

# TC4 钛合金压坯的吸氢行为

任学平<sup>1)</sup> 郭青苗<sup>1)</sup> 侯红亮<sup>2)</sup> 章芳芳<sup>1)</sup>

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** 利用管式氢处理炉研究了 TC4 钛合金压坯的温度-平衡氢分压关系以及吸氢动力学行为, 测定了吸氢速率常数和激活能, 并分析了吸氢反应各个阶段的反应机理. 结果表明, 随着吸氢温度的升高, 达到平衡所需要的时间缩短, 吸氢后的平衡氢分压升高. 在 350 °C 吸氢时, 反应机制分别是形核长大、幂函数定律和三维扩散. 在 400 °C 吸氢时, 反应机制分别是幂函数定律和三维扩散. 在 450~750 °C 吸氢时, 反应机制均是三维扩散. TC4 钛合金压坯吸氢反应的激活能为 14.55 kJ·mol<sup>-1</sup>.

**关键词** 钛合金; 吸氢; 动力学行为; 反应机制; 活化能

**分类号** TG 146.2<sup>+</sup>3

## Hydrogen absorption behavior of TC4 compacts

REN Xue-ping<sup>1)</sup>, GUO Qing-miao<sup>1)</sup>, HOU Hong-liang<sup>2)</sup>, ZHANG Fang-fang<sup>1)</sup>

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** The relation of equilibrium hydrogen pressure with temperature and the hydrogen absorption kinetic behavior of TC4 compacts were investigated with a tubular hydrogen treatment furnace. The rate constant, reaction mechanisms and activation energy of hydrogen absorption at different temperatures were also determined. It is found that the time to reach equilibrium decreases with increasing temperature, but the equilibrium hydrogen pressure increases with increasing temperature. The hydrogen absorption process at 350 °C is controlled by the nucleation and growth, power law and three-dimensional diffusion, the hydrogen absorption process at 400 °C is controlled by the power law and three-dimensional diffusion, while the hydrogen absorption process from 450 to 750 °C is only controlled by the three-dimensional diffusion. The activation energy for hydrogen absorption by TC4 compacts is found to be 14.55 kJ·mol<sup>-1</sup>.

**KEY WORDS** titanium alloys; hydrogen absorption; kinetic behavior; reaction mechanism; activation energy

氢处理技术在钛合金的热加工、机械加工、粉末固结、复合材料制备和微观组织细化等方面具有广阔的应用前景<sup>[1-2]</sup>. 在粉末固结领域的研究表明, 置氢可以降低钛合金粉末的固结温度和压力, 细化组织, 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<sup>[3-5]</sup>. 因此, 置氢钛合金粉末固结技术受到了广泛重视.

国内外学者对致密钛合金吸氢动力学进行了深入研究<sup>[6-7]</sup>, 但关于多孔 TC4 钛合金吸氢动力学的研究较少. 一般的置氢钛合金粉末固结工艺为“混粉(置氢粉)-压形-烧结”, 本文中将其改为“混粉

(未置氢)-压形-置氢-烧结”的新工艺, 可以充分利用充氢前钛合金粉末所具有的良好压制性能, 获得良好的 TC4 钛合金预形坯. 为了完善 TC4 钛合金压坯的置氢过程, 需要研究其吸氢行为, 从反应动力学的角度分析吸氢反应的速率.

合金氢化反应的动力学与温度和初始氢分压有关, 可通过改变温度和初始氢分压来研究合金氢化反应的机制和速率控制步骤<sup>[8-9]</sup>. 本文通过分析 TC4 钛合金压坯在不同吸氢温度下的吸氢动力学行为, 研究了吸氢温度对 TC4 钛合金压坯的吸氢速率的影响, 求解出了吸氢反应的表现活化能. 这不

收稿日期: 2008-10-28

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: 任学平(1957-), 男, 教授, 博士生导师, E-mail: rxp33@mater.ustb.edu.cn

仅对深入研究多孔钛合金置氢加工改性机理具有重要的参考价值,而且为置氢钛合金的粉末固结工艺的控制与优化奠定了基础.

### 1 实验材料及方法

#### 1.1 样品制备和实验过程

实验材料采用氢化脱氢法制备的粉末 TC4 钛合金,在相同的压力条件下,将粉末 TC4 钛合金压制成相对密度<sup>[10]</sup>  $d=0.826$  的多孔压坯试样,试样尺寸  $\phi 20\text{ mm}$ ,质量为  $25\text{ g}$ .表面经丙酮清洗去除油污,放入管式氢处理炉在  $300\sim 750\text{ }^\circ\text{C}$  温度下进行吸氢动力学实验.

采用定容变压法测定 TC4 钛合金压坯的吸氢动力学行为.吸氢实验时,先将试样放入置氢炉内,抽真空至  $10^{-3}\text{ Pa}$ ,以  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  升温速度加热至设定温度,按设定的初始氢分压充入氢气,并保温  $1\text{ h}$ ,使氢在 TC4 钛合金压坯中均匀化后,随炉冷却至室温,抽真空后冲入氮气出炉.实验时,系统的容积保持恒定,氢气压力的变化由高灵敏度的压力计测定,通过压力的变化计算出反应分数的变化.

#### 1.2 动力学分析方法

钛合金的吸氢动力学受温度、压力和试样表面状态的影响.吸氢过程中,氢化物的形成基本包括以下几个步骤<sup>[8,11]</sup>:(1) $\text{H}_2$  分子到达合金表面,在合金表面发生物理吸附;(2)吸附在表面的  $\text{H}_2$  分子分解为  $\text{H}$  原子(离子状态),在表面发生化学吸附;(3)化学吸附态的原子向金属晶格中迁移, $\text{H}$  原子与  $\text{Ti}$  形成钛氢化物;(4) $\text{H}$  原子通过氢化物层进一步扩散.通常研究动力学的方法是用各种速率方程来拟合时间-反应分数  $\alpha(t)$  的关系,以确定反应机制或控制速率的关键步骤.气固反应的动力学方程可以表达为<sup>[12]</sup>:

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \tag{1}$$

式中,  $\alpha$  为反应分数,  $f(\alpha)$  为反应机制函数,  $k$  为反应速率常数.

对式(1)积分可得:

$$g(\alpha) = \int \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = kt \tag{2}$$

式中,  $f(\alpha)$  或  $g(\alpha)$  代表化学反应、扩散、形核和长大的 42 种反应机制函数<sup>[12]</sup>.

根据吸氢曲线的实验数据可以计算出反应分数  $\alpha$ ,如下式所示:

$$\alpha = (p_0 - p_t) / (p_0 - p_{eq}) \tag{3}$$

式中,  $p_0$  为初始氢分压,  $p_t$  为  $t$  时刻的氢分压,  $p_{eq}$

为吸氢达到平衡时的氢分压.

利用式(1)或式(2)对  $\alpha-t$  动力学曲线中的实验数据  $t$ 、 $\alpha$  和  $d\alpha/dt$  进行线性回归,相关性最好的函数  $f(\alpha)$  或  $g(\alpha)$  可认为是吸氢反应的机制函数,并得到吸氢速率常数  $k$ .

### 2 实验结果及讨论

#### 2.1 氢分压随吸氢温度的变化

图 1 为不同温度下的 TC4 钛合金压坯的吸氢动力学曲线.实验时假设充氢是在瞬间完成,则可忽略充氢阶段钛合金压坯吸氢对氢分压的影响.从图 1 中可看出,TC4 钛合金压坯在  $300\text{ }^\circ\text{C}$  时基本不吸氢,在  $350\text{ }^\circ\text{C}$  时开始吸氢且较缓慢,可认为钛合金压坯的开始吸氢温度为  $350\text{ }^\circ\text{C}$ ,与致密 TC4 钛合金压坯开始吸氢温度相比较低<sup>[13]</sup>,与 TC4 钛合金粉末相比则较高<sup>[14]</sup>.由于钛合金压坯吸氢过程是一个放热过程,吸氢反应的平衡向反应物的方向移动,因此平衡氢分压随着温度的升高而升高.

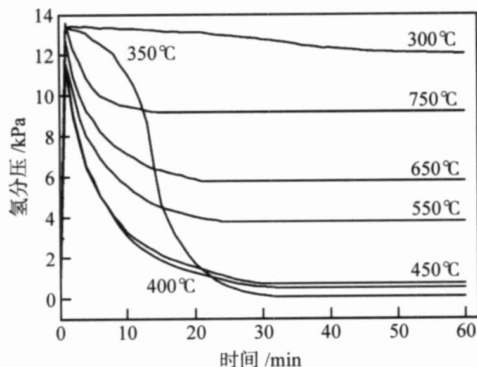


图 1 不同温度下 TC4 钛合金压坯的吸氢曲线

Fig.1 Hydrogen absorption kinetic curves of TC4 compacts at different temperatures

#### 2.2 吸氢动力学机制的判定

图 2 为 TC4 钛合金压坯在不同吸氢温度下反应分数随时间的变化曲线.从图 2 中可以看出,在实验温度分别为  $350, 400, 450, 550, 650$  和  $750\text{ }^\circ\text{C}$  下吸氢反应  $15\text{ min}$  时,反应分数分别达到了  $0.656, 0.882, 0.886, 0.922, 0.943$  和  $1$ .这表明吸氢温度越高,吸氢达到平衡的时间越短.

图 3 为 TC4 钛合金压坯在不同吸氢温度下吸氢速率随时间的变化曲线.吸氢过程一般包括三个阶段:诱导期(I)、第 1 吸氢阶段(II)和第 2 吸氢阶段(III).由图 3 可看出,初始吸氢速率随着吸氢温度的升高而增大.在  $350\text{ }^\circ\text{C}$  吸氢时,初始阶段吸氢速率较低且基本不变,随吸氢时间的延长,吸氢速率逐渐增至最大,氢分压趋于平衡时,吸氢速率则降至

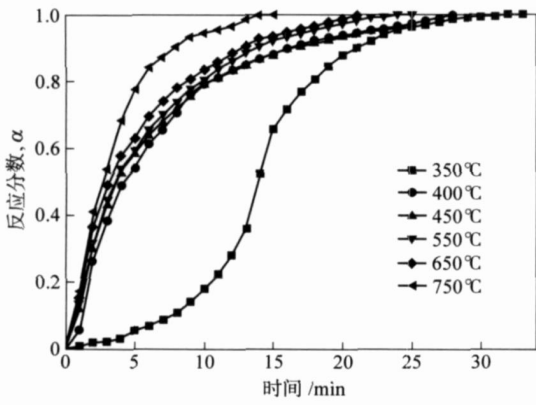


图 2 不同温度下 TC4 钛合金压坯的吸氢反应分数曲线

Fig.2 Reacted fraction curves of TC4 compacts at different temperatures

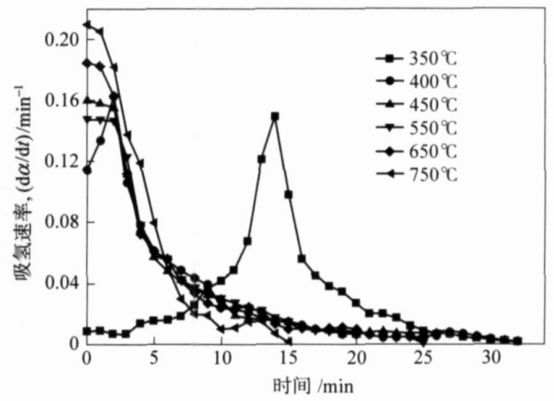


图 3 不同温度下 TC4 钛合金压坯的吸氢速率曲线

Fig.3 Hydriding rate curves of TC4 compacts at different temperatures

最低. 这表明 TC4 钛合金压坯在 350 °C 吸氢时, 吸氢过程表现为 I、II 和 III. 在 400 °C 吸氢时, 初始吸氢速率较低, 随着时间延长而增至最大, 氢分压趋于平衡时, 吸氢速率则降至最低, 吸氢过程仅表现为 II 和 III. 当吸氢温度在 450 °C 或者高于 450 °C 时, 实验一开始吸氢速率就达到最大, 随着实验的进行, 氢分压趋于平衡氢分压, 吸氢速率降低, 吸过程只表现为 III. 这是由于吸氢温度越低, 表面活性和形核速率越低, 导致诱导期越长, 限制了吸氢过程; 而随着吸氢温

度的升高, 形核速率升高, 诱导期急剧缩短甚至消失.

吸氢反应过程中, 吸氢动力学曲线在某些范围内呈一定的线性关系, 每个线性部分都代表着被不同反应机制所控制的反应过程. 为了更明确地研究不同吸氢温度下的吸氢机制, 用文献[12]中所列出 42 种吸氢速率方程逐个对根据图 4 所判断出的不同吸氢阶段的反应分数进行拟合, 拟合后相关系数最大、标准差最小的方程被认为是该吸氢阶段的动力学反应机制. 图 4~6 是在不同吸氢温度下, 不同

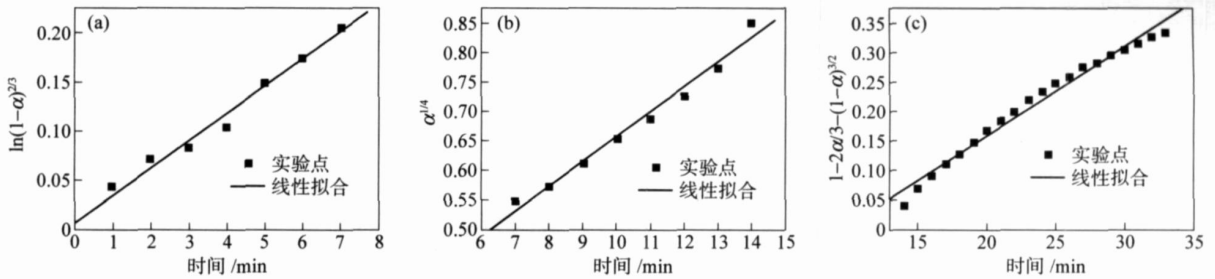


图 4 TC4 钛合金压坯在 350 °C 吸氢时不同吸氢阶段的反应机制方程与时间的关系. (a) 第 I 阶段; (b) 第 II 阶段; (c) 第 III 阶段

Fig.4 Relations of reaction mechanism function with time in different hydriding reaction stages of TC4 compacts at 350 °C: (a) the first stage; (b) the second stage; (c) the third stage

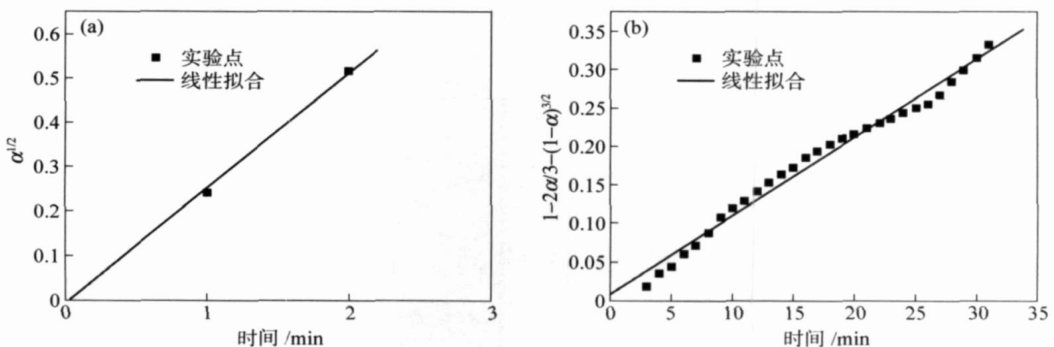


图 5 TC4 钛合金压坯在 400 °C 吸氢时不同吸氢阶段的反应机制方程与时间的关系. (a) 第 II 阶段; (b) 第 III 阶段

Fig.5 Relations of reaction mechanism function with time in different hydriding reaction stages of TC4 compacts at 400 °C: (a) the second stage; (b) the third stage

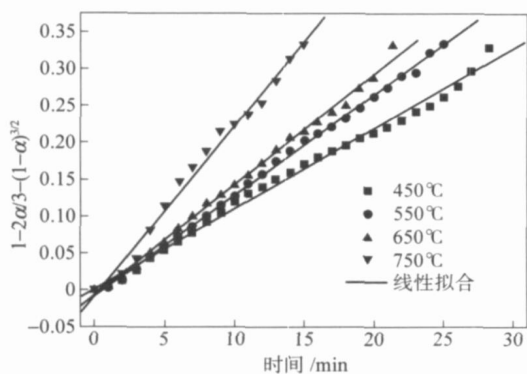


图 6 TC4 钛合金在 450, 550, 650 和 750 °C 吸氢时第 III 阶段的反应机制方程与时间的关系

Fig.6 Relations of reaction function mechanism with time in the third stage of TC4 compacts at 450, 550, 650 and 750 °C

表 1 TC4 钛合金在不同温度下的吸氢动力学参数、反应机制和方程

Table 1 Kinetic parameters, reaction mechanisms and reaction equations for hydriding in TC4 compacts at different temperatures

吸氢温度/°C	反应阶段	反应机制	反应方程	反应速率常数/min <sup>-1</sup>	相关系数
350	I	形核长大	$[-\ln(1-\alpha)]^{2/3} (0 < \alpha \leq 0.09)$	0.027 83	0.992 18
	II	幂函数定律	$\alpha^{1/4} (0.09 < \alpha \leq 0.5)$	0.041 92	0.991 56
	III	三维扩散	$1-2\alpha/3-(1-\alpha)^{2/3} (0.5 < \alpha \leq 1)$	0.015 13	0.990 76
400	II	幂函数定律	$\alpha^{1/2} (0 < \alpha \leq 0.27)$	0.257 97	0.999 44
	III	三维扩散	$1-2\alpha/3-(1-\alpha)^{2/3} (0.27 < \alpha \leq 1)$	0.010 16	0.991 96
450	III	三维扩散	$1-2\alpha/3-(1-\alpha)^{2/3} (0 < \alpha \leq 1)$	0.010 89	0.995 36
550	III	三维扩散	$1-2\alpha/3-(1-\alpha)^{2/3} (0 < \alpha \leq 1)$	0.013 64	0.999 08
650	III	三维扩散	$1-2\alpha/3-(1-\alpha)^{2/3} (0 < \alpha \leq 1)$	0.016 14	0.996 99
750	III	三维扩散	$1-2\alpha/3-(1-\alpha)^{2/3} (0 < \alpha \leq 1)$	0.022 98	0.994 39

对式(3)两边取自然对数得:

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (5)$$

对一组温度下的反应速率常数以  $\ln k$  对  $1/T$  作图, 线性拟合后由直线的斜率就可以计算出合金吸氢的活化能  $E$ .

由于在 450, 550, 650 和 750 °C 这四个温度下 TC4 钛合金压坯吸氢时反应机制相同, 因此这四个温度下反应速率常数  $k$  满足 Arrhenius 公式. 图 7 为 TC4 钛合金压坯的吸氢反应的 Arrhenius 曲线. 根据上述方法, 求得 TC4 钛合金压坯的吸氢表观活化能  $E = 14.55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . 可以发现 TC4 钛合金压坯的吸氢活化能低于致密  $\alpha$ -钛合金活化能 ( $51.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )<sup>[7]</sup> 和  $\beta$ -钛合金的活化能 ( $27.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )<sup>[16]</sup>, 说明 TC4 钛合金压坯较致密钛合金容易吸氢. 这是由于 TC4 钛合金的比表面积较致密材料大, 容易被激活, 从而导致钛合金压坯的吸氢活化能较低.

吸氢阶段拟合相关性最好的曲线结果.

由图 4~6 可以看出: 在 350 °C 时, 钛合金压坯的吸氢反应机制主要是由形核长大、幂函数定律和三维扩散组成; 在 400 °C 时, 反应机制主要是由幂函数定律和三维扩散组成; 当反应温度  $T \geq 450$  °C 时, 反应机制由三维扩散主导. 不同温度下的吸氢动力学参数、反应机制与方程如表 1 所示.

### 2.3 激活能的求解

若在不同温度条件下反应机制相同, 则式(1)中的反应速率常数  $k$  满足 Arrhenius 公式<sup>[15]</sup>:

$$k = A e^{-\frac{E}{RT}} \quad (4)$$

式中,  $k$  为反应速率常数,  $A$  为指前因子,  $E$  为表观活化能,  $R$  为摩尔气体常量,  $T$  为热力学温度.

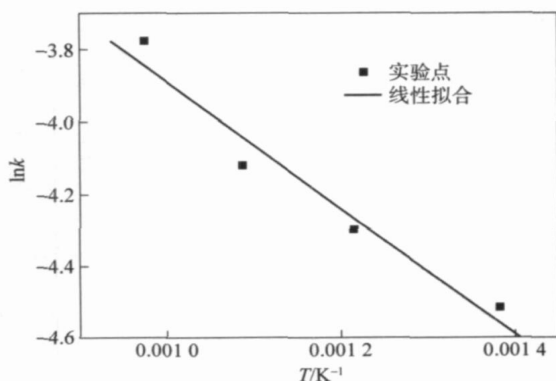


图 7 TC4 钛合金压坯的吸氢反应的 Arrhenius 曲线

Fig.7 Arrhenius plot for hydriding reaction of TC4 compact

### 3 结论

(1) TC4 钛合金压坯吸氢时, 随着吸氢温度的升高, 达到平衡所需要的时间缩短, 吸氢后平衡氢分压升高.

(2) 在 350 °C 吸氢时, 吸氢反应机制分别是形

核长大、幂函数定律和三维扩散;在 400 °C 吸氢时,反应机制分别是幂函数定律和三维扩散;在 450~750 °C 吸氢时,反应机制均是三维扩散.

(3) 在 450~750 °C 范围内得出的 TC4 钛合金压坯的吸氢激活能为  $14.55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

## 参 考 文 献

- [1] Senkov O N, Fronces F H. Thermohydrogen processing of titanium alloys. *Int J Hydrogen Energy*, 1999, 24(6):565
- [2] Eliaz N, Eliezer D, Olson D L. Hydrogen assisted processing of materials. *Mater Sci Eng A*, 2000, 289: 41
- [3] Hou H L, Li Z Q, Wang Y J, et al. Technology of hydrogen treatment for titanium alloy and its application prospect. *Chin J Non-ferrous 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)
- [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作技术的发展.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] Huang L J, Yu B X, Gao S J. Kinetics of hydrogen absorption and desorption by titanium. *Met Funct Mater*, 1998, 3(4):124  
(黄利军,虞炳西,高树浚.钛吸氢和放氢动力学.金属功能材料,1998,3(4):124)
- [7] Parazoglou T P, Hepworth M T. Diffusion of hydrogen in  $\alpha$ -titanium. *Trans Metall Soc AIME*, 1968, 242:682
- [8] Inomata A, Aoki H, Miura T. Measurement and modeling of hydriding and dehydriding kinetics. *J Alloys Compd*, 1998, 278:103
- [9] Kuo C C, Qian L, Qin L, et al. Kinetics of absorption and desorption of hydrogen in alloy powder. *Int J Hydrogen Energy*, 2005, 30:301
- [10] 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)
- [11] Shi L Q, Zhao G Q, Zhou Z Y, et al. The kinetics of hydrogen interaction with thin films. *At Energy Sci Technol*, 2000, 34(3): 216  
(施立群,赵国庆,周筑颖,等.储氢薄膜的吸氢动力学研究.原子能科学技,2000,34(3):216)
- [12] Qian L, Kuo C C, Qin L, et al. Hydrogen absorption and desorption kinetics of Ag-Mg-Ni alloys. *Int J Hydrogen Energy*, 2004, 29: 843
- [13] Cao X M, Zhao Y Q, Xi Z P. 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)
- [14] Vasut F, Bidica N, Stefanescu I, et al. Study about sorption in sponge and powder titanium of hydrogen isotopes obtained from a cryogenic distillation process. *Renewable Energy*, 2008, 33:216
- [15] Xia S W. *Activation Energies and Calculation*. Beijing: Higher Education Press, 1993:30  
(夏少武.活化能及其计算.北京:高等教育出版社,1993:30)
- [16] Wasilewski R J, Kehl G L. Diffusion of hydrogen in titanium. *Metallurgia*, 1954, 50:225