

浅谈一种低成本高效率钛纤维的制备方法

雷雨^{1, 2}, 刘高建^{1, 2}, 杨团委^{1, 2}

1. 过滤与分离技术国家地方联合工程研究中心 陕西西安 710201

2. 西部宝德科技股份有限公司 陕西西安 710201

摘要: 金属钛纤维多孔材料以其特殊的结构和性能, 在多个工业领域有着广泛的应用。PEM电解槽成为近年来最为理想的绿氢制备方法之一, 金属钛纤维毡是制备PEM电解槽气体扩散层的理想材料。但受制于成本原因, 在我国规模化推广暂时受限, 因此降低阳极气体扩散层的制备成本势在必行。

关键词: 钛纤维; 集束拉拔; 气体扩散层

A brief discussion about a preparation method of titanium fiber with low cost and high efficiency

LEI Yu^{1, 2}, LIU Gaojian^{1, 2}, YANG Tuanwei^{1, 2}

1. National & Local Joint Engineering Research Center of Filtration Technology, Xi'an 710201, Shaanxi, China

2. Western Baode Technologies Co., Ltd., Xi'an 710201, Shaanxi, China

Abstract: Titanium fiber porous materials have been widely used in many industrial fields because of their special structure and properties. PEM-electrolytic cell has become one of the most ideal methods used for green hydrogen preparation in recent years. Titanium fiber felt is an ideal material for preparing gas diffusion layer of PEM electrolyzer. But, due to cost reasons, large-scale promotion in China is temporarily limited and it is imperative to reduce the preparation cost of anode gas diffusion layer.

Keywords: titanium fiber; cluster drawing; gas diffusion layer

1 序言

钛纤维作为一种特殊的用于制备金属纤维毡的原材料, 基于金属钛的特性, 具备耐温、耐蚀、吸气性、低密度及高强度等良好的物理化学性能, 制备而成的钛纤维毡具有高孔隙率、高渗透率、高精度和易加工等特点, 因此被广泛应用在航空航天、军工、医疗和能源等领域, 特别是近年来关注度较高的水电解制氢领域^[1]。

氢能是一种清洁、高效且可再生的能源形式。

随着“碳中和、碳达峰”目标的明确, 在国家政策引领和大力扶持下, 氢能的发展前景更加广阔。氢气的制备是氢能产业链的重要环节, 使用可再生能源电解水是日前主流的绿氢制备技术。作为电解水制氢的关键设备, 电解槽主要有3种形式: 碱性电解槽、质子交换膜 (PEM) 电解槽和固体氧化物 (SOEC) 电解槽。PEM电解槽因其高效率、反应快、耐功率波动及产氢纯度高等特点, 成为近年来最为理想的绿氢制备方法之一^[2], PEM电解槽的三

基金项目: 陕西省重点研发计划项目 (2023-YBGY-181)。

第一作者: 雷雨, 硕士, 工程师, 主要研究方向为金属多孔材料, E-mail: 340073105@qq.com。

大高成本构件分别为贵金属催化剂、阳极扩散层和双极板，钛纤维毡作为PEM电解槽阳极扩散层的最佳用材选择^[3-6]。目前，欧美等国家已建设兆瓦级别规模的商用电解槽，然而受制于其高成本，其在我国规模化推广暂时受限^[7]。因此，降低钛纤维的制备成本势在必行。

2 钛纤维常规制备方法

目前，钛纤维的制备方法归纳有以下3种：单丝拉拔法、集束拉拔法、机械加工法^[8, 9]。

2.1 单丝拉拔法

单丝拉拔法作为金属材料逐渐减径制备线丝材的常规制备方法，其生产工艺简单，但工艺流程长，生产效率低，特别是当线材直径降至 $\leq 1\text{mm}$ 后，单台设备产能降低较为明显，且由于塑性变形带来晶粒内部的畸变和位错，使小规格丝材极易出现绕卷。此外，单丝拉拔钛材时，需要先形成氧化膜进行保护，且单次变形量控制在15%~20%，累积变形量在30%~40%，且需要进行退火处理。若累积变形量过大，则易断丝，需重复拉拔、退火、再拉拔的工艺，过程繁琐，易划易断，规模化生产难度大。

2.2 集束拉拔法

集束拉拔法的原料由纯钛丝材、隔离层、外包覆层组成，将由隔离层包覆的纯钛丝材集束插入外包覆层，并将端头进行封闭处理后，再进行拉拔，这种加工方法相当于一批丝材同时减径，减少了总体拉拔道次和退火次数，缩短工序流程，同时集束也可防止单根断丝，外包覆材料对内部纤维进行了保护，隔离层对纤维之间进行了保护，避免了纤维黏连，达到目标尺寸后，再对集束材料进行酸洗，除去包覆隔离材料，最后得到集束钛纤维。

2.3 机械加工法

机械加工法是采用纯物理方式，利用高硬度的刀具将钛材表面的金属逐渐剥离基体的一种方法，根据吃刀量的变化可得到不同尺寸的纤维形状材料。该方法可通过不同的机械加工设备实现，如车床和铣床，该方法多用于加工直径 $>30\mu\text{m}$ 的纤维，对刀具的材质、形态、硬度和强度要求较高。随着切削产生的刀具磨损，纤维表面状态及尺寸会有波动，且钛纤维在通过外力切削剥离本体的过程中易

氧化，因此加工速度不能过快，生产效率低。随着新的切削方法如低温、保护气氛、真空、振动等切削手段的出现，能够改善微观切削的环境或力学因素，将会使机械加工法制备钛纤维的生产效率得到改善。

3 低成本高效率钛纤维的制备方法

本文所介绍的低成本高效率钛纤维制备方法，轧制坯料采用铜包覆钛后再集束组合在铜管内的装配方式，通过反复热轧制结合热拉拔的加工方式，提高了钛材减径生产效率，缩短了全工序生产周期，降低了总体生产成本，同时避免了钛材在减径过程中的表面氧化和损伤。

3.1 方法原理

本制备方法创造性地结合了两种常见的主流金属钛热加工减径方式，即热轧制和热拉拔，利用热轧制单火次大变形量减径的加工特点，提高了大规格集束钛纤维材料等比例减径的生产效率，同时利用热拉拔高精度、大变形的加工特点，实现了小规格钛纤维材料等比例高精度减径的规模化生产。同时创造性地将热拉拔后矫直截断的小规格集束复合钛棒作为第二次热轧制所需的集束装配坯料用最小复合单元，集束装配后再次进行热轧制，实现了多层集束减径的工艺，极大地缩短了钛纤维减径工艺路线和整体生产时间，提高了规模化生产效率。

3.2 制备工艺

低成本高效率钛纤维制备工艺流程如图1所示。

第一步：准备原材料。选择小规格钛棒、铜管，以及大规格铜管3种原材料，长度控制在1m以内。

第二步：集束装配。采用复合套装方式，先将小规格钛棒穿入小规格铜管内，得到最小铜钛复合单元，然后采用集束装配的方式，将最小铜钛复合单元集束装配插入大规格外包铜管内，在端头铜管内插入微小间隙配合的实心短铜棒作为导轧结构，使用TIG焊进行环形焊接处理，得到集束装配后的轧制坯料。

第三步：集束热轧。将坯料充分加热后，使用250型热轧机，经过10~15道次热轧得到复合轧条。

第四步：热拉拔。将复合轧条加热后进行多道次热拉拔工序，再将得到的小规格复合集束热拉丝

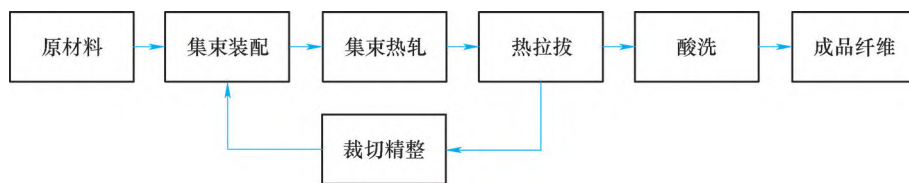


图1 低成本高效率钛纤维制备工艺流程

材精整矫直裁切，并将其作为第二步复合后的最小单元，重复集束装配工艺后得到轧制坯料，并重复集束热轧工序得到复合轧条，而后重复多道次热拉拔工序，最小复合单元达到钛纤维的目标尺寸。

第五步：酸洗。利用铜和钛在酸性环境下耐腐蚀程度的差异，通过酸液将复合丝材内的铜腐蚀物去除，得到集束的成品钛纤维。

3.3 工艺生产应用试验

生产应用实例如下：选用直径2~5mm纯钛棒材和相同内径的薄壁铜管作为原材料，将钛棒插入铜管内得到最小铜-钛复合单元，并将其集束装配插入直径55~60mm、壁厚2~3mm的大规格外包铜管内，在两端插入直径50~100mm、长度100~150mm的铜棒作为导轧结构，并使用TIG焊环形焊密封，制得集束热轧坯料，然后将其放入气氛加热炉中进行加热，加热温度选择低于钛相变点50~150℃，保温80~120min，再后使用250型热轧机进行热轧，轧制包覆的热轧棒10~15道次，轧制过程需控制单道次变形量在合理范围，并注意孔型的选择，控制每道次的椭圆变形程度，同时注意控制终轧温度 $\geq 600^{\circ}\text{C}$ ，以避免因成品尺寸过小和终轧温度过低而引起内部与包套黏连、破损和游离，最后得到直径9~12mm的集束轧条。

通过热轧这种热加工方式实现同一横截面内各独立棒材的等比例减径，单火次减径变形量高于80%，可有效提升包套内钛材的减径效率，且每小时加工量超500kg，大幅提升了生产效率，降低生产成本。

利用圆盘热拉拔机对集束轧条进行热拉拔，加热温度选择低于钛相变点200~300℃，通过该工序对轧制后的集束轧条进一步减径至直径2~5mm，该工序利用定型的拉拔硬质合金或金刚石模具，可得到尺寸精度较高的半成品，每一道次减径变形量控制在15%~30%，防止同一横截面上的集束材料沿着半径方向分层梯度形变，热拉拔至直径2~5mm，

将集束盘丝精整矫直裁断，得到集束复合半成品棒材，将其作为集束装配的原材料再次装入大规格铜外包套内，重复第一次的工艺路线和加工方式进行减径，当最小铜钛复合单元内的钛材减径到目标尺寸后进行酸洗，腐蚀去除外包套及隔离层的保护金属，从而得到表面酸洗干净的目标尺寸钛纤维。

3.4 应用效果

1) 从钛纤维的生产应用角度分析，本文所介绍的低成本高效率钛纤维制备方法，可以进行大量的生产加工，轧制工序的每小时加工量能达到吨级，后续热拉拔根据设备数量的增加，生产效率也可完全消化热轧制的产量。同时，热轧设备及热拉拔设备在有色金属加工领域较为普遍，设备原理简单、成本较低，设备拥有厂家较多，加工费用较低，具有推广普遍性。

2) 从钛纤维生产成本角度分析，相比于传统钛纤维的生产方法，利用热轧制进行减径加工能大幅提升钛纤维减径效率，缩短整体加工工序及生产周期，从而降低生产成本，同时保证内部集束的钛纤维等比例减径和互相独立。虽然钛纤维表面包覆的铜材最终都需要酸洗去除，原材料的成本及成品率相比于传统方法不具优势，相应带来一定程度上成品钛纤维的单位生产成本上涨，但是统筹加工成本和生产效率，综合成本仍然显著优于传统方式。

3) 从钛纤维的生产质量角度分析，最小铜钛复合单元的小规格铜管不但起到了隔离钛棒的作用，而且避免了钛棒大比例减径变形到钛纤维过程中的表面氧化和损伤，同时外表面包覆的大规格铜材可以保护集束装配最小单元的表面质量，并且在塑性变形过程中与轧机或模具的表面接触时起到润滑作用。

另外，该钛纤维制备方法通过多次火次热轧制，变形程度相比于拉拔方式较为剧烈，横截面变形程度相对较大，而且集束装配时存在最小单元之间的空隙，轧制过程中物料会填补上这些空隙，导致轧

制后得到的最小钛纤维单元横截面为不规则的非圆形或多边形,但这类形状对制成品钛纤维毡的物理化学性能影响微乎其微。

4 结束语

作为保障我国重点工业、能源领域和技术升级的关键基础材料,金属纤维材料在未来产业发展及氢能源领域应用中会受到各大企业的重视与政策引导扶持,采用本文所述的低成本高效率钛纤维制备方法,可使氢能源行业PEM电解槽的气体扩散层制造成本显著降低,有利于该类型绿色商业化电解槽在我国规模化推广。同时研发人员需要进一步优化产品性能,提高生产效率,降低生产成本,拓展应用领域,满足市场需求。

参考文献:

- [1] SIRACUSANO S, HODNIK N, JOVANOVIĆ P, et al. New insights into the stability of a high performance nanostructured catalyst for sustainable water electrolysis[J]. Nano Energy, 2017, 40: 618-632.
- [2] 张严,王磊,孙鹏,等.钛纤维制品的应用研究现状[J].科技创新与应用,2019(12):181-182.
- [3] 黄敏,刘高阳,王新东. PEM水电解用多层钛网析

氧阳极制备及性能研究[J]. 有色金属科学与工程, 2016, 7(3): 1-5.

- [4] ALEXANDER B, HARTMUT S. Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling via power-to-gas and power-to-liquids: A review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018, 82: 2440-2454.
- [5] BYSTRON T, VESELY M, PAIDAR M, et al. Enhancing PEM water electrolysis efficiency by reducing the extent of Ti gas diffusion layer passivation[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2018, 48: 713-723.
- [6] 杨芬. PEM水电解器杂质离子的影响[D]. 武汉: 武汉大学, 2012.
- [7] 范芷萱,俞红梅,姜广,等. PEM水电解池低成本阳极钛纤维毡扩散层研究[J]. 电源技术, 2020, 44(7): 933-936.
- [8] 莫畏. 钛系列丛书—钛的金属学和热处理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009.
- [9] 李东峰. 钛纤维多孔材料传热及高温吸声性能研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2016.

MW 20240625

(上接第123页)

4 结束语

1) 当 $f < 0.6$ 时,试块的模数下降较快;当 $0.6 \leq f \leq 1.0$ 时,试块的模数仍有下降,但下降速度明显缓于之前阶段;当 $f > 1.0$ 后,试块的模数基本无下降。

2) 当冷铁厚度与铸件厚度相同时,铸件的模数基本降至不设置冷铁模数的0.5倍,即降低了铸件一半的模数,符合“二分一原则”。

3) 铸件直角边两侧面设置冷铁时,随着 $x_1 + x_2$ 逐渐增大,白口组织的含量及面积逐渐减小。

4) 当铸件厚度 $\leq 30\text{mm}$ 时, $x_1 + x_2$ 应控制在 $\geq 20\text{mm}$,当铸件的厚度 $> 30\text{mm}$ 时, $x_1 + x_2$ 应控制在 $\geq 15\text{mm}$ 。

参考文献:

- [1] 纪汉成. 浅谈铸造激冷系统的设计和冷铁标准化[J]. 铸造工程, 2019(4): 28-38.
- [2] 刘文川. 浅谈球墨铸铁件冷铁的厚度尺寸选择[J]. 现代铸铁, 1992(4): 60.
- [3] 薛蕊莉,林艳茹. 利用模数法设计球墨铸铁件的冒口冷铁工艺实例[J]. 铸造, 2012(12): 1462-1464.
- [4] 王晶琦. 采用外冷铁生产厚大断面球铁铸件的试验研究[J]. 现代铸铁, 1996(2): 11-17.
- [5] 张晓峰,徐刚. 基于MAGMA模拟软件的球墨铸铁件硬度预测[J]. 现代铸铁, 2021(3): 31-35.
- [6] 邓宏运,孔令清,马广华,等. 厚大断面球墨铸铁生产质量控制技术: “2012中国铸造活动周”论文集[C]. 沈阳: 中国机械工程学会铸造分会, 2012.

MW 20240520