



钛铝合金及其金属间化合物制备工艺研究进展

郭佳明, 梁精龙, 李慧, 徐正震

(华北理工大学冶金与能源学院 现代冶金技术教育部重点实验室, 河北 唐山 063210)

摘要: 随着我国航空航天及民用机械领域的快速发展与应用, 钛铝合金制品生产和使用需求量不断增加, 研究低成本、高性能的钛铝合金制备工艺已经被提上日程。通过对粉末冶金、铝热还原、电沉积以及熔盐电解制备钛铝合金的工艺、原理、优缺点进行总结, 并指出了未来的研究方向。

关键词: 钛铝合金; 金属间化合物; 制备

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.03.001

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2022) 03-0001-05

低密度的钛铝合金及其金属间化合物在高温下具有良好的抗氧化与抗蠕变能力、优异的比弹性模量, 被认为是可以替代镍基高温合金的理想候选材料, 成为了研究中的热点^[1-3]。近年来, 钛铝合金材料在核工业、化工石化、航空航天、体育用品、冶金及生物医疗修复等领域也开始迅速发展^[4-5]。铝是地壳中含量最丰富的金属 (约8.8%), 由于其密度低 (2.71 g/cm^3) 和较高的耐腐蚀性, 得到了广泛的应用^[4]; 另一方面, 全球钛氧化物储量巨大, 在金属中仅次于铁、铝和镁, 排名第四, 其中金红石 (TiO_2) 和钛铁矿 (FeTiO_3) 已成功地用于通过电炉冶炼和湿法冶金工艺提取各种钛产品^[6], 但由于工业上生产钛铝合金材料周期长, 价格昂贵, 极大的限制了其在许多领域的应用。因此, 在新材料的竞争中, 制备成本低、周期短、高性能的钛铝合金材料新工艺成为了取胜的关键, 改进现有的制备钛铝合金工艺, 开展钛铝合金及其金属间化合物材料节能制备的研究也是必要的。

1 粉末冶金工艺

粉末冶金 (PM) 工艺^[7] 具有接近最终金属成

形的性能, 一直被推荐作为生产低成本钛合金零件的有效方法^[8], 其工艺制备流程^[9] 为: ①首先制备合金粉末; ②将粉末元素进行均匀混合; ③室温将混合粉末进行模压; ④在可控气氛炉中烧结以在粉末元素之间建立结合; ⑤进行后期处理。合金形态与降低制造成本的最大化来自于所选的起始原料、合金元素以及用于生产合金的加工步骤的组合^[10]。

Al_3Ti 相的形成可显著增强铝基复合材料的强度与刚度, 在高温下具有良好的热稳定性。A Rezaei 等^[11] 以工业纯 Al 粉与 Ti 粉为起始原料, 将 Al-5%Ti 粉末机械球磨、脱气、通过钢模进行冷压再热挤压制备直径为 10 mm 的复合棒, 在 600℃ 分别热处理 0、4、10 h, 采用粉末冶金工艺制备了不同金属间相的 Al_3Ti 合金, 通过延长加热时间增加了 Al_3Ti 合金相的体积分数, 增加了 Al-5%Ti 复合材料的弯曲强度, 热处理 4 h 后, 复合样品的最大弯曲强度为 377 MPa, 但将加热时间增加到 10 h 会导致强度降低。低密度、高硬度、耐高温的钛铝合金材料在发动机领域中得到了广泛的应用。罗铜等^[12] 以 TiH_2 和 Al 粉为原料, 将均匀混合的原料压坯, 然后分别在不同温度下进行

收稿日期: 2020-05-12

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52074125)

作者简介: 郭佳明 (1995-), 男, 硕士研究生, 研究方向为冶金热能工程。

通信作者: 梁精龙 (1979-), 男, 博士, 教授, 主要从事冶金过程系统节能、资源能源综合利用等研究工作。

烧结, 采用粉末冶金微波烧结的方法制备钛铝合金, 增加 TiH_2 的含量可降低钛铝合金密度, 增加硬度, 且 TiH_2 为 15% 时, 可得到较高的合金硬度; 提高烧结温度能够增强钛铝合金的硬度, 温度达到 800°C 时, 产物中得到 Al_3Ti 相较于多且分布比较均匀的合金相。

采用粉末冶金工艺均可成功制备出性能良好的钛铝合金, 粉末冶金工艺可制备出净成形的合金, 大大减少了后期的处理工作, 但对制粉要求较高, 且烧结温度基本都需要在高温下进行, 从而增加了反应的能耗。

2 铝热还原工艺

铝热还原工艺^[13]利用自蔓延高温合成 (SHS) 较多, SHS 是将金属粉末混合物压缩并加热到低于所生产材料熔点的温度, 由于反应是放热的, 达到反应的起始温度后, 无需进一步加热, 反应会利用自身的能量自发进行, 并且反应非常快^[14], 但最终产物总是多孔的, 不易研磨, 需要进一步球磨才能达到所需的粉末尺寸。

由于纯钛金属生产价格昂贵, 以纯钛金属作为制备 TiAl 合金的原料更增加了成本, 而利用高含钛炉渣作为原料生产 TiAl 金属间化合物合金可作为生产低成本 TiAl 合金的工艺之一。Lan M 等^[15]将酸溶性钛渣、Al 粉和 CaO 进行研磨、混合、加热、熔炼、冷却, 采用铝热还原反应成功制备出具有良好渣-金分离性能的 TiAl 金属间化合物合金, TiAl 合金的成分主要受 Al 含量的影响; 加入 CaO 能够改变渣的流动性从而促进渣-金的分离, 也能增加元素的回收率, 大多数还原元素的回收率都高达 95% 左右; 可通过增加温度与保温时间提高炉渣还原速率。开发生产率高、无污染的循环冶金工艺越来越被人们所关注, Kun Zhao 等^[16]以 Na_2TiF_6 和 Al 粉末为原料, 在室温下机械球磨 12 h, 40 MPa 压力压块, 放入钨坩埚中, 在 1050°C 真空条件下保温 3 h, 将分离出的金属与蒸馏产物从炉中取出, 金属在真空条件下通过机械研磨获得不同粒度的合金粉末, 蒸馏产物与 Al 粉按质量比 10:3 混合, 在温度 1100°C , Ar 气氛下进行二次还原 2 h, 采用两步铝热还原工艺, 实验中几乎所有的 Ti 与 Al 都是以 Ti-Al 金属间化合物、Al-Ti 合金及冰晶石的形式被提取出来。该方

法操作简单, 实验过程中不产生垃圾废物, 不污染环境, 且所有产物都可进行下一级利用适合工业化生产, 但准备过程需要较高的温度以及真空度。

铝热还原工艺对制备钛铝合金的设备要求比较简单, 广泛用于工业上生产钛铝合金材料, 但是, 合金产物中存在氧化物夹杂或 O、C 等杂质, 渣—金分离比较困难, 需要先制备中间合金, 然后再进一步进行精炼。

3 电沉积工艺

电沉积工艺^[17]是指在含有金属或合金元素的离子液体、化合物水溶液或熔融盐中, 在电极表面进行电化学沉积制备金属或合金的过程, 沉积可以在阴极或阳极或开路发生^[18]。阴极电沉积所需的组件有: ①阴极—电沉积的基底; ②可溶性或不溶性阳极; ③导电离子电解质; ④阴极反应物—待沉积的可溶性电活性离子; ⑤施加外界电场^[19]。在电沉积多种元素以形成合金时, 要求它们的还原电位相差很小, 如果还原电位有显著差异, 则需要改变电解质中盐的浓度或使用络合剂使它们的沉积电位接近。

离子液体具有熔点低、热稳定性高等特点, 是制备不同合金的理想介质。Lahiri A 等^[20]采用 1-乙基-3-甲基咪唑氯化物 (EmimCl) 与无水 AlCl_3 为离子液体电解质, 将两个金属钛电极 (阳极与阴极) 分别移入电解质中, 并对其施加电位, 实验在 $100\pm 2^\circ\text{C}$ 下进行 4 h。在低电位下, 钛的存在阻碍了反应, 减少了铝和铝钛合金在阴极上的形成, 但在较高电位下, 有大量 Al_3Ti 合金生成, 当电极电位从 1.5 V 增加到 3.0 V 时, Al_3Ti 的沉积量以 0.5 V 的速度递增。实验也发现在酸性离子液体中, Ti 与 Al 形成络合物, 从而形成 Al_3Ti 合金, 也有助于 AlCl_4^- 相的形成。Pradhan D 等^[21]采用 $\text{TiCl}_4\text{-AlCl}_3\text{-1-丁基-3-甲基咪唑氯化物}$ (BMI-MCl) (摩尔比 0.019:2:1) 为离子液体电解质; 阴极和阳极均采用钛箔; 参比电极为钛丝, 研究了在不同温度 ($70\sim 125$) $\pm 3^\circ\text{C}$ 和不同槽电压 (1.5~30.V) 下电沉积 4 h 进行制备 Ti-Al 合金的实验。结果表明: 在高压 (2.5~3.0 V) 和高温 ($100\sim 125^\circ\text{C}$) 条件下, 镀层晶粒粗大, 不均匀; 在较低的外加电压 (1.5~2.5 V) 下, Ti-

Al 合金颗粒光滑、光亮、细小，Ti 含量约为 15%~27%，电流效率约为 25%~38%，电流效率低的原因是电极上形成了 TiCl_3 钝化层，减缓了氧化还原反应动力学，降低了阴极电流密度和电流效率，估计生产 Ti-Al 合金的能耗为 16.63~31.98 kWh/kg，确定了槽电压范围为 1.5~2.0 V，温度范围为 70~100℃，时间为 4 h 是生成细小颗粒和高 Ti 含量的 Al-Ti 合金最佳工艺条件。采用电沉积的方法可在较低的槽电压与温度的条件下制备 Ti-Al 合金，但由于电流效率低从而增加了反应能耗，并且实验均采用纯钛为原料同时也增加了实验成本。

由于金属 Al、Ti 及其合金具有较高氢超电势，无法从水性电解质中制备，因此采用室温离子液体电沉积方法制备 Ti-Al 合金是非常有吸引力的，因为电沉积工艺可以保持产物成分均匀性，并且可以实现更细的晶粒尺寸，室温离子液体具有可忽略蒸汽压、降低反应能耗、对环境友好等优势，但电沉积工艺也存在电流效率低，需要纯钛金属为原料增加了制备成本等缺点，仍需要提高改善。

4 熔盐电解工艺

熔盐电解工艺^[22]是采用熔融盐作为电解质，熔盐具有良好的导电性与离子传递能力以及较小的极化过程等特点，能够满足长时间、大电流、高温制备容易二次氧化的金属或合金^[23]，与 Kroll 法相比，采用 TiO_2 作为前驱体是制备金属钛及钛合金的优势之一，因为 TiO_2 比 TiCl_4 更容易运输和储存。Fray-Farthing-Chen (FFC) 剑桥工艺^[24]以氧化物为阴极前驱体，石墨棒（或惰性电极）为阳极，将金属氧化物直接转化为金属或合金，在批量生产和经济上具有很好的优势。

在减少杂质含量提高钛粉纯度的前提下，以简短的工艺实现合金化是必要的。闫蓓蕾^[25]采用三电极体系（钼丝为工作电极、石墨为对电极、 Ag/AgCl 为参比电极）进行熔盐电解实验，以 AlCl_3 为氯化剂，将 Ti_2O_3 氯化为 TiCl_3 ，加入等摩尔 NaCl-KCl 熔盐体系中，温度为 750℃，-1.3 V 恒电位电解 3 h，在钼电极上检测到 TiAl_2 、 TiAl_3 相，采用 Ti_2O_3 与 AlCl_3 共沉积方法熔盐电解制备钛铝合金，但产物中仍有未被完全合金化的金

属 Ti 和 Al，需要进一步做提纯处理。王汝佳^[26]采用 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 、尿素和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为原料，通过低温燃烧合成法制备 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合粉体，将其模压成圆片样品作为阴极，阳极为石墨，电解质为 $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$ 熔盐（摩尔比为 2:1）体系，电解温度 800℃，电解电压 3.2 V，电解时间 25 h 后出现 Al_3Ti 合金相，得出：电流密度随施加电压增加而增加，随着电解时间的增加逐渐减小并趋于一个较小且稳定的值。采用熔盐电解工艺能够从钛和铝的氧化物中直接电解制备钛铝合金，但电解过程需要较大的电压及较长的电解时间，高温熔盐在操作上也存在危险性。

熔盐电解工艺具有成本低、合金质量好、易于连续化生产等优势，具备良好的发展潜力，从高温熔融氯化物/氟化物熔体中电精炼金属钛及钛合金已经得到了广泛的研究，但熔盐存在高熔点导致反应温度高从而增加了反应能耗，同时高粘度熔盐强腐蚀性导致设备使用周期短等缺点。

5 结论与展望

在实际的制备钛铝合金过程中仍有许多挑战需要克服。粉末冶金工艺是制备钛铝合金的传统方法，使用预合金或混合元素等不同类型的粉末可以扩大不同应用，达到所需要的性能范围，低成本地制造组织细小、力学性能可接受接近净形状的钛铝合金零件，然而，高温下变形抗力高、热塑性差的粉末高温合金加工窗口窄，难以成功模压，模压过程中也需要成本较高的模具。铝热还原工艺是目前生产钛铝合金的常用方法，需要先利用铝的还原性将含钛氧化物还原为单质钛，再与液态铝固溶形成钛铝合金，产物不均匀、损耗大，另一方面，必须要考虑钛铝合金的均匀化程度，钛铝合金均匀化程度低将导致成品率低。电沉积工艺可以获得成分和结构均匀且可控钛铝合金镀层，已经成为一种技术上可行的制备途径，可以生产厚度不同的金属、合金及复合涂层，但沉积速率低、成本高、工业化难度大，离子液体的合成复杂且成本可能很高，因此它们在大规模应用中的应用到目前为止还受到限制。熔盐电解工艺具有熔盐成本低、对环境友好等优点，然而，需要长时间电解仍然是一个不可避免的缺点。为了克服这些缺点，有必要寻找有前途

的、有效的降低能耗、促进还原过程的途径,近年来,研究者在提高阴极烧结温度、成型压力等方面做了许多努力。电解过程中产生的 CO/CO_2 气体也是还未实现工业化的重要原因,因此,氧分压问题也需要解决。

未来的研究方向是:1) 粉末冶金工艺应该研制出成本低,损耗小的模具以及进一步深化制粉步骤;2) 铝热还原工艺可采用自蔓延高温合成、球磨和放电等离子烧结等复合加工技术进行制备钛铝合金,增加产品的质量;3) 电沉积工艺寻找低成本,高品质的电解质则是研究的重点;4) 对于熔盐电解工艺,采用两种或几种混合熔盐作为电解质,以提高电解效率降低电解时间,解决氧分压问题也需要进一步研究;5) 可采用二种或多种工艺结合降低制备成本提高制备效率,研究出最适合绿色工业化低成本生产钛铝合金的新工艺。

参考文献:

- [1] 李军, 吴恩辉, 杨绍利, 等. 电铝热还原法制备的钛铝合金真空磁悬浮精炼研究[J]. *钢铁钒钛*, 2019, 40(2):41-49.
LI J, WU E H, YANG S L, et al. Research on vacuum magnetic levitation refining of titanium-aluminum alloy prepared by electrothermal reduction method[J]. *Iron and Steel Vanadium and Titanium*, 2019, 40(2):41-49.
- [2] 张哲, 张利国, 肖增华, 等. 钛/铝异种合金 FSLW 接头的成形与组织研究[J]. *热加工工艺*, 2018, 47(17):190-192.
ZHANG Z, ZHANG L G, XIAO Z H, et al. Research on the formation and structure of titanium/aluminum dissimilar alloy FSLW joints[J]. *Hot Working Technology*, 2018, 47(17):190-192.
- [3] 杨康, 孙红亮, 陈志元, 等. 镀镍碳纳米管/TiAl 复合材料的制备与性能[J]. *金属热处理*, 2019, 44(10):166-169.
YANG K, SUN H L, CHEN Z Y, et al. Preparation and properties of nickel-plated carbon nanotubes/TiAl composites[J]. *Heat Treatment of Metals*, 2019, 44(10):166-169.
- [4] 周泉, 丁泽良, 王易, 等. Ti6Al4V 钛合金表面 $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-Ti/Ti}$ 多涂层的制备与性能研究[J]. *包装学报*, 2019, 11(6):23-30.
ZHOU Q, DING Z L, WANG Y, et al. Preparation and properties of $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-Ti/Ti}$ multi-coating on Ti6Al4V titanium alloy surface[J]. *Packaging Journal*, 2019, 11(6):23-30.
- [5] 王月林, 黄烜昭, 李小强, 等. TA15 钛合金深腔形零件超塑成形试验与仿真研究[J]. *锻压技术*, 2015, 40(9):37-42.
WANG Y L, HUANG X Z, LI X Q, et al. Superplastic forming experiment and simulation study of TA15 titanium alloy deep cavity parts[J]. *Forging Technology*, 2015, 40(9):37-42.
- [6] Handong Jiao, Weili Song, Haosen Chen, et al. Sustainable recycling of titanium scraps and purity titanium production via molten salt electrolysis[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020:261.
- [7] 魏文庆, 曹光明, 刘炳强, 等. 粉末冶金 Nb-35Ti-6Al-5Cr-8V 合金组织演变及其力学行为[J]. *稀有金属材料与工程*, 2019, 48(12):4106-4112.
WEI W Q, CAO G M, LIU B Q, et al. Microstructure evolution and mechanical behavior of powder metallurgy Nb-35Ti-6Al-5Cr-8V alloy[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2019, 48(12):4106-4112.
- [8] Niu H Z, Zhang H R, Sun Q Q, et al. Breaking through the strength-ductility trade-off dilemma in powder metallurgy Ti-6Al-4V titanium alloy[J]. *Materials Science and Engineering:A*, 2019, 754:361-369.
- [9] Nassar A E, Nassar E E. Properties of aluminum matrix nano composites prepared by powder metallurgy processing[J]. *Journal of King Saud University-Engineering Sciences*, 2017, 29(3):295-299.
- [10] Bolzoni L. Low-cost Fe-bearing powder metallurgy Ti alloys[J]. *Metal Powder Report*, 2019, 74(6):308-313.
- [11] A Rezaei, HRM Hosseini. Investigating the effect of heat treatment on the fracture toughness of a hot extruded Al-Ti composite produced by powder metallurgy route[J]. *Materials Science and Engineering:A*, 2020, 771:138573.
- [12] 罗铜, 许磊, 刘建华, 等. 微波烧结制备钛铝合金研究[J]. *稀有金属*, 2019:1-8.
LUO T, XU L, LIU J H, et al. Research on microwave sintering of titanium and aluminum Alloys[J]. *Rare Metals*, 2019:1-8.
- [13] 程楚, 豆志河, 张延安, 等. 铝热还原制备 Ti-6Al-4V 合金的热力学和动力学[J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2018, 39(5):638-642.
CHENG C, DOU Z H, ZHANG T A, et al. Thermodynamics and kinetics of Ti-6Al-4V alloy prepared by aluminothermic reduction[J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science Edition)*, 2018, 39(5):638-642.
- [14] Knaislova A, Novak P, Cabibbo M, et al. Combination of reaction synthesis and Spark Plasma Sintering in production of Ti-Al-Si alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*,

2018:317-326.

[15] Lan M, Rongxun P, Shaoli Y, et al. Preparation of multi-components TiAl based alloy by aluminothermic reduction of acid soluble titanium bearing slag[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2018, 47(5):1411-1421.

[16] Kun Zhao, Naixiang Feng, Yaowu Wang. Fabrication of Ti-Al intermetallics by a two-stage aluminothermic reduction process using Na_2TiF_6 [J]. *Intermetallics*, 2017:85.

[17] 路云舒. 氯铝酸离子液体电沉积铝钛合金行为研究 [D]. 沈阳: 沈阳师范大学, 2016.

LU Y S. Study on the behavior of electrodeposition of aluminum-titanium alloy with chloroaluminate ionic liquid[D]. Shenyang: Shenyang Normal University, 2016.

[18] Yang S, Yang F, Liao C, et al. Electrodeposition of magnesium-yttrium alloys by molten salt electrolysis[J]. *Journal of Rare Earths*, 2010, 28(S1):385-388.

[19] Saji V S. Electrodeposition in bulk metallic glasses[J]. *Materialia*, 2018:1-11.

[20] Lahiri A, Das R. Spectroscopic studies of the ionic liquid during the electrodeposition of Al-Ti alloy in 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride melt[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2012, 132(1):34-38.

[21] Pradhan D, Reddy R G. Electrochemical production of Ti-Al alloys using TiCl_4 - AlCl_3 -1-butyl-3-methyl imidazolium chloride (BmimCl) electrolytes[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(6):1874-1880.

[22] 崔鹏, 戴玮, 颜恒维, 等. LiCl-KCl 熔盐中电解还原钛铁矿的研究[J]. *有色金属 (冶炼部分)*, 2018(11):16-18+27.

CUI P, DAI W, YAN H W, et al. Research on electrolytic reduction of ilmenite in LiCl-KCl molten salt[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2018(11):16-18+27.

[23] 郑天新, 梁精龙, 李慧, 等. TiO_2 在 NaCl-KCl-NaF 熔盐体系中的初晶温度及溶解机理研究 [J]. *矿产综合利用*, 2019(3):141-145.

ZHENG T X, LIANG J L, LI H et al. Study on the initial crystallization temperature and dissolution mechanism of TiO_2 in NaCl-KCl-NaF molten salt system[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(3):141-145.

[24] AM. Abdelkader, Fray D J. Electrochemical synthesis of hafnium carbide powder in molten chloride bath and its densification[J]. *Journal of The European Ceramic Society*, 2012, 32(16):4481-4487.

[25] 闫蓓蕾. Ti_2O_3 与 AlCl_3 共沉积方法熔盐电解制备 Ti-Al 合金[J]. *钢铁钒钛*, 2017, 38(4):34-39.

YAN B L. Ti-Al alloy prepared by molten salt electrolysis by Ti_2O_3 and AlCl_3 co-deposition method[J]. *Iron and Steel Vanadium and Titanium*, 2017, 38(4):34-39.

[26] 王汝佳. 熔盐电脱氧法制备钛铝合金的研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2015.

WANG R J. Study on the preparation of titanium-aluminum alloy by molten salt electro-deoxidation method[D]. Shenyang: Northeastern University, 2015.

Research Progress on Preparation Technology of Titanium Aluminum Alloy and its Intermetallic Compounds

Guo Jiaming, Liang Jinglong, Li Hui, Xu Zhengzhen

(Key Laboratory of Ministry of Education for Modern Metallurgy Technology, College of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan, Hebei, China)

Abstract: With the rapid development and application of China's aerospace and civil machinery fields, the demand for the production and use of titanium-aluminum alloy products continues to increase, and the study of low-cost, high-performance titanium aluminum alloy preparation processes has been put on the agenda. The process, principle, advantages and disadvantages of powder metallurgy, thermite reduction, electrodeposition and molten salt electrolysis to prepare titanium aluminum alloy were summarized, and pointed out the future research direction.

Keywords: Titanium Aluminum alloy; Intermetallic compounds; Preparation