

不同超声处理时间下 Ti-Cu 合金在 镁熔体中的脱合金反应

余圣¹, 张震¹, 赵觅², 郭威^{1, 3, 4}, 严有为^{1, 2}, 吴树森¹

(1. 华中科技大学材料学院 材料成形与模具技术国家重点实验室, 湖北武汉 430074; 2. 华中科技大学航空航天学院, 湖北武汉 430074; 3. 湖南大学 汽车车身先进设计及制造国家重点实验室, 湖南长沙 410082; 4. 深圳华中科技大学研究院, 广东深圳 518057)

摘要: 为提高Ti-Cu二元合金在Mg熔体中的脱合金反应速率, 通过在Mg熔体中引入超声场作用, 研究超声作用下金属熔体中的脱合金反应过程及反应速率。研究发现, 超声场可促进脱合金反应进行, 但随着超声时间的增加, 超声场的促进作用逐渐削弱。超声场在熔体中产生的空化和声流效应可加速脱出元素Cu向Mg熔体中的扩散, 但过长的超声时间引起界面处Cu原子聚集, 减弱了促进作用。

关键词: 脱合金反应; 纳米多孔Ti; 超声处理; 反应速率

作者简介:

余圣(1998-), 男, 硕士生, 研究方向为非晶合金及其复合材料。电话: 13476810286, E-mail: 13476810286@163.com
通讯作者:
赵觅, 女, 讲师。电话: 027-87540185, E-mail: zhaomi2018@hust.edu.cn

中图分类号: TB559

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2022)05-0592-06

基金项目:

国家自然科学基金(52101138); 新金属材料国家重点实验室开放基金(2020-Z01); 金属材料强度国家重点实验室开放基金(20202205); 广东省基础与应用基础研究基金(2020A1515110531); 汽车车身设计及制造国家重点实验室开放基金(32015001); 湖北省自然科学基金(2020CFB259)。

收稿日期:

2021-09-08 收到初稿,
2021-11-23 收到修订稿。

纳米多孔金属材料具有大量微观孔隙结构, 其内孔隙尺寸通常介于0.1~100 nm之间。纳米多孔金属因具有高比表面积及强表面效应^[1-2], 使材料具备诸如高催化活性等性能特点, 因此其应用前景广泛。金属钛具有良好的生物相容性、高耐腐蚀性及高比强度等特点, 在低温及超低温条件下仍能保持优异的综合力学性能。纳米多孔钛除继承了金属钛的上述优异特性外, 还具有低密度、大比表面积、良好渗透性、高耐冲击性等特点, 在化学工业、航空航天、生物医疗^[3]、电极材料^[4-5]等方面具有广阔的应用前景。

脱合金反应是制备纳米多孔金属的主要方法之一。传统的电化学脱合金法^[6-7]是利用前驱体合金中元素间标准电极电位的不同, 选择合适的电解质溶液来选择性溶解标准电极电位较低的元素, 同时使剩余元素形成孔隙结构。但上述方法只适用于制备Au、Ag^[8]等标准电极电位较高的纳米多孔贵金属, 难以制备如Ti、Fe等标准电极电位较低的纳米多孔金属。2011年Wada等人^[9]将脱合金概念推广到金属熔体中的脱合金反应中, 利用前驱体合金中脱出元素与特定熔体元素间的混合焓为负(可反应), 而前驱体合金中剩余元素与特定熔体元素间的混合焓为正(不反应)^[10], 从而浸入熔体中的前驱体中部分元素选择性溶解进入熔体, 同时剩余元素通过表面扩散形成孔隙结构。该方法克服了传统电化学脱合金的缺点, 可用来制备Ti、Fe等标准电极电位较低的金属多孔结构。2013年, Tsuda等人^[11]详细研究了Ti-Cu合金在Mg熔体中的脱合金反应热力学及动力学特征。他们通过改变脱合金反应温度及反应时间, 系统研究了不同反应条件下的反应层厚度, 探究出金属熔体中脱合金反应的主要动力学影响因素——Cu在Mg熔体中的扩散过程控制脱合金反应的进行。

熔体超声处理是常用的熔体处理方式之一^[12], 其可通过消除熔体中的气泡而净化熔体, 同时还可促进熔体内部流动, 对熔体起到搅拌的作用。本研究通过引入超声场作用于脱合金熔体中, 探究超声作用对脱合金反应的影响规律, 并基于超声时间分析了超声对于脱合金反应的影响机制。本研究成果有望进一步推动金属熔体中脱合金反应的实际应用, 也有利于深入理解金属熔体中脱合金反应过程。

1 试验材料及方法

为制备成分单一的TiCu合金样品，采用真空电弧熔炼制备Ti₅₀Cu₅₀（原子分数，下同）母合金锭，将配置好的高纯Ti（质量分数99.99%）和高纯Cu（质量分数99.99%）置于通有高纯氩气的电弧熔炼炉中，通过电弧熔炼制备母合金样品。为保证样品化学成分均匀性，所有母合金锭反复熔炼6次，每次熔炼后通过翻样杆将样品翻转。随后，通过铜模喷铸法将上述母合金喷铸成长50 mm、宽10 mm、厚2 mm的板状样品（如图1所示），为保证喷铸制得的样品内部致密无气孔，设置加热温度为1 288 K，喷铸压力为0.1 MPa，喷铸试管孔径为1 mm。利用线切割机将喷铸得到的板状样品沿长度方向切成6份长10 mm、宽5 mm、厚2 mm的Ti₅₀Cu₅₀前驱合金样品，并将样品置于95%酒精水溶液中，使用超声波清洗机清洗15 min，将样品清理干净。

金属熔体中脱合金反应温度为923 K，超声变幅杆频率为20 kHz。将3份前驱合金样品编号为有超声组1、2、3号，置于超声场作用下的Mg熔体中进行脱合金反应；另3份前驱合金样品编号为无超声组1、2、3号，于无超声场但温度相同的Mg熔体中进行脱合金反应，以得到对照样品。不同编号样品的脱合金反应时间不同，1~3号分别反应30、60、90 s，相同数字编号的样品反应时间相同。脱合金反应完成后将样品从熔体中取出，置于质量分数为30%的硝酸水溶液中腐蚀30 min，确保完全去除样品表面残留的Mg与溶解其中的Cu。最后将腐蚀处理好的样品浸入95%的酒精溶液中超声清洗30 s，充分去除表面残留的杂质后吹干备用。具体过程

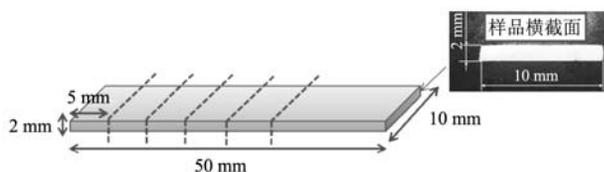


图1 样品切割示意图及样品横截面图

Fig. 1 Schematic diagram of the sample preparation and the cross section of the sample

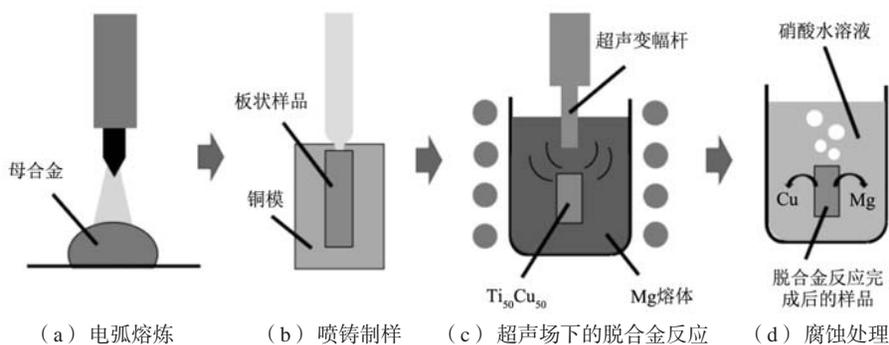


图2 试验过程示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the experimental process

如图2所示。

采用XRD-6100型X射线衍射仪对试样进行物相分析；采用GeminiSEM300型场发射扫描电子显微镜和金相显微镜对试样组织结构进行观察。

2 试验结果与讨论

2.1 脱合金反应过程及超声场的影响

图3a为Ti₅₀Cu₅₀母合金样品横截面的XRD图谱，可以看到，母合金样品的衍射峰全部来自TiCu相，无其他杂质相产生。图3b-d为对应样品的横截面的SEM图像及EDX元素面扫描图像。从图中可以看到，母合金样品组织均匀，为单一相组成。元素面扫描也证实，母合金中Ti与Cu元素分布均匀，为TiCu相（Ti：Cu=49：51，原子分数）。这与图3a的XRD结果相符合。因此，可确定母合金样品的相组成为单一TiCu相，无多余杂相产生，符合前期设想。

首先，需要探究超声场是否改变TiCu相在Mg熔体中的脱合金反应过程。将前驱合金样品浸入923 K的Mg熔体中30 s进行脱合金反应后，再将样品浸入质量分数为30%的硝酸水溶液中腐蚀30 min，得到如图4a所示的样品横截面SEM图像及Ti、Cu的EDX面扫描图像。可以看到，横截面由三个不同的反应层组成，通过EDX分析发现，由内到外（最先接触熔体）分别是TiCu（Ti：Cu=52：48，即样品的初始相）、Ti₂Cu（Ti：Cu=64：36）相和α-Ti（Ti：Cu=95：5）。图4c为对应的线扫描图像，其中左侧对应样品内部，右侧对应于样品表面。可以看出，样品最外层Cu浓度最小，几乎为0，而内层浓度没有变化，表明最外侧（最先接触Mg熔体部分）脱合金反应已充分发生。上述结果表明，TiCu相在Mg熔体中的脱合金反应是由表至里逐步反应，随着Cu元素的不断析出溶解，反应层从初始的TiCu相到Ti₂Cu，再到α-Ti层。上述结果表明，脱合金反应过程中Cu元素的溶解扩散十分重要。由于样品表面与金属熔体接触时间最长，所以Cu的选择性溶

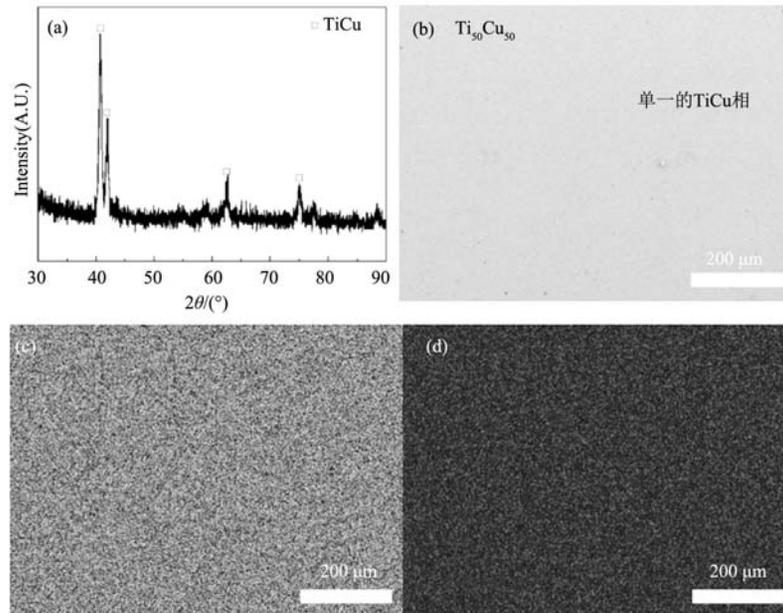


图3 $\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{50}$ 母合金样品横截面的 (a) XRD图谱, (b) SEM图像及其 (c) Ti和 (d) Cu的元素面扫描结果
Fig. 3 (a) XRD pattern, (b) SEM image and (c) Ti and (d) Cu element surface scanning results of the cross section of the $\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{50}$ master alloy sample

解过程进行完全, 形成 α -Ti层。相对应的内层与Mg熔体的接触时间较短, Cu不能充分扩散进入Mg熔体, 只能形成Cu含量较高的 Ti_2Cu 中间层。结合Cu-Ti二元合金相图可知, TiCu相转变为纳米多孔Ti的反应过程如下: $\text{TiCu} \rightarrow \text{Ti}_2\text{Cu}$ (第一次脱合金反应)、 $\text{Ti}_2\text{Cu} \rightarrow \alpha$ -Ti (第二次脱合金反应)。

得到TiCu相的脱合金反应过程后, 我们将另一前驱合金样品置于超声场作用下的Mg熔体中, 脱合金反应温度及时间与上述无超声作用时一致。如图4b所示, 超声场作用下样品横截面与无超声作用时类似, 也是由外到内分为 α -Ti层、 Ti_2Cu 层及TiCu层。上述结果说明, 超声场的作用不会影响金属熔体中脱合金的反应过程及反应产物。

2.2 超声场对脱合金反应速率的影响

为直观观察超声处理是否能够影响到脱合金反应

速率, 首先通过光镜对比分析有超声组和无超声组样品的反应层厚度。反应层厚度采用间隔采样法确定, 取 Ti_2Cu 相与TiCu相边界处一点, 测量此点至样品边界的垂直距离为厚度数据, 再沿 Ti_2Cu 相与TiCu相边界方向, 每隔50 μm 取一点, 共取20个点测量距离数据并取平均值作为本样品的反应层厚度。

如图5所示, 通过对比无超声组和有超声组1号样品横截面, 可明显看出, 二者反应层厚度不同: 超声场作用下样品反应层厚度 (约150 μm) 大于无超声场作用的样品反应层厚度 (约100 μm), 反应层厚度提高了50%。因此, 可初步确定熔体超声处理能够影响金属熔体中脱合金反应的反应速率, 并且超声处理可提高脱合金反应速率。

为进一步深入研究超声处理时间对金属熔体中脱合金反应的影响规律, 将不同反应时间下的有无超声场作用的样品对比统计, 得到如图6所示的923 K下脱

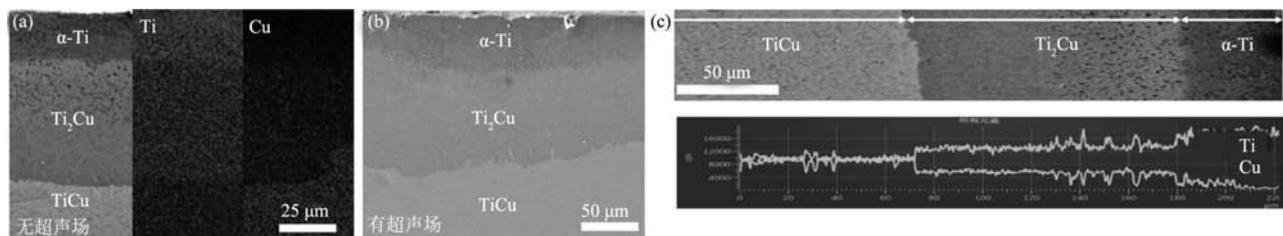


图4 923 K温度下, (a) 无超声场和 (b) 有超声场的 $\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{50}$ 进行脱合金反应且腐蚀后的横截面SEM图像及相应的Ti和Cu面扫描图像 ((a)中)及其 (c)线扫描图像

Fig. 4 At a temperature of 923 K, cross-sectional SEM images and corresponding Ti and Cu mapping (in (a)) for the sample (a) without ultrasonic field and (b) with ultrasonic field; (c) line scan image in (a)

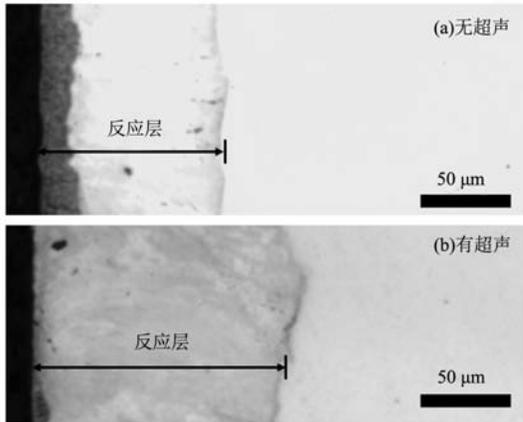


图5 无超声场 (a) 及有超声场 (b) 下, $Ti_{50}Cu_{50}$ 样品于 923 K 的 Mg 熔体中反应 30 s 后, 再于硝酸水溶液中腐蚀 30 min 的横截面 OM 图像

Fig. 5 OM images of the cross sections (a) Without ultrasonic field and (b) with ultrasonic field, $Ti_{50}Cu_{50}$ sample reacted in 923 K Mg melt for 30 s and then corroded in nitric acid aqueous solution for 30 min

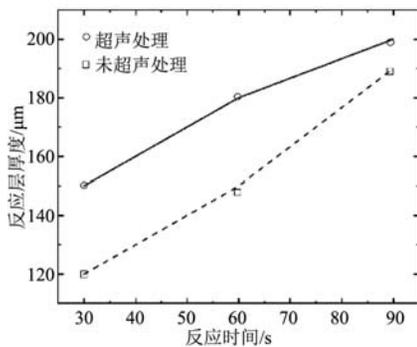


图6 反应层厚度与时间关系图

Fig. 6 Relationship between the thickness of the reaction layer and time

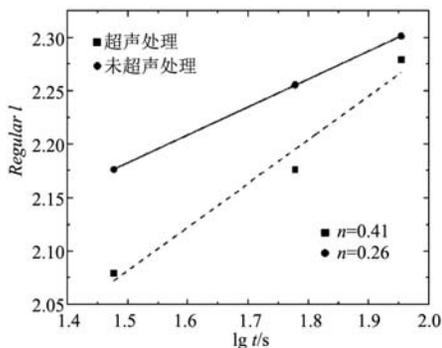


图7 于 $Ti_{50}Cu_{50}$ 合金样品的反应层厚度的对数与时间的对数拟合曲线及斜率 (923 K 的 Mg 熔体中脱合金反应)

Fig. 7 The logarithmic fitting curve and slope of the logarithm of the thickness of the reaction layer and time of the $Ti_{50}Cu_{50}$ alloy sample (dealloying reaction in 923 K Mg melt)

合金反应层厚度与反应时间的关系图。可以看到, 两组样品反应层厚均随时间逐渐增加, 但超声场作用下的反应层厚度明显大于无超声处理样品, 即超声处理

能够促进脱合金反应发生。然而, 随着超声处理时间延长, 有超声组样品的反应层厚度与无超声组样品的反应层厚度之差逐渐减小, 即超声处理对脱合金反应的促进作用越来越弱。

上述结果说明, 反应层厚度 l 随着反应时间 t 单调增加。研究表明, l 可通过下列方程表示为 t 的幂函数, 见式 (1), 该方程通常用于分析反应扩散界面特征^[13-15]。

$$l = k \left(\frac{t}{t_0} \right)^n \quad (1)$$

式中: t_0 是单位时间, 即 1 s, 用于使幂函数的自变量 t/t_0 无量纲化; k 为速率常数; n 为反应指数。

为直观分析反应指数 n 的变化, 将式 (1) 两边取对数并带入 t_0 得到式 (2)。

$$\lg l = \lg k + n \lg t \quad (2)$$

并以 $\lg t$ 为横坐标值, $\lg l$ 为纵坐标值对数据进行线性拟合, 拟合结果如图 7 所示, 拟合曲线的斜率即为反应指数 n 。经拟合后, 无超声组的反应指数约为 0.41, 而有超声组的反应指数约为 0.26。

反应指数 n 受速率控制过程影响, 当 n 越接近于 1 时, 反应层生长主要受界面反应控制, 而当 n 越接近 0.5 时, 反应层生长则主要受扩散影响, 且 n 越小, 其扩散速率越大^[13-18]。由图 7 可见, 无超声处理组样品脱合金反应的反应指数大于有超声组样品的反应指数, 并且二者均在 0.5 以下, 说明 TiCu 相在纯 Mg 熔体中的脱合金反应速率主要由脱出元素 Cu 向 Mg 熔体中的扩散控制。

随着脱合金时间延长, 基体中的 Cu 元素不断向熔体中反应扩散, 造成反应层厚度逐渐增加, 因此两组样品反应层厚度随时间均呈现增长趋势。然而, 超声场作用下 Cu 向 Mg 熔体中的扩散速率高于无超声下的扩散速率, 使得超声作用下的反应指数低于无超声情况。超声场作用时, 超声波在熔体中传播, 发生声空

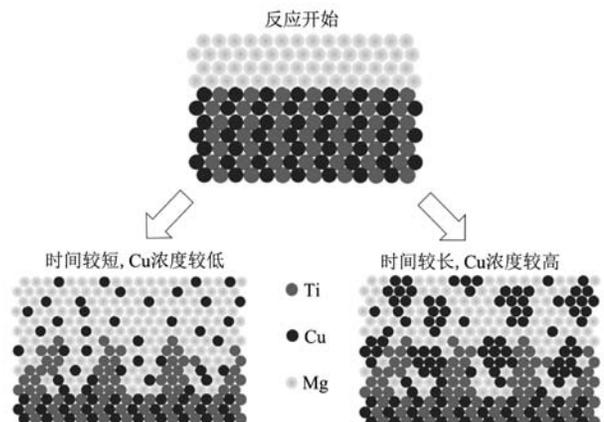


图8 超声作用时间对金属熔体中脱合金反应影响示意图
Fig. 8 Schematic diagram of the effect of ultrasonic time on dealloying reaction in molten metal

化和声流效应^[19]。一方面,声空化效应使熔体中产生的微小气泡振荡、生长、收缩和坍塌,在液体中产生瞬时局部高温高压气流^[20];另一方面,声流效应产生流体射流现象,在熔体中形成环流,加快熔体流动。如图7所示,当超声处理时间较短时,超声波引入的能量加快了熔体流动,反应界面处的Cu一旦扩散进入Mg熔体就随液流运动开来,保证反应界面处的低Cu浓度,反应层沿熔体方向Cu浓度梯度较大,Cu向Mg中扩散速率较大,促进脱合金反应发生。

然而,当超声时间过长时,超声促进脱合金反应的效果逐渐减弱。如图8所示,这可能与以下两方面因素相关:一方面,超声作用不仅促进Cu元素向Mg熔体中扩散,也会促进剩余Ti元素的扩散。随着超声时间延长,超声作用下的Ti元素扩散加快,相互连接,闭塞了内部Cu元素继续向外扩散的通道,使得Cu扩散受到影响;另一方面,剩余超声波引入过多能量,反而易使元素团聚,造成界面处Cu浓度增高,Cu浓度梯度减小。同时,部分Cu聚集附着在多孔Ti周围,影响Mg熔体与内部TiCu相接触,从而减弱了超声场对脱合金反应的促进作用。针对以上第二点的影响机制,中南大学的王坤等人^[21]在研究超声场对复合材料颗粒分布影响的试验中也发现,当超声时间过长时,复合材料内的颗粒出现了团聚成簇的现象。通过计算他们认为,

出现颗粒团聚的原因在于过长的超声施振时间会引入更多的能量,造成微小颗粒热运动增加,从而使颗粒通过团聚到降低体系自由能,加剧颗粒团聚。这与我们的结论是一致的。

3 结论

(1) 超声场不改变脱合金反应过程, TiCu相在Mg熔体中的脱合金反应过程符合相图规律,即反应过程与超声作用无关;

(2) 有无超声作用时,反应层厚度均随反应时间的增加而增加,但超声处理下反应层厚度更大,说明超声作用可促进脱合金反应进行,改善脱合金反应的反应速率;

(3) 随超声处理时间延长,超声促进脱合金反应的作用逐渐减弱;

(4) 超声处理时间较短时,超声产生的声空化效应和声流促进元素扩散过程,从而促进脱合金反应进行;但当超声时间较长时,更多Ti元素相互连接,闭塞Cu扩散通道,同时超声场能量使Cu元素发生部分聚集,减小了Cu的浓度梯度,从而减弱了超声促进作用。

参考文献:

- [1] ERLEBACHER J, SESHADRI R. Hard materials with tunable porosity [J]. *Mrs Bulletin*, 2009, 34 (8): 561-568.
- [2] MCCUE I, BENN E, GASKEY B, et al. Dealloying and dealloyed materials [J]. *Annual review of materials research*, 2016, 46: 263-286.
- [3] 王晓晨. 多级孔金属有机骨架材料的合成及其在生物医药中的应用研究进展 [J]. *化工进展*, 2021, 40 (1): 346-353.
- [4] KIM J W, WADA T, KIM S G, et al. Sub-micron porous niobium solid electrolytic capacitor prepared by dealloying in a metallic melt [J]. *Materials Letters*, 2014, 116: 223-226.
- [5] WADA T, KATO H. Preparation of nanoporous Si by dealloying in metallic melt and its application for negative electrode of lithium ion battery [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2017, 4 (11): 11465-11469.
- [6] PICKERING H, BYRNE P. On preferential anodic dissolution of alloys in the low-current region and the nature of the critical potential [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1971, 118 (2): 209.
- [7] PICKERING H, WAGNER C. Electrolytic dissolution of binary alloys containing a noble metal [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1967, 114 (7): 698.
- [8] XU C, LI Y, TIAN F, et al. Dealloying to nanoporous silver and its implementation as a template material for construction of nanotubular mesoporous bimetallic nanostructures [J]. *ChemPhysChem*, 2010, 11 (15): 3320-3328.
- [9] WADA T, YUBUTA K, INOUE A, et al. Dealloying by metallic melt [J]. *Materials Letters*, 2011, 65 (7): 1076-1078.
- [10] HARRISON J D, WAGNER C. The attack of solid alloys by liquid metals and salt melts [J]. *Acta Metallurgica*, 1959, 7 (11): 722-735.
- [11] TSUDA M, WADA T, KATO H. Kinetics of formation and coarsening of nanoporous α -titanium dealloyed with Mg melt [J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 114 (11): 113503.
- [12] ESKIN G I, ESKIN D G. *Ultrasonic treatment of light alloy melts* [M]. CRC press, 2014.
- [13] MEGURO K, KAJIHARA M. Growth behavior of compounds due to solid-state reactive diffusion between Cu and Al [J]. *Journal of Materials Science*, 2012, 47 (12): 4955-4964.
- [14] SAKAMA T, KAJIHARA M. Kinetics of reactive diffusion between Pd-Ag alloys and Sn at solid-state temperatures [J]. *Journal of alloys and compounds*, 2009, 475 (1-2): 608-613.

- [15] TANAKA Y, KAJIHARA M, WATANABE Y. Growth behavior of compound layers during reactive diffusion between solid Cu and liquid Al [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2007, 445: 355–363.
- [16] ISHIDA T. The interaction of molten copper with solid iron [J]. *Journal of materials science*, 1986, 21 (4): 1171–1179.
- [17] LOMMEL J. The isothermal transfer from solid to liquid in metal systems [J]. *Trans. Met. Soc. AIME*, 1959, 215: 499–508.
- [18] NONAKA K, SAKAZAWA T, NAKAJIMA H. Reaction diffusion in Mg-Cu system [J]. *Materials Transactions, JIM*, 1995, 36 (12): 1463–1466.
- [19] 冯若, 李化茂. 声化学及其应用 [M]. 安徽: 科学技术出版社, 1992.
- [20] 马立群, 舒光冀, 陈锋. 金属熔体在超声场中凝固的研究 [J]. *材料科学与工程学报*, 1995 (4): 2–7, 29.
- [21] 王坤, 蒋日鹏, 张立华, 等. 超声外场对SiC_p/7085复合材料颗粒分布与硬度的影响 [J]. *中南大学学报 (自然科学版)*, 2018, 49 (3): 529–535.

Dealloying Reaction of Ti-Cu Alloy in Mg-Melt Under Different Ultrasonic Treatment Time

YU Sheng¹, ZHANG Zhen¹, ZHAO Mi², GUO Wei^{1,3,4}, YAN You-wei^{1,2}, WU Shu-sen¹

(1. State Key Laboratory of Material Processing and Die & Mould Technology, School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, Hubei, China; 2. School of Aeronautics and Astronautics, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, Hubei, China; 3. State Key Laboratory of Advanced Design and Manufacturing for Vehicle Body, Hunan University, Changsha 410082, Hunan, China; 4. Research Institute of Huazhong University of Science and Technology in Shenzhen, Shenzhen 518057, Guangdong, China)

Abstract:

The kinetic conditions of the dealloying reaction of Ti-Cu binary alloy in Mg melt still need to be optimized, that is, to increase the reaction rate. In this study, by introducing superfluous field effect in the Mg melt, the dealloying reaction process and reaction rate in metal melt under ultrasonic action were studied. The study found that the ultrasonic field promoted the dealloying reaction, and as the ultrasonic time increased, the promotion effect of the ultrasonic field gradually weakened. The cavitation and acoustic current effects produced by the ultrasonic field in the melt accelerated the diffusion of the extracted element Cu into the Mg melt, but the excessively long ultrasonic time caused the Cu atoms at the interface to gather and weaken the promotion effect.

Key words:

dealloying in metallic melt; nanoporous Ti; ultrasonic treatment; reaction rate