

# Ti600 合金吸氢的动力学特性

王小丽<sup>1</sup>, 赵永庆<sup>2</sup>, 曾卫东<sup>1</sup>, 侯红亮<sup>3</sup>, 王耀奇<sup>3</sup>

(1. 西北工业大学, 陕西 西安 710072)

(2. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

(3. 北京航空制造工程研究所, 北京 100024)

**摘 要:** 采用定容变压法测定不同初始氢分压下 Ti600 合金的吸氢动力学特性, 研究不同氢含量下的微观组织。结果表明, 随着氢含量的增加, 初生  $\alpha$  相和  $\beta$  相的形状、大小、分布及两相的比例均发生变化, Ti600 合金的微观组织变得模糊,  $\alpha$  相与  $\beta$  相相界模糊。Ti600 合金在 750 °C 下置氢时, 吸氢过程只表现为第 2 吸氢阶段。在初始吸氢阶段, 其 Avrami 指数  $n > 1$ , 表现为多级反应; 充氢结束后 200 s 时, 氢化反应的 Avrami 指数  $n$  接近 1, 说明氢在合金内的扩散是氢化反应的速率控制步骤。

**关键词:** Ti600 合金; 氢; 动力学; 定容变压法

**中图分类号:** TG 146.2<sup>+</sup>3

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2009)07-1219-04

Ti600 合金是一种拟在 600 °C 下使用的含稀土元素钇的近高温钛合金(Ti-Al-Sn-Zr-Mo-Si-Y 系), 目标是着眼于航空用涡轮发动机盘件和叶片等方面的应用。在设计上要求材料具有较高的蠕变抗力。蠕变抗力与合金中  $\beta$  转变组织的体积分数有密切关系, 片层组织越多, 蠕变性能越好, 这就需要在  $\beta$  单相区或  $\alpha+\beta$  两相区进行热加工。Ti600 合金属于近  $\alpha$  型钛合金, 其  $\alpha+\beta \rightarrow \beta$  相变过程的温度高, 且温度区间很窄, 在工业化条件下进行近  $\beta$  处理存在一定难度。氢可以作为临时合金元素加入 Ti600 合金中, 降低  $\alpha+\beta \rightarrow \beta$  转变的温度, 即降低 Ti600 合金热加工温度, 扩大转变温度区间, 改善合金的热加工性能<sup>[1,2]</sup>。

为了完善 Ti600 合金置氢工艺, 需要考察钛合金的吸氢行为, 从反应动力学的角度考查钛合金吸氢反应的快慢。合金氢化反应的动力学与温度和初始氢分压有关, 通过改变温度和初始氢分压来研究合金氢化反应的反应机制和速率控制步骤<sup>[3~5]</sup>。本实验通过定容变压法研究 Ti600 合金在不同初始氢分压下的吸氢动力学行为。

## 1 实 验

实验采用 Ti600 合金是按名义成分配料, 经过 2 次真空自耗电弧炉熔炼成 1 t 的铸锭, 经过开坯及  $\alpha+\beta$  两相区锻造成  $\Phi 60$  mm 的圆棒。试样毛坯采用线切割取

样, 尺寸为  $\Phi 20$  mm $\times$ 10 mm, 经机械打磨、砂纸打磨, 再经丙酮超声清洗, 保证试样表面光洁。动力学实验是在 2210II/ZM 型管式氢处理炉中进行; 金相分析在 OLYMPUS—BX41M 金相显微镜上完成。

采用定容变压法测定 Ti600 合金吸氢的动力学行为。吸氢实验时, 先将试样放入置氢炉内, 抽真空至  $10^{-3}$  Pa, 迅速加热至指定温度, 按设定的初始氢分压充氢气, 保温直至氢压平衡, 空冷降温。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, 通过压力差计算出反应分数。

实验时假设充氢是在瞬间完成, 忽略充氢阶段对合金吸氢的影响, 利用形核与长大理论研究 Ti600 合金吸氢的动力学行为, 用 J-M-A 理论分析吸氢数据, 反应分数  $F$  为时间  $t$  的函数。J-M-A 方程为<sup>[6]</sup>:

$$F = 1 - \exp(-kt^n) \quad (1)$$

$$F = \frac{P_0 - P}{P_0 - P_e} \quad (2)$$

式中:  $k = k(T)$  为依赖温度的速率常数;  $n$  为反应级数;  $P_0$  为初始氢分压;  $P$  为  $t$  时刻的氢分压;  $P_e$  为平衡氢分压。式(1)变形为:

$$\ln(-\ln(1-F)) = n \ln t + \ln k \quad (3)$$

式(3)表明, 在给定压力和温度下,  $\ln(-\ln(1-F))$  与  $\ln t$  呈线性关系。作  $\ln(-\ln(1-F))$ - $\ln t$  图, 斜率为  $n$ , 截距为  $\ln k$ 。

收到初稿日期: 2008-06-23; 收到修改稿日期: 2008-07-11

基金项目: 国防“973”计划项目(2007CB613807)资助

作者简介: 王小丽, 女, 1982 生, 博士生, 西北工业大学, 陕西 西安 710072, 电话: 029-88474096, E-mail: yuqing820704@163.com;

通讯作者: 赵永庆, 电话: 029-86231105

## 2 结果与讨论

图 1 为 Ti600 合金在不同初始氢分压下吸氢后的显微组织。Ti600 合金是新型近  $\alpha$  高温钛合金, 原始组织由初生  $\alpha$  相和少量分布在  $\alpha$  相间的  $\beta$  相组成, 相界清晰。当加入 0.161%(质量分数, 下同)氢时, Ti600 合金的显微组织仍有大量的初生  $\alpha$  相。由于氢含量少, 少量的氢固溶于钛合金基体中, 并有少量聚集在晶界处。随着合金中氢含量的增加, 初生  $\alpha$  相和  $\beta$  相的形状、大小、分布及两相的比例均发生了变化, Ti600 合金的显微组织变得模糊,  $\alpha$  相与  $\beta$  相相界模糊(图

1b)。当合金中含氢 0.325%时, 合金的显微组织中初生大块  $\alpha$  相的数量明显减少, 而且形状发生变化, 呈细长扁条状分布, 说明合金在充氢过程中发生了  $\alpha \rightarrow \beta$  的相变(图 1c); 当充入 0.795%氢时, 合金中氢含量较高, 从  $\alpha$  相中析出氢化物; 由于氢化物的析出伴随着体积改变导致基体产生弹性或塑性应变, 而使其周围伴有位错的出现。 $\alpha$  相和  $\beta$  相的相对化学电位发生变化, 当两相相对化学电位接近时,  $\alpha$  相与  $\beta$  相通过腐蚀不易区分, 相界变得模糊(图 1d)。当氢含量更高时 (1.276%),  $\alpha$  相很少, 相界模糊, 在相内有氢化物的存在(图 1e)。

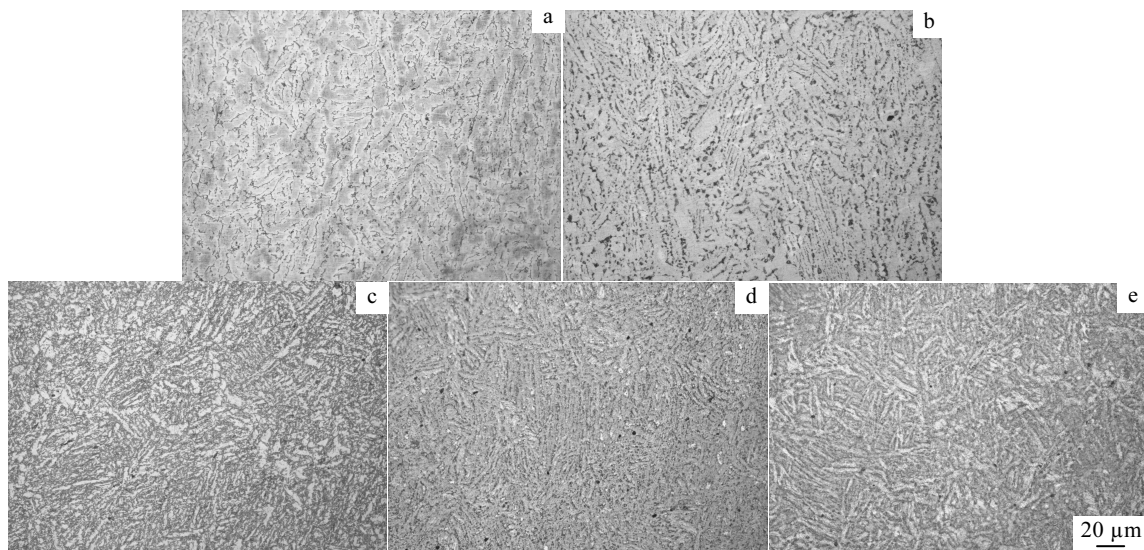


图 1 Ti600合金置氢后的金相组织

Fig.1 The microstructure of Ti600 alloy after hydrogenating: (a)0%H; (b)0.161%H; (c)0.325%H; (d)0.795%H; and (e)1.276%H

吸氢实验的初始氢分压为 1.25, 5.88, 23.50, 51.13 kPa 时 Ti600 合金吸氢的  $P-t$  曲线如图 2 所示。结果表明: 750 °C 时 Ti600 合金吸氢速率很快, 20 min 氢分压就可以达到平衡; 初始氢分压越大, 钛合金在初始阶段的吸氢速率越大, 当氢分压趋于平衡时, 吸氢速率趋于一致。

金属和合金的氢化反应一般可分为 3 个过程: 孕育期和第 1、第 2 吸氢阶段。孕育期的存在通常是由于合金颗粒表面金属氧化物层的钝化作用; 随后吸氢开始, 反应速率可用氢压变化对时间的函数来描述; 最后达到平衡, 压力在给定温度保持不变。图 3 为合金吸氢速率与时间的关系曲线。从中可以看出, 无论初始氢分压为多少, 合金在 750 °C 下吸氢时, 试验开始吸氢速率就达到最大值, 随着试验的进行, 氢分压趋于平衡氢分压, 吸氢速率降低。此时吸氢过程只表现为第 2 吸氢阶段, 由于孕育期和第 1 吸氢阶段短, 没有表现出来。

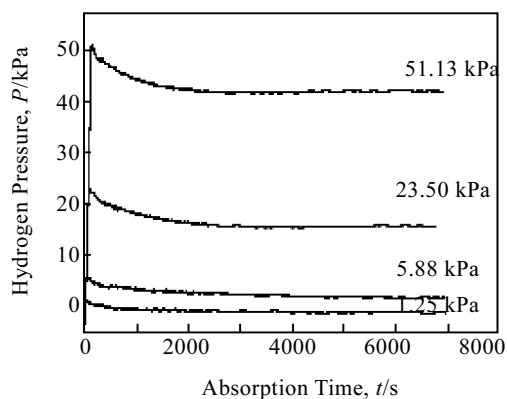


图 2 Ti600 合金在不同初始氢分压下置氢后的氢分压  $P$  与吸氢时间  $t$  的关系曲线

Fig.2 Hydrogen pressure,  $P$  vs. absorption time at different initial hydrogen pressures for Ti600 alloy

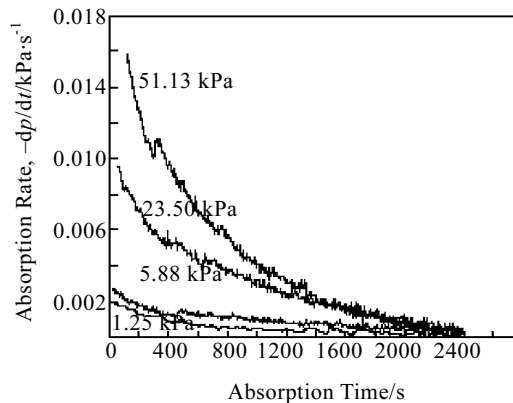


图3 Ti600 合金在不同初始氢分压下置氢后的吸氢速率与吸氢时间的关系曲线

Fig.3 Absorption rate,  $-dp/dt$  vs. absorption time at different initial hydrogen pressure for Ti600 alloy

图4为Ti600合金在不同初始氢分压下置氢后的  $\ln(-\ln(1-F))-\ln t$  关系图。根据式(3), 在给定温度下,  $\ln(-\ln(1-F))$  vs.  $\ln t$  在一定区域内呈线性关系。在动力学曲线图中, 每条曲线包含不同的线段, 每条线段只存在于一定区域, 而不是在整个反应区呈线性。每条线段代表不同的阶段, 每条阶段的速率控制步骤不同。从图4可以看出, Ti600合金在初始氢分压为23.50 kPa时, 氢化反应可分为两个阶段, 在初始吸氢阶段的Avrami指数 $n$ 较大, 为6.4, 此时属于多级反应; 当 $\ln t > 4.5$ 时, Avrami指数 $n$ 接近1, 说明此时的氢化反应可用一级反应来描述。而当初始氢分压为51.13 kPa时, 氢化反应可分为3个阶段:  $\ln t < 5.3$ 时,  $n$ 值为3.6; 当 $5.3 < \ln t < 5.7$ 时,  $n$ 值约为2;  $\ln t > 5.7$ 时,  $n$ 约为1。说明Ti600合金在初始吸氢阶段的氢化反应不能用一级反应来进行描述; 经过一段时间后, Avrami指数 $n$ 接近1, 说明此时的氢化反应可用一级反应来描述。

根据Ti-H相图, 当有少量氢进入合金后, 先形成 $\alpha$ 相的固溶体, 达到饱和后, 从过饱和的固溶体中析出氢化物, 而且在吸氢过程中会发生 $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 转变。钛合金的吸氢过程主要分为以下几个阶段<sup>[7]</sup>: (1)氢气流到达合金表面, 在合金表面发生物理吸附; (2)吸附在表面的氢分子分解为氢原子(离子), 在表面产生化学吸附; (3)化学吸附态的原子向金属晶格中迁移, 氢原子与钛形成钛氢化物; (4)氢通过氢化物层进一步扩散。由于充氢时试样表面光洁, 温度较高, 氢在表面的反应瞬间完成, 所以氢原子通过表面不是速率控制步骤; 充氢结束后200 s时, 氢化反应的Avrami指数 $n$ 接近1, 说明氢在合金内的扩散是氢化反应的速率控制步骤。

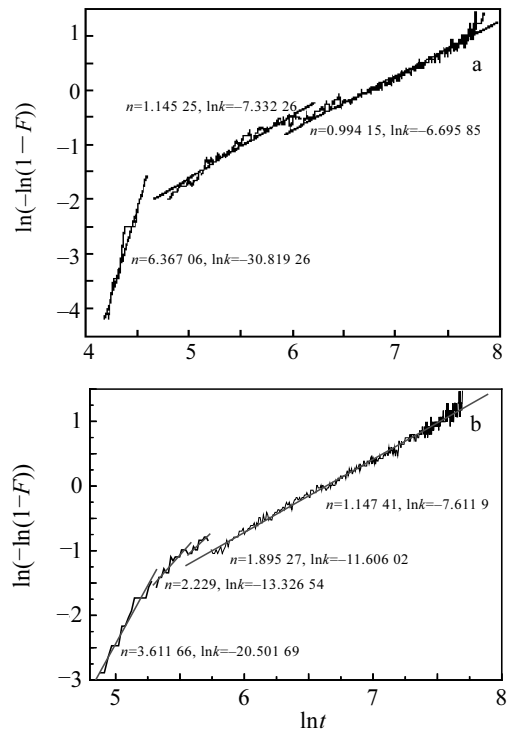


图4 Ti600 在不同初始氢分压下置氢后的  $\ln(-\ln(1-F))-\ln t$  关系曲线

Fig.4  $\ln(-\ln(1-F))$  vs.  $\ln t$  at different initial hydrogen pressure for Ti600 alloy: (a) 23.50 kPa and (b) 51.13 kPa

### 3 结 论

1) Ti600合金的原始组织由 $\alpha$ 相和少量分布在 $\alpha$ 相间的 $\beta$ 相组成; 当加入0.161%氢时, 其显微组织与原始显微组织相比没有明显变化; 当合金中含氢为0.325%时, 合金的显微组织中初生大块 $\alpha$ 相的数量明显减少, 而且形状发生变化, 呈细长扁条状分布, 说明合金在充氢过程中发生了 $\alpha \rightarrow \beta$ 的相变; 当充入0.795%氢时,  $\alpha$ 相与 $\beta$ 相相界变得模糊。

2) Ti600合金吸氢速率很快, 在很短的时间内就能达到平衡。在稳定吸氢阶段, 其Avrami指数 $n$ 接近1, 可用一级反应式进行描述。

#### 参考文献 References

- [1] Han Mingchen(韩明臣). *Aerospace Materials & Technology* (宇航材料工艺)[J], 1999, 1: 23
- [2] Hou Hongliang(侯红亮) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2003, 13(3): 533
- [3] Inomata A, Aoki H, Miura T. *J Alloy Compd*[J], 1998, 278:

- [4] Dhaou H. *Hydrogen Energy*[J], 2007, 32: 576
- [5] Joseph Bloch, Moshe H Mintz. *J Alloy Compd*[J], 1997, 253~254: 529
- [6] Srinivas G, Sankaranarayanan V, Ramaprabhu S. *J Alloy Compd*[J], 2008, 448: 159
- [7] Jai Young Lee, Park H H, Han J S. *Mat Sci*[J], 1996, 21: 3952

## Kinetics of Hydrogen Absorption of Ti600 Alloy

Wang Xiaoli<sup>1</sup>, Zhao Yongqing<sup>2</sup>, Zeng Weidong<sup>1</sup>, Hou Hongliang<sup>3</sup>, Wang Yaoqi<sup>3</sup>

(1. Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(2. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

(3. Beijing Aeronautical Manufacturing Technology Research Institute, Beijing 100024, China)

**Abstract:** The kinetics of hydrogen absorption for Ti600 alloy is studied at different initial hydrogen pressures using a constant volume method. The microstructure of hydrogenated Ti600 alloy at different hydrogen contents is observed. It is found that the shape, size, distribution and ratio between primary  $\alpha$  phase and  $\beta$  phase change and the microstructure of hydrogenated Ti600 alloy and the phase boundary become ambiguous. The hydrogen absorption process represents only the second stage for the Ti600 alloy during hydrogenating at 750 °C. The hydrogenating reaction represents multilevel reaction with the Avrami index of  $n > 1$  for the initial stage. The Avrami indices reach 1 after hydrogen absorption for 200 s, which illustrate that the rate limit of hydrogenating reaction is due to the diffusion of hydrogen in alloy.

**Key words:** Ti600 alloy; hydrogen; kinetics; constant volume method

---

Biography: Wang Xiaoli, Candidate for Ph.D., Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, P. R. China, Tel: 0086-29-88474096, E-mail: yuqing820704@163.com; Corresponding Author: Zhao Yongqing, Tel: 0086-29-86231105