的钛铝合金^[11],但该方法仍存在电化学还原周期长、效率低、产品氧含量偏高等问题,使得该工艺在提出后十余年内仍未实现产业化。哈尔滨工程大学 Yan 等人^[12]在熔盐中用 $AlCl_3$ 氯化 Ti_2O_3 电解制备钛铝合金,但存在获得产品不均匀、电解质体系不稳定、 Ti_2O_3 生产成本高等问题。钛铝合金也可在离子液体中电解获得,但也存在效率低、离子液体成本高等难题^[13]。

低价氯化钛浆料($AlCl_3 \cdot mTiCl_3$, $m=1, 2$ 或 3 , 其 $TiCl_3$ 含量可达 10%, 并含约 4% 的 $AlCl_3$, 其余为 $TiCl_4$, 简称 LTC 浆料)是四氯化钛精制铝粉除钒的主要原料,该浆料通氯气,在 130 °C 左右条件下通过铝粉和 $TiCl_4$ 反应便可制备^[14-16]。由于低价氯化钛浆料中含有大量的 $TiCl_4$, 不仅能有效防止 $TiCl_3$ 的氧化,还具有良好的流动性,课题组前期将该浆料直接通入 $KCl-LiCl-MgCl_2$ 熔盐中电解制备出了钛铝合金产品,并且系统研究了钛铝合金组分及形貌影响规律^[17],但尚未系统开展 LTC 浆料在熔盐体系中电化学行为和合金产品的高温抗氧化特性研究。对此,笔者采用循环伏安(CV)和计时电位(CP)对 LTC 浆料的电化学行为进行研究,以此制备出钛铝合金产品。而后采用示差热重仪(TG-DSC)、矿物解离分析仪(MLA)对合金产品的高温抗氧化性进行测定,获得合金产品的高温氧化性能参数,为深入了解短流程制备的钛铝合金性能提供了参考。

1 试验部分

1.1 试剂及设备

主要试剂: $LiCl$ (分析纯, 国药集团化学试剂厂), KCl (分析纯, 国药集团化学试剂厂), $MgCl_2$ (纯度 > 99.5%, 取自某海绵钛厂生产排放的 $MgCl_2$), 低价氯化钛浆料(LTC 浆料)也取自某四氯化钛生产企业,

其中 TiCl_3 和 AlCl_3 含量分别为 10.02% 和 4.33%，其余为 TiCl_4 。

主要设备: 电化学工作站 (PARSTAT 4000A 型, 美国 AMETEK, 公司), X 射线衍射仪 (XRD, Empyrean 型, 荷兰 PANalytical 公司), 扫描电镜 (SEM-EDS, SIGMA 500, 德国 Carl Zeiss AG 公司), 示差热重分析仪 (TGA/DSC 3+型, 梅特勒-托利多国际贸易 (上海) 有限公司), 矿物解离分析仪 (MLA, MLA650F 型, 美国 FEI 公司)。

1.2 试验方法

由于 TiCl_3 在 440 °C 以上会发生分解反应, 电解温度需控制在 TiCl_3 分解温度以内。课题组前期研究表明, 55.0%KCl-35.0%LiCl-10.0%MgCl₂ 体系具有较低的熔点 (约 340 °C)^[17], 故选择该体系为母电解质。为移除母电解质中水分影响, 先将一定量的 KCl、LiCl 和 MgCl₂ 置于石英坩埚内, 于 350 °C 温度下真空脱水 4 h (真空度小于 10 Pa), 然后在氩气保护气氛下升温至 750 °C 使电解质熔化。接着采用两根直径均为 8 mm 的石墨棒在 2.5 V 恒电压下电解 2 h, 以进一步去除电解质中的杂质, 而后将电极提出并降温至 450 °C, 将 LTC 浆料缓慢加入至该熔盐体系中, 采用水冷法收集尾气中的 TiCl_4 , 并对剩余尾气进行 NaOH 溶液吸收。

电化学测试采用三电极体系, 参比电极为 $\varnothing 4$ mm 铂金管, 对电极则为 $\varnothing 6$ mm 的石墨棒, 工作电极则采用 $\varnothing 0.5$ mm 钼丝或 $\varnothing 1.0$ mm 铝丝, 测试前先用 300 目 (48 μm) 砂纸打磨工作电极, 而后用丙酮溶液进行清洗备用。首先对不同材质 (Mo 或 Al) 工作电极在母电解质或含 LTC 浆料电解质的循环伏安曲线进行测定, 然后采用计时电位 (CP) 对不同温度下含 LTC 浆料熔盐体系的电化学行为进行测定。根据电化学测定结果, 在同一电解质体系中采用连续电解的方法研究 Ti^{3+} 和 Al^{3+} 离子浓度对钛铝合金组分及形貌的影响, 电解时需将铝阳极更换为石墨, 每电沉积 2 h 后取出阴极产物并放入新阴极继续电解, 电解过程采用 $\varnothing 6$ mm 石英管对电解质进行取样分析。

称取少量的钛铝合金粉末产物放于热重-差热 (TG-DSC) 分析仪中, 按 20 °C/min 升温速率考察其高温氧化特性。其次, 称取一定量的钛铝合金产品于 30 mm 磨具中, 在 20 MPa 下保压 30 s 制成高约 1 cm 的料片, 然后于 1 200 °C 的真空炉内烧结 5 h 使样品充分合金化, 而后取少量烧结的钛铝合金样品进行 TG-DSC 测试。与此同时将一定量的钛铝合金粉末置于氩气保护的微型电弧炉 (KDH-300 型, 河南酷斯特仪器科技有限公司) 中进行熔炼致密化,

对致密化后的钛铝合金锭进行高温 TG-DSC 测试, 并与商品 γ -TiAl 锭 (Ti48Al2Cr2Nb, 西安超晶科技股份有限公司) 的 TG-DSC 结果进行对比分析。此外, 分别取一定量的烧结钛铝合金、钛铝合金锭和商品 γ -TiAl 锭置于马弗炉内, 在 900 °C 的空气中氧化 5 h, 采用 SEM 对样品氧化后的氧化层外观及厚度进行表征。

2 结果与讨论

2.1 LTC 浆料电化学行为

在 450 °C 温度下, 向电解质体系添加 LTC 前后, 采用 Mo 和 Al 为工作电极的循环伏安曲线见图 1。

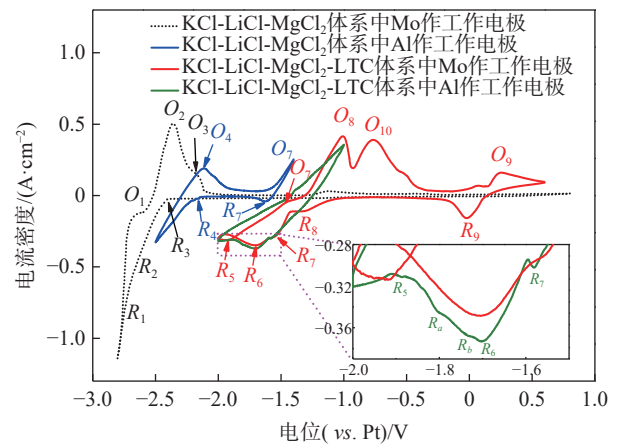


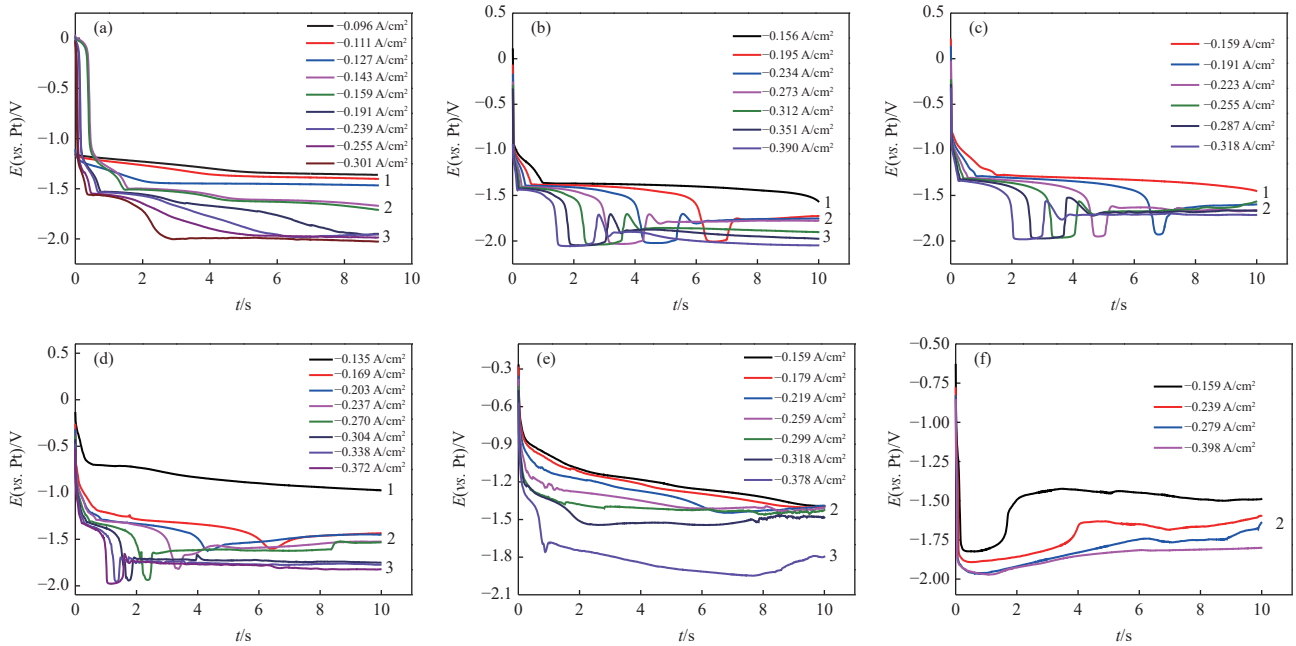
图 1 添加 LTC 前后 Mo 和 Al 工作电极 (WE) 上的 CV 曲线
Fig. 1 CV curves obtained on Mo and Al working electrodes (WE) before and after LTC addition

由图 1 可见, 当采用 Mo 做工作电极时, 基体电解质体系在 -2.8 ~ 0.8 V 扫描范围内出现了 O_1/R_1 、 O_2/R_2 和 O_3/R_3 3 对氧化还原峰。由于体系中还原电位 $\text{K}^+ > \text{Li}^+ > \text{Mg}^{2+}$, 且高温下金属镁和锂可形成合金, 故还原峰 R_1 、 R_2 和 R_3 分别对应金属 Li、Mg-Li 合金和 Mg 的沉积峰。当采用金属铝做工作电极时, 基体电解质在 -2.5 ~ -1.4 V 扫描范围内出现了 O_4/R_4 和 O_7/R_7 2 对新的氧化还原峰, 由于 $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ 的氧化电位较 $\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$ 正, 故氧化电位位置 O_7 为 $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+}$, 对应的 R_7 (~1.60 V) 位置则为 $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Al}$ 。由于 450 °C 温度下金属 Mg 和 Al 可形成合金, 故氧化还原峰 O_4 和 R_4 分别为 Mg-Al 合金的欠电位溶解和沉积^[18]。当向母电解质体系中添加一定量的 LTC 后 (其中 Ti 和 Al 离子浓度分别为 2.12% 和 0.77%), 当采用 Mo 做工作电极时, 在 -2.0 ~ 0.6 V 扫描范围内出现了 O_8/R_8 和 O_9/R_9 2 对新的氧化还原峰, 此外还出现了 2 个新还原峰 (R_5 和 R_6) 和新的氧化峰 O_{10} 。根据课题组前期研究^[17] 表明氧化

峰 O_8 和 O_9 分别对应 $Ti^{2+} \rightarrow Ti^{3+}$ 和 $Ti^{3+} \rightarrow Ti^{4+}$, 位置 R_8 和 R_9 则为对应的还原峰, 还原峰 R_5 的电位与 $Ti^{2+} \rightarrow Ti$ 还原电位 ($\sim 1.88 V$) 接近, 故 R_5 为 $Ti^{2+} \rightarrow Ti$ 还原峰。根据 Yan 等人^[12] 研究结果, 介于金属 Al 和 Ti 沉积电位之间的还原峰 R_6 则为 Ti-Al 的合金欠电位沉积。此外, 氧化峰 O_{10} 则可能为高温下 $TiCl_3$ 歧化为 $TiCl_2$ 和 $TiCl_4$ 所致。当采用金属 Al 做工作电极时, 除 Mo 工作电极出现的还原峰 R_5 、 R_6 和 R_7 外, 出现了新的还原峰 R_a 和 R_b , 均为欠电

位沉积的 Ti-Al 合金, 根据钛铝合金沉积的还原电位差异, 结合相图初步推断还原电位 $-1.8 V$ (R_a)、 $-1.74 V$ (R_b) 和 $-1.70 V$ (R_7) 可能为 $AlTi_3$ 、 $AlTi$ 和 Al_3Ti 合金。以上表明熔盐电解质体系中 LTC 为逐级还原的历程: $Ti^{3+} \rightarrow Ti^{2+}$, $Al^{3+} \rightarrow Al$, $Ti^{3+}/Al^{3+} \rightarrow Ti-Al$ 合金和 $Ti^{2+} \rightarrow Ti$ 。

为进一步确定温度对含 LTC 矿浆熔盐体系的影响, 对不同温度下体系的 CP 曲线进行测定 (Mo 作工作电极), 结果见图 2。



(a)450 °C; (b)500 °C; (c)550 °C; (d)600 °C; (e)650 °C; (f)700 °C

图 2 不同温度下 KCl-LiCl-MgCl₂-LTC 体系的 CP 曲线

Fig. 2 CP curves of KCl-LiCl-MgCl₂-LTC system at different temperatures

由图 2 可见, 在 450 °C 条件下, 随着扫描电流的下降 (即电流密度 J 增大), CP 曲线稳定平台电位值逐级降低, 主要集中在三个区域: 区域 1 还原电位约为 $-1.4 V$ (vs. Pt), 结合前期研究可知该区域为 $Ti^{3+} \rightarrow Ti^{2+}$; 区域 2 还原电位约为 $-1.6 \sim 1.7 V$ (vs. Pt), 主要为 Al 和 Ti-Al 合金沉积; 区域 3 还原电位约为 $-1.9 V$ (vs. Pt), 主要为金属 Ti 的沉积, 该 CP 曲线整体上与 CV 结果基本一致。随着温度的升高, 区域 1 平台逐步变陡, 当温度达 650 °C 后, 该平台直接消失, 其可能为电解质体系中 $TiCl_3$ 歧化后浓度降低所致。同时出现了还原电位陡降至金属 Ti 电位平台, 然后再缓慢升至钛铝合金电位平台的现象, 且扫描电流越负, 电位陡降时间越短, 且平台越长, 其原因主要为体系中 $AlCl_3$ 呈 Al_2Cl_6 分子态, 出现了 Al^{3+} 的浓差极化现象^[19-20]。总体上随着温度的升高, Al、Ti 和 Ti-Al 间的平台间距将不断缩小, 表明高

温下利于形成 Ti-Al 合金, 不易获得单质 Ti 和 Al。

通过测定图 2 中不同温度下 CP 曲线中 Ti^{3+}/Ti^{2+} 的跃迁时间 τ 可计算出 Ti^{3+}/Ti^{2+} 的扩散系数 D (式 1)^[21]。其中 i 为扫描电流值, A; C_0 为体系中 Ti^{3+} 浓度, mol/dm³; n 为交换电子数; A 为电极面积, cm²。

$$\frac{i\tau^{1/2}}{C_0} = 0.5nFAD^{1/2}\pi^{1/2} = 85.5nD^{1/2}A \quad (1)$$

由式(1)可知, 在温度不变的条件下, 不同电流密度与跃迁时间的平方根乘积为常数, 故对不同温度下的 $J\tau^{1/2}-J$ 曲线进行绘制, 结果见图 3(a)。

由图 3 可见, 同一温度下, 不同电流密度下的 $J\tau^{1/2}$ 值基本不变, 而随着测试温度的增高, $J\tau^{1/2}$ 值逐步降低, 采用式(1)对各温度下的 Ti^{3+}/Ti^{2+} 扩散系数 D 进行计算, 并对 D 结果与 $1/T$ 进行拟合 (见图 3(b)), 结果表明 Ti^{3+}/Ti^{2+} 扩散系数 D 满足式 (2)。

$$\lg D = 3.598 \times 10^{-5} - \frac{0.022}{T} \quad (2)$$

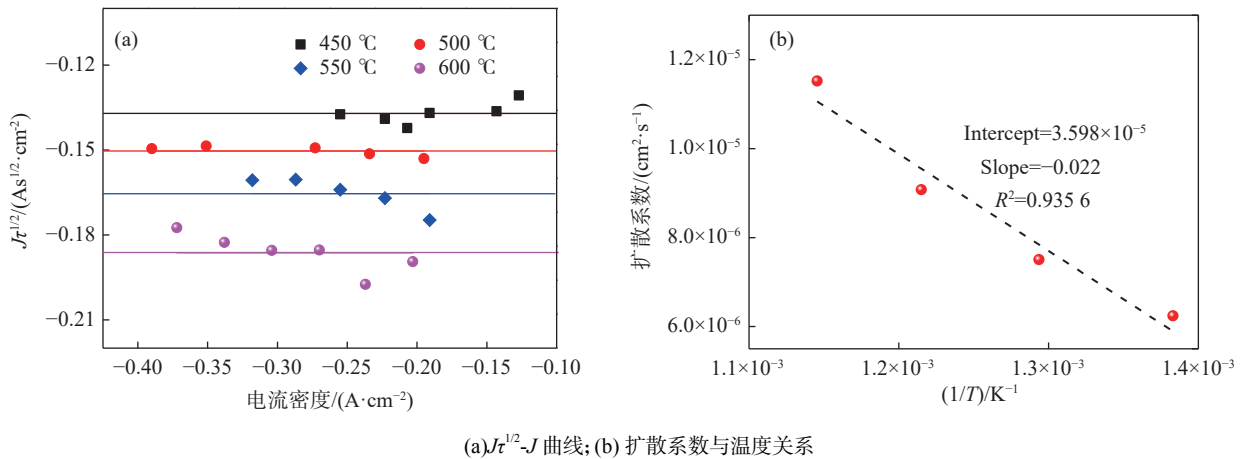


图3 不同温度下 $J\tau^{1/2}$ - J 曲线和其计算的扩散系数与温度关系
Fig. 3 $J\tau^{1/2}$ - J curves and the diffusion coefficient of Ti^{3+}/Ti^{2+} at different temperatures

电解质体系中不同钛离子与钛、铝离子之和摩尔比($[Ti]/([Ti]+[Al])$)对阴极产物中钛离子与钛、铝元素摩尔比和阴极产物物相及形貌的影响如表1所示。由表1可知,随着电解质体系中钛离子与钛、铝离子之和摩尔比($[Ti]/([Ti]+[Al])$)的增加,钛铝合金产品中 $[Ti]/([Ti]+[Al])$ 呈增加趋势,当电解质中 $[Ti]/([Ti]+[Al])$ 摩尔比为 0.15(电解 10~12 h 阶段)时,电解产物主要为金属 Al 和 Al_3Ti 合金。随着电解质体系中 $[Ti]/([Ti]+[Al])$ 摩尔比的增加,即体系钛离子浓度的增加,阴极产品变化规律为: $Al/Al_3Ti \rightarrow Al_3Ti_2/Al_5Ti_2 \rightarrow AlTi/Al_{0.64}Ti_{0.36} \rightarrow Al_{0.64}Ti_{0.36}/AlTi_3 \rightarrow AlTi_3 \rightarrow AlTi_3/Ti \rightarrow Ti$ 。随着电解质体系中钛离子浓度增加,阴极产物呈现粗枝晶-细枝晶-细球状结构-粗球状团聚体-细球状团聚体-细球多孔状-多孔状结构变化规律。

表1 电解质中 $[Ti]/([Ti]+[Al])$ 比例对阴极产物组成及形貌的影响

Table 1 The effect of molar ratios of $[Ti]/([Ti]+[Al])$ in electrolytes on the compositions and morphology of cathodic products

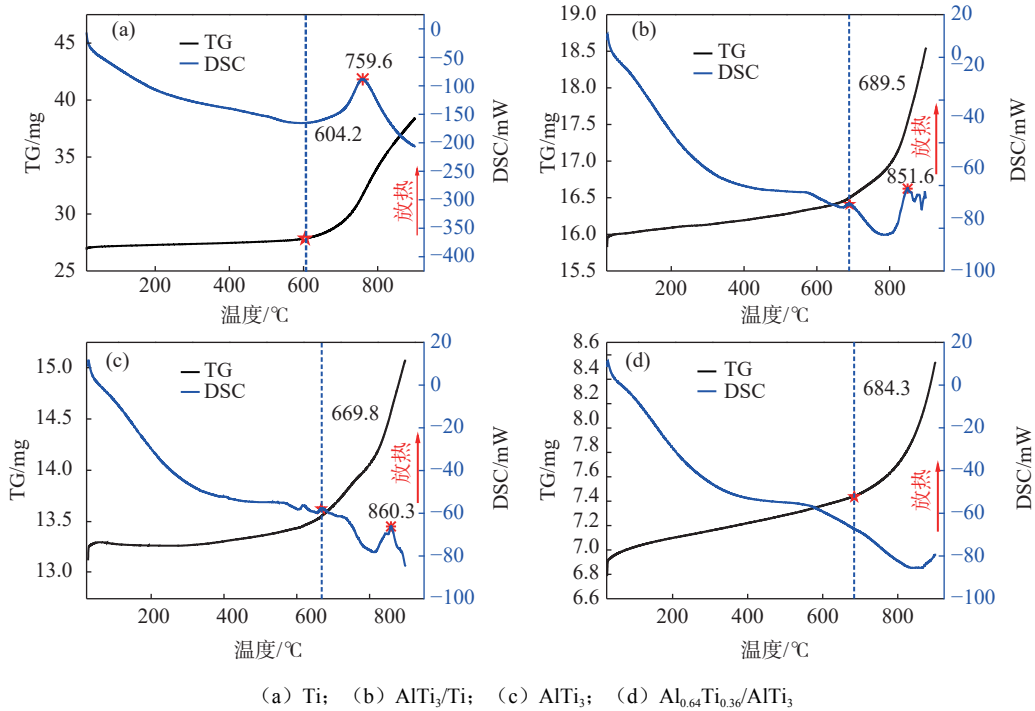
电解质 $[Ti]/([Ti]+[Al])$	阴极产物 $[Ti]/([Ti]+[Al])$	物相组成	形貌特征
0.15	0.182	Al, Al_3Ti	粗大枝晶
0.38	0.394	Al_3Ti_2 , Al_5Ti_2	细枝晶
0.50	0.485	$AlTi$, $Al_{0.64}Ti_{0.36}$	细球状结构
0.69	0.725	$Al_{0.64}Ti_{0.36}$, $AlTi_3$	粗状团聚体
0.77	0.764	$AlTi_3$	细球状团聚体
0.83	0.880	$AlTi_3$, Ti	细球多孔状
1.00	1.000	Ti	多孔状

2.2 钛铝合金高温抗氧化性

熔盐电解制备的 Ti、 $AlTi_3/Ti$ 、 $AlTi_3$ 和 $Al_{0.64}Ti_{0.36}/AlTi_3$ 四种粉末的热重-差热(TG-DSC)测试结果如图4所示。由图4可知,当氧化温度达到 604.2 °C 后,金属钛粉表现出明显氧化增重现象,表明该温度下金属钛开始氧化,当温度达到 759.6 °C 时出现了明显的放热峰,说明该温度以上金属钛表现出了剧烈氧化。 $AlTi_3/Ti$ 和 $AlTi_3$ 两种合金的起始和剧烈氧化温度均高于金属钛粉,表明钛铝合金的抗高温氧化性强于金属钛,故采用铝含量更高的 $Al_{0.64}Ti_{0.36}/AlTi_3$ 产品时,其剧烈氧化放热峰甚至超过了 900 °C,总体上随着钛铝合金中 Al 含量的增加,其抗高温氧化性逐渐增强,但三种钛铝合金的初始氧化温度间存在一定差异,原因可能是受粉末粒径差异的影响^[18]。

为深入分析致密性对钛铝合金高温氧化性能的影响,以电解所获的 $Al_{0.64}Ti_{0.36}/AlTi_3$ 粉末为原料进行烧结和熔炼两种方式处理,所获钛铝合金的金相组织形貌如图5所示。由图5可见,烧结和熔炼两种方式所获的钛铝合金产品均呈双态组织,但烧结钛铝合金中的孔洞明显多于熔炼钛铝合金,因为 1200 °C 的烧结温度远未达到钛铝合金熔点,仅粉末接触面位置出现烧结现象。为进一步分析双态组织结构,对熔炼的钛铝合金进行金相和 SEM-EDS 表征,结果如图6所示。由图6可见,熔炼钛铝合金外观结构致密,表面存在少量氧化膜,使得金属光泽变暗,钛铝合金锭中的双态为等轴的 α_2 相和层状的 γ 相,其中基体 γ 相中 Al 元素含量高于 α_2/γ 双态,约 6%。

烧结、铸锭和 Ti48Al2Cr2Nb 三种钛铝合金的高温 TG-DSC 曲线如图7所示。



(a) Ti; (b) AlTi₃/Ti; (c) AlTi₃; (d) Al_{0.64}Ti_{0.36}/AlTi₃
 图 4 不同钛铝比([Ti]/([Ti]+[Al]))合金产品氧化的 TG-DSC 曲线
 Fig. 4 TG-DSC curves of Ti-Al alloy products with the change of [Ti]/([Ti]+[Al])

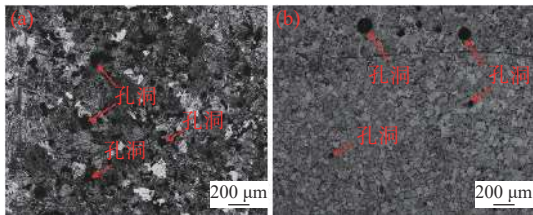


图 5 烧结(a)和熔锭(b)钛铝合金的金相组织形貌
 Fig. 5 Metallographic morphology of sintered and ingot Ti-Al alloys

由图 7 可知, 烧结钛铝合金的起始氧化温度较粉末原料(684.3 °C)提高 153.5 °C, 而钛铝合金锭的起始氧化温度进一步提高 61.1 °C, 说明随着钛铝合金产品致密度的增加, 其高温抗氧化性逐渐增强。此外, 图 7 还表明熔锭钛铝的起始氧化温度较商品 Ti48Al2Cr2Nb 合金锭高 20.2 °C, 说明电解所获钛铝合金的高温抗氧化性优于商用熔锭钛铝合金。高温氧化后的铸锭钛铝和熔锭钛铝的微观形貌见图 8。

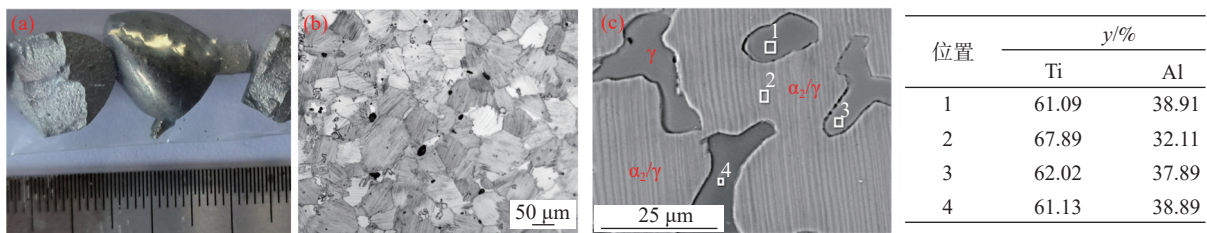


图 6 钛铝合金锭的外观(a)、金相组织(b)和 SEM-EDS(c)结果
 Fig. 6 Appearance (a), metallographic structure (b) and SEM-EDS (c) of Ti-Al alloy ingot

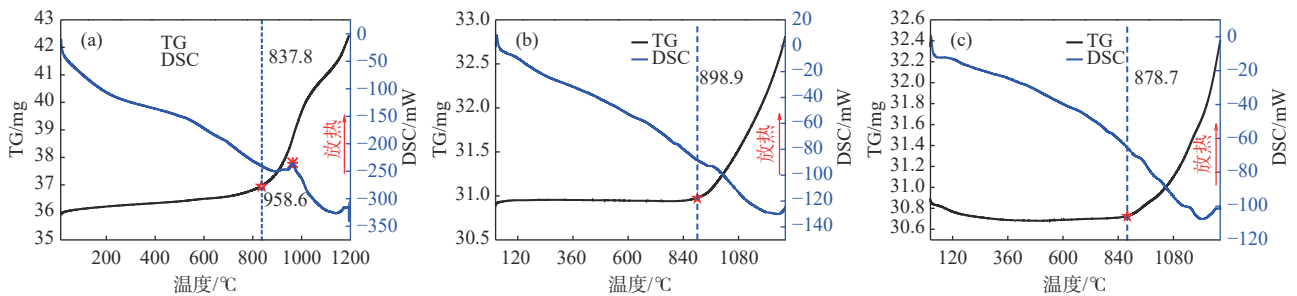


图 7 烧结钛铝(a)、熔锭钛铝(b)和 Ti48Al2Cr2Nb(c)合金的 TG-DSC 曲线
 Fig. 7 TG-DSC curves of the sintered Ti-Al (a), ingot Ti-Al (b) and Ti48Al2Cr2Nb alloys (c)

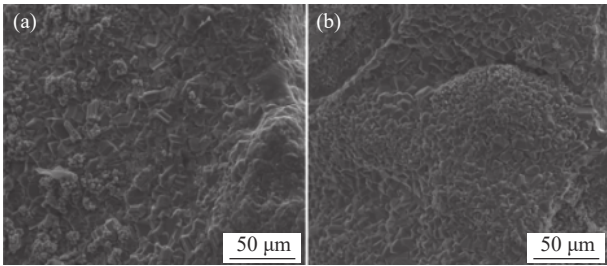


图8 氧化后熔锭钛铝(a)和Ti48Al2Cr2Nb(b)合金的SEM形貌

Fig.8 SEM images of the Ti-Al ingot (a) and Ti48Al2Cr2Nb alloys (b) after oxidation

由图8可见,铸锭钛铝合金和Ti48Al2Cr2Nb合金经高温氧化后表明结构较为致密,但铸锭钛铝合金的表面氧化物颗粒粒径略高于Ti48Al2Cr2Nb合金,为进一步分析这两者氧化产物间的差异,分别取一定量的铸锭钛铝合金和Ti48Al2Cr2Nb合金于900℃温度下进行5h的空气氧化,氧化前后的质量变化见表2。由表2可见,铸锭钛铝合金900℃氧化的增重率为1.36%,为Ti48Al2Cr2Nb合金的1.39倍。两者合金氧化后的表层厚度结果如图9所示,由图9可知,铸锭钛铝合金的表面氧化厚度约为20~30μm,而Ti48Al2Cr2Nb的表面氧化厚度仅为10~20μm,表明铸锭钛铝合金表面氧化厚度高

于Ti48Al2Cr2Nb合金,故而铸锭钛铝合的高温氧化性要强于Ti48Al2Cr2Nb合金。

表2 钛铝合金锭高温氧化后重量变化情况

Table 2 Weight changes of Ti-Al alloy ingot after high-temperature oxidation

合金类别	氧化前/g	氧化后/g	增重率/%
钛铝合金锭	3.018	3.059	1.36
Ti48Al2Cr2Nb	1.222	1.229	0.57

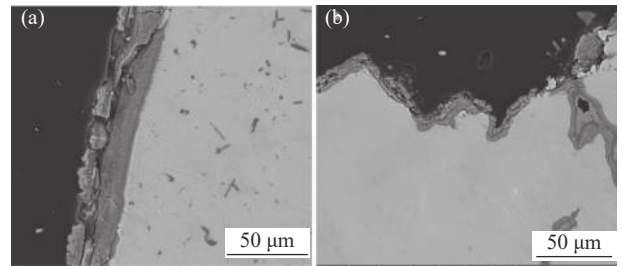


图9 熔锭钛铝(a)和Ti48Al2Cr2Nb(b)合金表面氧化层厚度检测结果

Fig.9 Results of surface oxide layer thickness of Ti-Al ingot and Ti48Al2Cr2Nb alloys

为进一步分析钛铝合金高温氧化机理,将烧结的钛铝合金置于900℃下空气氧化5h,对氧化产物进行MLA和SEM-EDS分析,结果如图10所示。

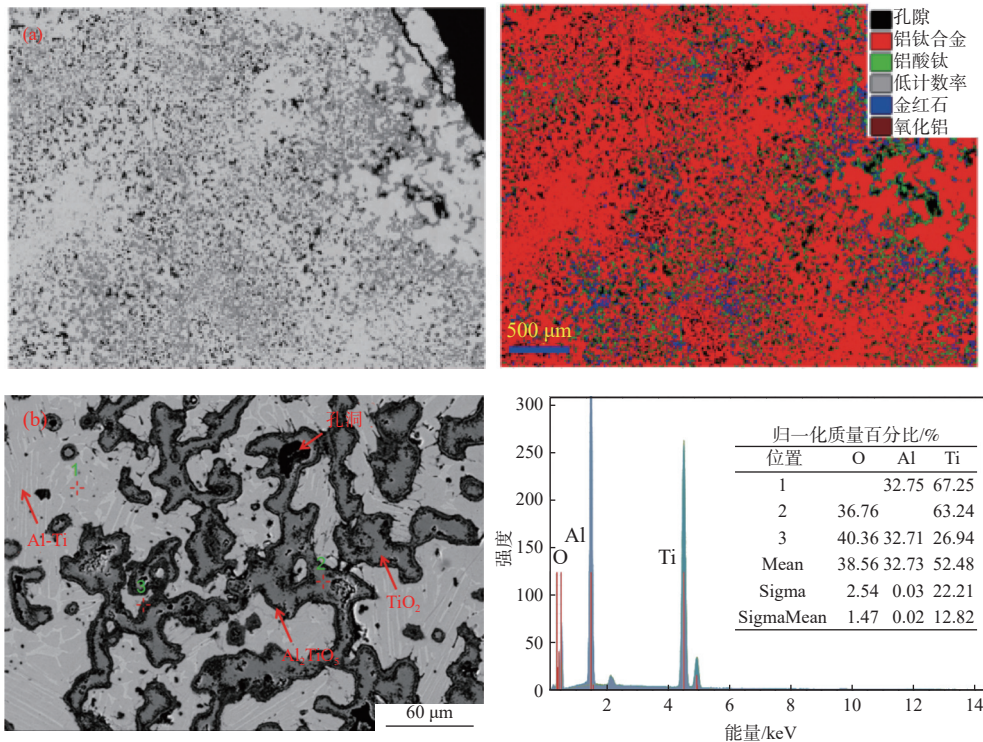


图10 钛铝合金氧化产物的MLA色差图(a)和SEM-EDS结果(b)

Fig.10 MLA color difference diagram (a) and SEM-EDS of Ti-Al alloys (b) after oxidized

由图 10 可知, 钛铝合金氧化产物并未被完全氧化为氧化物, 氧化主要从烧结片表面和内部孔洞界面处开始逐渐向钛铝合金基体扩散, 钛铝合金表面先后被铝酸钛和金红石(氧化铝)包裹, 表明钛铝合金氧化为 Ti-Al 合金→铝酸钛(Al_2TiO_5)→金红石/氧化铝的逐级氧化过程, 并且形成的氧化物层可有效防止钛铝合金的进一步氧化。

3 结论

采用 CV、CP、TG-DSC、MLA 等方法对 LTC 浆料在熔盐体系中电化学行为及合金产品的高温抗氧化特性进行研究, 获得如下结论:

1) LTC 的电化学行为表明 Ti-Al 合金可在阴极沉积, 且在熔盐电解质体系中 LTC 为逐级还原的历程: $\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{2+}$, $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Al}$, $\text{Ti}^{3+}/\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Ti-Al}$ 合金和 $\text{Ti}^{2+} \rightarrow$

Ti, 其中 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}$ 的扩散系数 D 满足 $\lg D = 3.598 \times 10^{-5} - \frac{0.022}{T}$ 。

2) 随着电解质体系中钛离子浓度的增加, 钛铝合金的组分变化规律为: $\text{Al}/\text{Al}_3\text{Ti} \rightarrow \text{Al}_3\text{Ti}_2/\text{Al}_5\text{Ti}_2 \rightarrow \text{AlTi}/\text{Al}_{0.64}\text{Ti}_{0.36} \rightarrow \text{Al}_{0.64}\text{Ti}_{0.36}/\text{AlTi}_3 \rightarrow \text{AlTi}_3 \rightarrow \text{AlTi}_3/\text{Ti} \rightarrow \text{Ti}$, 产品形貌变化规律为: 粗枝晶→细枝晶→细球状结构→粗球状团聚体→细球状团聚体→细球多孔状→多孔状结构。

3) 钛铝合金中随着铝含量和产品致密性的增加, 合金的抗高温氧化性能逐渐增强, $\text{Al}_{0.64}\text{Ti}_{0.36}/\text{AlTi}_3$ 合金经高温熔炼后呈 Al 含量更高的 α_2/γ 和 γ 组织, 使其高温抗氧化性能优于商用 Ti48Al2Cr2Nb。钛铝合金产品高温氧化历程为: Ti-Al 合金→铝酸钛→金红石/氧化铝, 并且形成的氧化物层可有效防止钛铝合金的进一步氧化。

参考文献

- [1] Wu L, Xia J, Cao H, *et al.* Improving the high-temperature oxidation resistance of TiAl alloy by anodizing in methanol/NaF solution[J]. *Oxidation of Metals*, 2018, 90: 617-631.
- [2] Wu X. Review of alloy and process development of TiAl alloys[J]. *Intermetallics*, 2006, 14(10-11): 1114-1122.
- [3] Chen Yuyong, Zhang Shuzhi, Kong Fantao, *et al.* Progress in β -solidifying γ -TiAl based alloys[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2012, 36(1): 154-160.
(陈玉勇, 张树志, 孔凡涛, 等. 新型 β - γ TiAl 合金的研究进展 [J]. *稀有金属*, 2012, 36(1): 154-160.)
- [4] Zhang X, Li C, Wu M, *et al.* Atypical pathways for lamellar and twinning transformations in rapidly solidified TiAl alloy[J]. *Acta Materialia*, 2022, 227: 117718.
- [5] Ouyang Hongwu, Liu Yong, He Yuehui, *et al.* Development and application of TiAl base alloy valve[J]. *Materials Reports*, 2003, 17(4): 8-10.
(欧阳鸿武, 刘咏, 贺跃辉, 等. TiAl 基合金排气阀的研制和应用前景 [J]. *材料导报*, 2003, 17(4): 8-10.)
- [6] Yuan Naiqiang, Xu Yong, Xu Rongfu, *et al.* Research on the casting process of high Nb-TiAl alloy exhaust valve[J]. *Foundry Technology*, 2018, 39(12): 2728-2731.
(袁乃强, 徐勇, 许荣福, 等. 高 Nb-TiAl 合金排气阀铸造成形工艺研究 [J]. *铸造技术*, 2018, 39(12): 2728-2731.)
- [7] Yang Rui. Advances and challenges of TiAl base alloys[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2015, 51(2): 129-147.
(杨锐. 钛铝金属间化合物的进展与挑战 [J]. *金属学报*, 2015, 51(2): 129-147.)
- [8] Wang Mengguang, Sun Jianke, Chen Zhiqiang. Current status on melting and casting process of gamma TiAl based alloy[J]. *Titanium Industry Progress*, 2010(4): 1-4.
(王孟光, 孙建科, 陈志强. TiAl 基合金的熔炼与铸造成形工艺研究现状 [J]. *钛工业进展*, 2010(4): 1-4.)
- [9] Yu Lanlan, Mao Xiaonan, Zhang Yingming, *et al.* Development of electron-beam cold hearth single melt process for titanium alloy ingots[J]. *Titanium Industry Progress*, 2009(2): 14-18.
(于兰兰, 毛小南, 张英明, 等. 电子束冷床炉单次熔炼钛合金铸锭研究进展 [J]. *钛工业进展*, 2009(2): 14-18.)
- [10] Narayana P L, Li C L, Kim S W, *et al.* High strength and ductility of electron beam melted β stabilized γ -TiAl alloy at 800 °C [J]. *Materials Science and Engineering*, 2019, 756(5): 41-45.
- [11] Hu D, Dolganov A, Ma M, *et al.* Development of the Fray-Farthing-Chen Cambridge process: towards the sustainable production of titanium and its alloys[J]. *JOM*, 2018, 70(2): 129-137.
- [12] Yan B, Yan Y, Zhang M, *et al.* Electrochemical formation of titanium aluminum alloys from Ti_2O_3 in-situ chloridized by AlCl_3 in chloride melts[J]. *Electrochimical Acta*, 2016, 188: 269-276.

(下转第 48 页)