

多孔 TC4 钛合金吸氢规律

郭青苗¹⁾ 刘彪¹⁾ 侯红亮²⁾ 任学平¹⁾ 王耀奇²⁾

1) 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083 2) 北京航空制造工程研究所, 北京 100024

摘要 利用管式氢处理炉采取固态气相渗氢法进行置氢实验, 以研究多孔 TC4 钛合金置氢过程中吸氢量随置氢温度、置氢时间和相对密度的变化规律, 并建立了相应的数学模型. 结果表明: 当多孔钛合金的相对密度较低时, 吸氢量随置氢温度的升高而增加; 当相对密度较高时, 吸氢量与置氢温度的关系遵循 Sievert's 定律, 与致密钛合金的吸氢特性一致; 多孔钛合金随置氢时间的延长, 吸氢量增加; 随着多孔钛合金相对密度的增加, 吸氢量降低.

关键词 钛合金; 多孔; 相对密度; 置氢; 氢含量

分类号 TG146.2⁺3

Hydrogenation behavior of a porous Ti-6Al-4V alloy

GUO Qing-miao¹⁾, LIU Biao¹⁾, HOU Hong-liang²⁾, REN Xue-ping¹⁾, WANG Yao-qi²⁾

1) School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2) Beijing Aeronautical Manufacturing Technology Research Institute, Beijing 100024, China

ABSTRACT Hydrogenation experiments that involved gas-solid hydrogenated method with a tube-hydrogen treatment furnace were conducted to investigate the change in hydrogen content of porous Ti-6Al-4V alloy with temperature, time and its relative density, and some corresponding mathematical models were proposed on the base of experimental data. It is shown that, for the porous titanium alloy with low relative density, the hydrogen content increases at a higher hydrogenation temperature; as for the porous titanium with high relative density, the relationship between hydrogen content and temperature obeys the Sievert's law, which is consistent with that of a compact titanium alloy. The hydrogen absorption capacity increases as the hydrogenation holding time prolongs, while it decreases as the relative density of the porous titanium alloy increases.

KEY WORDS titanium alloys; porous; relative density; hydrogenation; hydrogen content

钛合金置氢处理技术是利用氢致塑性、氢致相变以及钛合金中氢的可逆合金化作用以实现钛氢系统最佳组织结构、改善加工性能的一种新体系、新方法和新手段^[1]. 该技术在钛合金的热加工、机械加工、粉末固结、复合材料制备、微观组织细化等方面具有广阔的应用前景^[2-3]. 欧美等国家对钛合金置氢处理的研究工作非常重视, 目前已形成一个独特的研究领域. 在粉末固结领域的研究表明, 置氢可以显著降低钛合金粉末固结温度和压力, 缩短过程时间, 不仅改善了钛粉固结工艺, 而且制件性能也有相应提高^[4-5]. 因此, 置氢钛合金粉末固结技术受到了国内外学者的广泛重视.

国内外学者对致密钛合金吸氢规律进行了深入研究^[6-7], 但关于多孔钛合金吸氢规律的研究尚未见报道. 本文通过将一般置氢粉末固结工艺“混粉(置氢粉)—压形—烧结”改为“混粉—压形—置氢—烧结”, 得出多孔 TC4 钛合金的吸氢规律, 不仅为置氢钛合金的粉末固结工艺降低了制粉难度, 而且为多孔钛合金的氢含量的精确控制提供理论基础, 进而优化与控制粉末固结后的性能.

1 材料及方法

实验材料采用氢化脱氢法制备的 TC4 钛合金粉末, 并在不同压力下压制成形以获得相对密

收稿日期: 2008-05-03

基金项目: 国家重点基础研究发展规划资助项目(No. 11AZ6305)

作者简介: 郭青苗(1981—), 女, 博士研究生; 任学平(1957—), 男, 教授, 博士生导师, E-mail: rxp33@mater.ustb.edu.cn

度 d^8 :

$$d = \rho / \rho_T \quad (1)$$

其中, ρ 为粉末体的密度, ρ_T 为粉末材料的理论密度.

实验得到相对密度分别为 $d_1 = 0.733$ 、 $d_2 = 0.787$ 、 $d_3 = 0.834$ 和 $d_4 = 0.891$ 的多孔 TC4 钛合金, 致密钛合金的相对密度为 $d_5 = 1$, 试样尺寸为 $\phi 12 \text{ mm}$, 质量为 3 g . 表面经丙酮清洗去除油污, 置入管式氢处理炉进行置氢处理.

置氢室验在 TC4 合金的 β 相变点温度以下进行, 抽真空至 $2 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 时开始加热, 炉内温度达到实验温度时充入一定量的氢气, 并保温 1 h , 使氢在多孔钛合金中均匀化后, 降温至 373 K 时出炉. 氢含量采用 PH11D 型精密电子分析天平通过称重法得到, 天平感量为 $1 \times 10^{-5} \text{ g}$.

2 结果与分析

2.1 吸氢量随置氢温度的变化规律

致密钛合金置氢时氢含量与置氢温度的关系遵循 Sievert's 定律^[9], 如下式所示:

$$C_H = a \sqrt{P_{H_2} \exp\left(\frac{-\Delta H}{2RT}\right)} \quad (2)$$

其中, C_H 为热力学温度为 T 时平衡氢质量分数, ΔH 为氢的溶解热, P_{H_2} 为气相中的氢平衡压, R 为气体常数, a 为材料常数. 由上式可知, 致密钛合金置氢时氢含量随着温度的升高而降低^[10].

图 1 为多孔 TC4 合金吸氢量与温度的关系曲线. 结果表明, 相对密度不同, 多孔钛合金置氢后的氢含量随置氢温度的变化规律有所不同. 相对密度较小的多孔钛合金(如图 1 中相对密度为 d_1 和 d_2 的曲线), 氢含量随温度的升高大致呈抛物线关系增加; 而对于相对密度较大的多孔钛合金(如图 1 中相对密度为 d_3 和 d_5 的曲线), 情况又有所不同. 根据这种变化趋势的差异, 假设存在某一个临界相对密度 d_c ; 当多孔钛合金的相对密度 $d < d_c$ 时, 氢含量随置氢温度的升高而增加; 当 $d = d_c$ 时, 氢含量在吸氢温度范围内, 可以认为基本上不变化; 当 $d > d_c$ 时, 多孔材料的相对密度接近于致密体的相对密度, 氢含量随着置氢温度的升高而降低, 遵循致密钛合金置氢时的 Sievert's 定律. 这是由于多孔钛合金与致密钛合金的吸氢特性不同造成的. 由文献可知^[6-7], 致密钛合金的吸氢过程是放热反应, 所以在吸氢温度范围内, 温度越低越利于吸氢, 因此当多孔材料的相对密度较大, 接近于致密体时, 其吸氢特性也接近于致密体, 氢含量与置氢温度关系符合

Sievert's 定律. 相对密度较小的多孔钛合金与钛合金粉末特性接近, 其开始吸氢温度较低^[11], 在高温置氢后冷却到出炉温度的过程中, 多孔材料一直在吸氢, 从而导致最终氢含量随着温度的升高而增加.

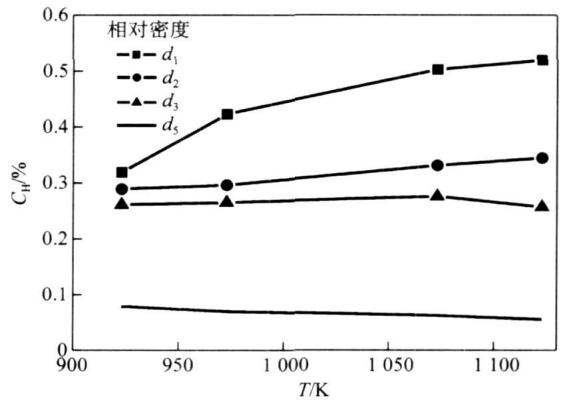


图 1 多孔 TC4 钛合金的氢含量与温度的关系

Fig. 1 Relationship between hydrogen content and hydrogenation temperature of the porous TC4 alloy

2.2 吸氢量随置氢时间的变化规律

由 Sievert's 定律可知, 致密钛合金置氢过程中氢含量与氢平衡压 P_{H_2} 是幂函数关系. 置氢过程中氢平衡压 P_{H_2} 由充氢时间 t 决定, 在有效的充氢时间内可以认为一部分氢气用来提供氢平衡压 P_{H_2} , 一部分扩散进入钛合金中. 总的氢分压 P 包括平衡氢分压 P_{H_2} 和压强变化 ΔP 两部分, 其关系如下式:

$$P = P_{H_2} + \Delta P \quad (3)$$

由于实验条件可以被近似视为稀薄气体环境, 因此, 根据波马定律, ΔP 可以表示为:

$$\Delta P = \frac{m C_H R T}{M V} \quad (4)$$

其中, m 为试样质量, C_H 为氢含量, V 为炉腔体积, M 为氢气的摩尔质量.

将式(3)、(4)代入理想气体方程, 置氢时间 t 为:

$$t = \frac{T' V P_{H_2}}{P' v T} + \frac{T' R m}{P' v M} C_H \quad (5)$$

其中, v 为氢气流量, t 为充氢时间, T 为置氢温度, T' 为常温, P' 为标准大气压.

将式(2)代入式(5)中, 可得:

$$t = \frac{T' V}{P' v T} \frac{C_H^2}{a^2 \left[\exp\left(\frac{-\Delta H}{2RT}\right) \right]^2} + \frac{T' R m}{P' v M} C_H \quad (6)$$

定义常数

$$C_1 = \frac{T' V}{P' v T a^2 \left[\exp\left(\frac{-\Delta H}{2RT}\right) \right]^2}, \quad C_2 = \frac{T' R m}{P' v M} C_{H_2}$$

则上式变为:

$$t = C_1 C_H^2 + C_2 C_H \quad (7)$$

根据 t 和 C_H 代表的实际含义知, $t > 0$, $C_H > 0$, 则有:

$$C_H = \frac{-C_2 + \sqrt{C_2^2 + 4C_1 t}}{2C_1} \quad (8)$$

按照式(8)将实验数据拟合即可以获得多孔钛合金的氢含量和置氢时间之间的关系曲线,如图 2 所示. 实验结果和拟合曲线吻合较好. 由于多孔钛合金(粉末预形坯)各部位的密度不太均匀,会造成实验点和拟合值稍微有偏差. 可以认为,在不同温度下置氢时,多孔钛合金在渗氢过程中,随充氢时间的延长氢含量均增加^[11-13].

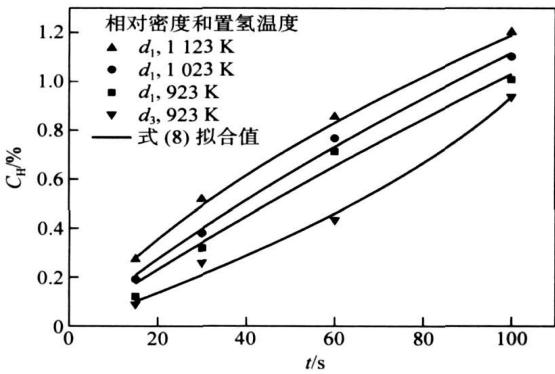


图 2 多孔 TC4 钛合金氢含量与置氢时间的关系

Fig. 2 Relationship between hydrogen content and hydrogenation time of the porous TC4 alloy

2.3 吸氢量随相对密度的变化规律

图 3 是多孔钛合金的相对密度与吸氢量间的关系. 由图 3 可以看出,多孔钛合金置氢后的氢含量随其相对密度的增加而降低. 分析认为,实验采用的多孔钛合金样品质量和形状均相同,其相对密度的大小反映了比表面积和内部颗粒自由表面的大

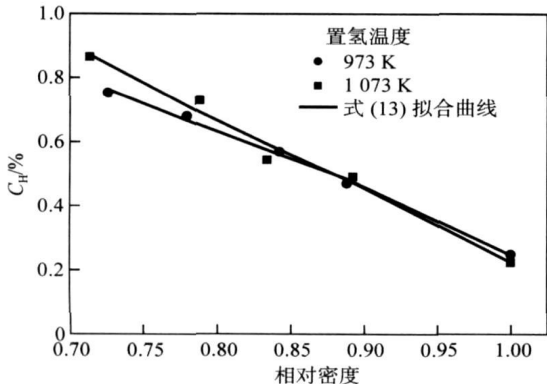


图 3 多孔 TC4 钛合金氢含量与相对密度的关系

Fig. 3 Relationship between hydrogen content and relative density of the porous TC4 alloy

小. 相对密度 d 越小,样品的比表面积和孔隙度均越大,置氢时氢气就容易扩散进入试样内部,由于试样比表面积和内部多孔颗粒可以与氢气接触的自由表面积的增加^[13-14],置氢平衡后试样的氢含量增加.

质量相同但相对密度不同的多孔钛合金样品,可以看成是由数量相同的钛合金粉末颗粒经不同压力压制颗粒之间的孔隙大小不同的多孔样品.可以假设这些多孔样品的孔隙总数量(N_0)相同,并且认为是近似球形(平均球半径为 r)、大小一致且均匀分布在合金中,孔隙半径越大则相对密度越小.

在这个假设的基础上,可以分析多孔钛合金氢含量与其相对密度之间的关系.将质量为 m 的致密钛合金制成体积为 V_0 、底面半径为 R_0 及高 L_0 的圆柱形样品.对于相对密度是 d 的多孔合金,如果也制成同质量,同底面半径的样品,则多孔合金样品的总比表面积 S 由两部分组成,一部分是孔隙的总表面积,另外一部分则是柱体的外表面积,即:

$$S = N_0 4\pi r^2 + 2\pi R_0 L_0 \frac{1}{d} + 2\pi R_0^2 \quad (9)$$

利用上述假设,可以求得:

$$S = N_0 4\pi \left[\frac{3V_0}{4\pi N_0} \left(\frac{1}{d} - 1 \right) \right]^{\frac{2}{3}} + 2\pi R_0 L_0 \frac{1}{d} + 2\pi R_0^2 \quad (10)$$

在同样的置氢条件下,样品和氢的接触比表面积 S 越大,则氢含量 C_H 越高^[13-14],可以近似认为二者是成正比关系:

$$C_H \propto S \quad (11)$$

即:

$$C_H \propto \left\{ N_0 4\pi \left[\frac{3V_0}{4\pi N_0} \left(\frac{1}{d} - 1 \right) \right]^{\frac{2}{3}} + 2\pi R_0 L_0 \frac{1}{d} + 2\pi R_0^2 \right\} \quad (12)$$

进一步将其中的常数简化,可以得到:

$$C_H = A \left(\frac{1}{d} - 1 \right)^{\frac{2}{3}} + B \frac{1}{d} + C \quad (13)$$

其中, A 、 B 和 C 均是常数,可以通过实验进行确定.

由图 3 还可以看出,将数据点按照上述关系式(13)进行拟合之后,拟合曲线和实验数据点吻合的较好,这说明上述假设是比较合理且具备一定实用性.

3 结论

(1) 多孔钛合金的吸氢规律与致密钛合金的有所不同. 相对密度较小的多孔钛合金,吸氢量随置氢温度的升高而增加,相对密度较大的多孔钛合金,

吸氢规律遵循 Sievert's 定律, 与致密体相一致.

(2) 多孔钛合金吸氢量随置氢时间的延长而增

加, 即符合 $C_H = \frac{-C_2 + \sqrt{C_2^2 + 4C_1 t}}{2C_1}$ 的关系.

(3) 多孔钛合金吸氢量随相对密度的减小而增

加, 即符合 $C_H = A \left[\frac{1}{d} - 1 \right]^{\frac{2}{3}} + B \frac{1}{d} + C$ 的关系.

参 考 文 献

- [1] Hou H L, Li Z Q, Wang Y J, et al. Technology of hydrogen treatment for titanium alloy and its application prospect. *Chin J Nonferrous Met*, 2003, 13(3): 533
(侯红亮, 李志强, 王亚军, 等. 钛合金热氢处理技术及其应用前景. 中国有色金属学报, 2003, 13(3): 533)
- [2] Senkov O N, Fronzes F H. Thermohydrogen processing of titanium alloys. *Int J Hydrogen Energy*, 1999, 24(6): 565
- [3] Eliaz N, Eliezer D, Olson D L. Hydrogen assisted processing of materials. *Mater Sci Eng A*, 2000, 289: 41
- [4] Zhao J Q, Nan H, Huang D. Progress in technologies for preparation of Ti alloy and Ti alloy parts with Ti alloy powder by hydrogen alloying. *Spec Cast Nonferrous Alloys*, 2007, 27(8): 593
(赵嘉琪, 南海, 黄东. 氢合金化钛合金粉末成形制件技术的发展. 特种铸造及有色合金, 2007, 27(8): 593)
- [5] Azevedo C R F, Rodrigues D, Beneduce N F. Ti-Al-V powder metallurgy (PM) via hydrogenation-dehydrogenation (HDH) process. *J Alloys Compd*, 2003, 353: 217
- [6] Cui C J, Peng Q. Study on hydrogen permeation process in titanium and Ti alloys. *Rare Met Mater Eng*, 2003, 32(12): 1011
(崔昌军, 彭乔. 钛及钛合金的氢渗过程研究. 稀有金属材料与工程, 2003, 32(12): 1011)
- [7] Huang G, Cao X H, Long X G, et al. Physical and chemical properties of titanium-hydrogen system. *Mater Rev*, 2006, 20(10): 128
(黄刚, 曹小华, 龙兴贵, 等. 钛-氢体系的物理化学性质. 材料导报, 2006, 20(10): 128)
- [8] Huang P Y. *Powder Metallurgy Principle*. Beijing Metallurgical Industry Press, 2004; 133
(黄培云. 粉末冶金原理. 北京: 冶金工业出版社, 2004; 133)
- [9] Shi L. *Thermodynamics of Metals and Alloy*. Beijing: China Machine Press, 1992; 164
(石霖. 合金热力学. 北京: 机械工业出版社, 1992; 164)
- [10] Wan J P, Peng S M, Hao W L, et al. Investigation on absorption of hydrogen by titanium-vanadium alloy. *J Nucl Radiochem*, 2004, 26(3): 141
(万竟平, 彭述明, 郝万立, 等. Ti-V 合金吸氢性能研究. 核化学与放射化学, 2004, 26(3): 141)
- [11] Vasut F, Bidica N, Stefanescu, et al. Study about sorption in sponge and powder titanium of hydrogen isotopes obtained from a cryogenic distillation process. *Renewable Energy*, 2008, 33(2): 216
- [12] Cao X M, Zhao Y Q, Xi Z P, et al. Application of thermohydrogen treatment for casting titanium alloys. *Foundry*, 2005, 54(5): 391
(曹兴民, 赵永庆, 奚正平. 热氢处理在铸造钛合金中的应用. 铸造, 2005, 54(5): 391)
- [13] Wang T T, Wang S M, Huang Z, et al. Hydrogen storage properties of catalyzed sodium alanates. *Chin J Nonferrous Met*, 2006, 16(8): 1429
(王同涛, 王树茂, 黄卓, 等. 钛催化氢化铝钠的贮氢性能. 中国有色金属学报, 2006, 16(8): 1429)
- [14] Zheng X P, Ao H, Li P, et al. Research trend in electrochemical properties of rare-earth-based hydrogen storage alloys. *Ordinance Mater Sci Eng*, 2006, 26(5): 76
(郑雪萍, 敖晖, 李平, 等. 稀土系储氢合金电化学性能的研究现状. 兵器材料科学与工程, 2006, 26(5): 76)