

文章编号: 1004-0609(2005)03-0363-05

加热氧化处理对 TiH_2 释氢行为的影响^①

高洪吾, 刘士魁, 赵彦波, 刘顺华, 李长茂

(大连理工大学 材料工程系, 大连 116023)

摘 要: 通过直接集气法和 X 射线衍射分析, 研究了 TiH_2 在空气中加热氧化处理前后的释氢行为。结果表明: 经高于 450 °C 空气中加热处理后 TiH_2 于 Ar 气氛中释氢, $\text{TiH}_{1.97}$ 和 $\text{TiH}_{1.92}$ 向 $\text{TiH}_{1.5}$ 转变的相变开始温度有明显的升高趋势, 表明氧化产物对 TiH_2 有较好的缓释效果; 氧化温度对 TiH_2 缓释效果的影响程度明显大于保温时间的影响。 TiH_2 在氧化过程中随温度和保温时间的变化有明显的颜色变化, 呈灰色 → 金绿色 → 金黄色 → 紫色 → 蓝色的变化趋势; 颜色的变化不仅表明了氧化产物厚度和相的变化, 而且还表明氧化是一个渐进的过程。

关键词: TiH_2 ; 发泡剂; 泡沫铝; 氧化处理

中图分类号: TG 174.451

文献标识码: A

Effect of heat oxidation treatment on gas release behavior of TiH_2

GAO Hong-wu, LIU Shi-kui, ZHAO Yan-bo, LIU Shun-hua, LI Chang-mao

(Department of Material Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China)

Abstract: The releasing hydrogen behavior of TiH_2 was studied by collecting gas directly and XRD analysis when TiH_2 was heated in the atmosphere. The results show that TiH_2 releases hydrogen in Ar atmosphere when the heating temperature is above 450 °C. The starting temperature of phase change from $\text{TiH}_{1.97}$ and $\text{TiH}_{1.92}$ to $\text{TiH}_{1.5}$ increases obviously, indicating that the oxides can slow the release of H_2 obviously. Furthermore, the effect of heating temperature on the release of H_2 is bigger than that of the heat preservation time. There is an obvious color change from grey to golden green, yellow, purple, and then to blue with the temperature and heat preservation time changing when heating TiH_2 in the atmosphere, which shows the change of thickness of oxide and phase, and presents a gradual oxidation process.

Key words: TiH_2 ; foaming agent; aluminum foam; oxidation treatment

泡沫铝作为一种新型的功能结构材料, 由于它的轻质、阻燃、阻尼、吸波等优良的物理性能, 近几年来在一些领域越来越受到人们的广泛重视^[1]。泡沫铝的生产方法主要有粉末冶金法、熔体发泡法、渗流铸造法、喷射沉积法、直接搅拌法^[2-5]、烧结溶解法^[6]等。其中粉末冶金法和熔体发泡法是应用最广、也最有发展前景的制作泡沫铝的方法。在这两种方法中最常用的发泡剂是 TiH_2 , 但 TiH_2 开始分解温度较低, 分解速度较快^[7, 8], 从而限制了

TiH_2 的应用和泡沫铝的发展。因此, 研究 TiH_2 的缓释处理技术对制作结构均匀、气泡尺寸可控的泡沫铝具有非常重要的意义。

Miyoshi 等^[9]及吴铿等^[10]通过向制作泡沫铝的密闭容器中通入惰性气体的方法以减缓 TiH_2 的分解速度制备出了结构均匀的泡沫铝。还有研究者将 TiH_2 粉和另外一种粉体混合进行研磨^[11], 以达到表面包覆使其改性。王怡红等^[7, 12]通过化学沉淀包覆法在 TiH_2 颗粒外表面包覆 SiO_2 和 TiO_2 , 取得

① 收稿日期: 2004-07-20; 修订日期: 2004-12-26

作者简介: 高洪吾(1946-), 女, 副教授。

通讯作者: 高洪吾, 副教授; 电话: 0411-84708446; E-mail: Liush@dlut.edu.cn

了一定的效果。方吉祥等^[8]通过同样的原理把 Al_2O_3 微细颗粒成功地包覆到 TiH_2 的外表面。这些方法均存在粉体包覆均匀性差、设备昂贵、操作复杂等问题,无疑增加了制作泡沫铝的难度和成本。

在空气中加热氧化处理 TiH_2 , 可使其表面生成一层致密的氧化膜, 从而减缓 H_2 的释放, 这种方法操作简便, 是一种有较好应用前景的缓释处理方法。使用氧化法对 TiH_2 进行缓释处理的有关研究目前在国内外鲜见报道。国外较少的报道中主要采用热分析为研究手段。在空气中加热 TiH_2 至分解温度以上时, 系统内会发生 TiH_2 分解、氧化和 H_2 还原氧化产物等过程, 而热分析法中氧化主要集中于样品的表层区域, 且样品数量少, 更易增加测试的误差。Kennedy 测试的热分析曲线上也说明了这两种因素对数据的影响^[13, 14]。为了提高氧化处理的缓释效果及减少实验分析误差, 探索一种具有应用前景的处理技术, 本文作者采用专门设计的装置, 加大实验样品量, 并把氧化实验与释气实验分开处理, 同时结合 XRD 分析手段, 研究了 TiH_2 加热氧化处理前后的释气过程和氧化产物的变化规律。

1 实验

实验用 TiH_2 粉末的纯度为 99.6%, 粒度为 $< 44\ \mu\text{m}$ 。氧化实验装置如图 1(a) 所示。将样品放到图 1(a) 所示的石英管中, 在空气气氛中加热处理, 空气流量为 $1\ \text{L}/\text{min}$ 。为使粉末充分地、与流动的空气接触, 在实验过程中连续地转动石英玻璃管。分别取 1 g 处理前后的样品用图 1(b) 所示的释气装置以 $20\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速度考察 TiH_2 的气体释放量与温度的关系。为研究 TiH_2 在加热分解过程中的产物, 用图 1(b) 所示装置在氩气气氛中以 $20\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速度加热 TiH_2 , 升至所需温度时停止加热, 然后加大氩气流量使快速降温, 以备做相组成研究。使用 XRD-6000X 射线衍射仪研究加热处理前后的 TiH_2 样品, $\text{Cu K}\alpha$, $2\theta = 20^\circ \sim 90^\circ$, 扫描速度为 $4(^\circ)/\text{min}$ 。将衍射图谱与标准衍射手册对比以确认生成物, 实验参数如表 1 所示。

2 结果与分析

做释氢实验时, 采用可上下移动的软管是为了

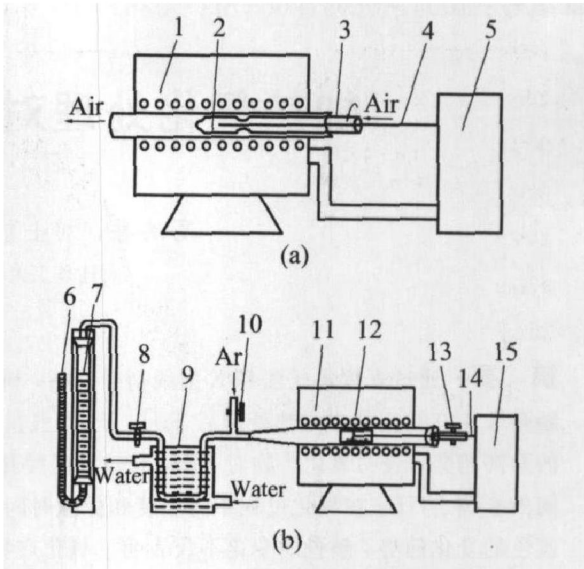


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Principle chart of equipment

(a) —Chart of oxidation equipment;

(b) —Chart of releasing H_2 equipment

- 1, 11 —Tube furnace; 2, 12 —Sample; 3 —Quartz tube;
4, 14 —Thermocouple; 5, 15 —Temperature control system;
6 —Movable soft pipe; 7 —Gas collecting pipe;
8 —Three-way valve; 9 —Cooling groove;
10, 13 —Two-way valve

表 1 实验参数

Table 1 Experimental parameters

Heating temperature ^① / ℃	Heating time ^② / min	XRD analysis temperature in Ar ^③ / ℃	XRD analysis temperature in Air ^③ / ℃
350	5	500	350
400	10	600	500
450	20	660	600
500	30	800	660
550	40		

① Heating time: 10 min; ② Heating temperature: $500\ ^\circ\text{C}$;

③ Heating speed: $20\ ^\circ\text{C}/\text{min}$; heating time: 10 min

保证在释气过程中整个系统的压力维持在一个大气压。为了减少系统的影响, 首先在系统中充满 Ar, 采用与释氢时相同的工艺参数, 做系统气体膨胀实验, 用释氢实验数据减去系统膨胀数据, 得到 TiH_2 释气量与温度的关系曲线, 如图 2 所示。

2.1 原始样品加热释氢分析

由原始 TiH_2 的释氢曲线可以看出, TiH_2 的开始分解温度在 $380 \sim 390\ ^\circ\text{C}$ 之间, 释氢速度最大的温度范围为 $630 \sim 720\ ^\circ\text{C}$, 在 $900\ ^\circ\text{C}$ 氢气仍未释放完毕。在整个释氢温度范围内, 在 630 、 $720\ ^\circ\text{C}$ 可以看到两个明显的拐点把整个释气过程分成 3 个阶

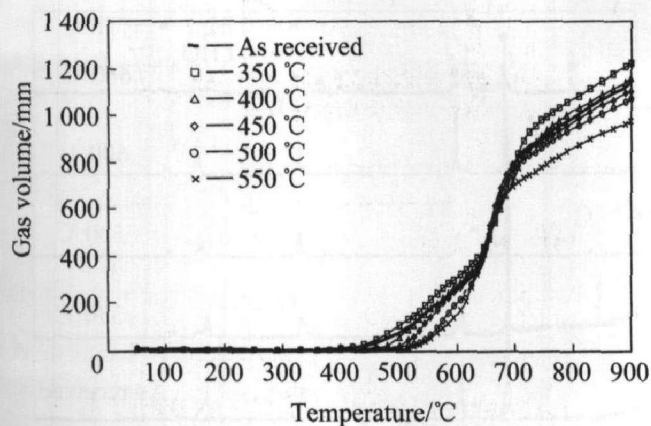


图 2 TiH_2 原始样品在空气气氛中不同温度下氧化处理释氢曲线

Fig. 2 Curves of hydrogen releasing for TiH_2 samples as received and pre-heated in air at different temperatures

段。

原始样品和氩气中在不同温度下加热处理得到的 TiH_2 的 X 射线衍射谱如图 3 所示。从原始粉末的 X 射线衍射图谱可以看出其峰较宽，其成分主要为 $\text{TiH}_{1.97}$ 、 $\text{TiH}_{1.92}$ 和 $\text{TiH}_{1.5}$ 的混合物，因此原始样品可表示为 TiH_x 。Ti 的金属氢化物为间隙化合物，这 3 种氢化物均为面心立方晶体结构，所以它们的衍射峰值比较接近。在 Ar 气氛中加热到 500 °C 时，衍射峰变化不很大。到 600 °C 时，峰明显变得较窄，与标准手册对比得知主要为 $\text{TiH}_{1.5}$ 。结合图 2 中原始样品的释氢曲线中拐点温度的变化，可以认为在 630 °C 以前为 $\text{TiH}_{1.97}$ 和 $\text{TiH}_{1.92}$ 转变成 $\text{TiH}_{1.5}$ 的相变过程。通过对 600 °C 下的 X 射线衍射谱分析还可以发现有少量的 $\alpha\text{-Ti}$ 出现。当温度升到 660 °C 时，从 X 射线衍射谱可以看出 $\alpha\text{-Ti}$ 峰已经非常明显，加热到 800 °C 后， $\alpha\text{-Ti}$ 已经占主要成分，仅有少量 Ti 的剩余氢化物。经分析认为 630 °C 为 $\alpha\text{-Ti}$ + $\delta\text{-TiH}_{1.5}$ 共析反应生成 β 相的开始温度，到 720 °C 时这一反应基本完成。进一步加热， β 相转变成 $\alpha\text{-Ti}$ ，停止加热后， $\alpha\text{-Ti}$ 会一直保持到室温^[13]。Kennedy 等^[13] 对这方面的研究也认为释气的过程主要是相变的过程。经以上分析可得出，未经氧化处理的 TiH_x 释气的 3 个阶段主要为转变成 $\text{TiH}_{1.5}$ 的分解，共析转变产生 β 相和 β 相转变成 $\alpha\text{-Ti}$ 的 3 个过程。

2.2 空气中氧化加热温度对释氢的影响

从图 2 可以看出，在空气中经不同温度氧化处理的释氢曲线仍然具有 3 个明显的阶段。结合图 4

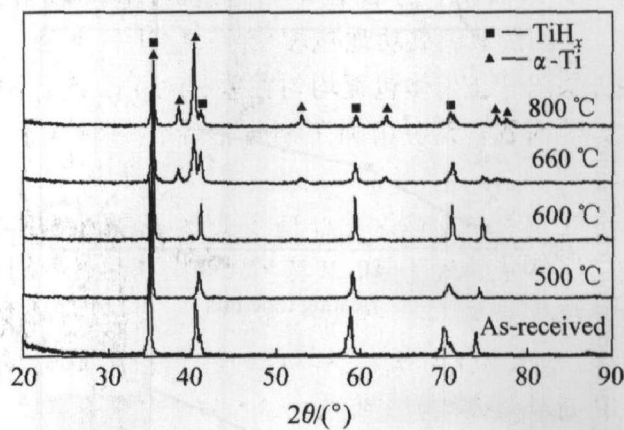


图 3 原始样品和在 Ar 气氛中不同温度下处理的 TiH_2 X 射线衍射谱

Fig. 3 XRD patterns for TiH_2 samples as received and pre-heated in argon at different temperatures

所示的处理温度与 TiH_x 相变开始温度的曲线可以看出，其开始分解温度有向高温方向推移的趋势，特别是在 500 和 550 °C 处理条件下，其开始分解温度分别向高温移动了 90 和 100 °C。从 350 和 400 °C 的加热处理释氢曲线还可以看出，在释气的第一阶段其开始分解温度比原始 TiH_x 开始分解温度稍有升高，但从整体的释气过程来看，其分解的气体总量比原始的还要多。这可以解释为在这个温度区间的 TiH_x 表面主要生成了 Ti_xHO_y ^[13, 14]，从而减少了 $\delta\text{-TiH}_x$ 的共析转变生成 β 的量，而 Ti_xHO_y 又是一种不稳定氧化物，它在加热过程中很容易分解生成 Ti 的氧化物，并释放 H_2 。所以 350 和 400 °C 处理过的 TiH_x 在 900 °C 以前释放的氢气总量比原始的还要多。450 °C 以后加热处理，第一阶段开始分解温度明显滞后，这是因为在空气中加热处理 TiH_x ，在表面生成了一层 Ti 的金属氧化物。根据文献[15] 可知，H 在 TiH_x 中主要占据 Ti 的四面体间隙，其释氢的过程是从四面体间隙 → 八面体间隙 → 四面体间隙 → ... → 逸出，表面 Ti 的金属氧化物改变了表面的晶体结构，同时也改变了 H 的逸出路径，所以这层氧化物是氢气缓释的主要原因。这层氧化物的存在还使第一阶段与第二阶段的过渡变得非常的平滑。在第一阶段后期，450、500、550 °C 处理的 TiH_x 释气速度明显加快，以至达到与没有处理的 TiH_x 相同的释氢量，从第二阶段几条曲线几乎重合可以得到这个结论，并且在共同的第二阶段温度范围，其释氢速度基本相同。在释气的第三阶段，可以看出其斜率基本相同，所以释氢速度也基本一致，在这个阶段主要是 β 相的氢化物释氢

转变成 α -Ti。

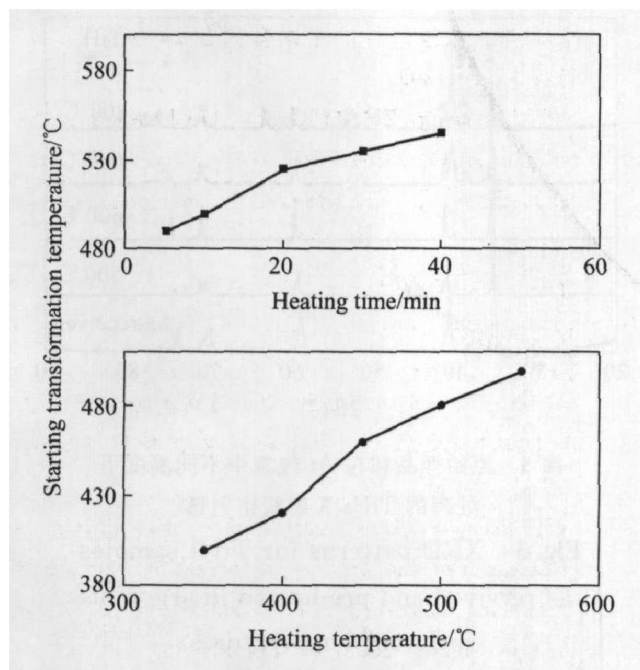


图 4 加热氧化处理与 TiH_2 相变开始温度的关系

Fig. 4 Relationship between heat treatment and starting transformation temperature of TiH_2

在空气中加热处理 TiH_x ，还可以看到明显的颜色变化。当加热到 350 °C 时为金绿色，400 °C 时变成了金黄色，450 °C 为淡紫色，500 °C 为紫色，600 °C 则变成了蓝色。颜色变化表明在空气中加热 TiH_x 时表面发生了相的变化。根据文献[16]，金绿色的为 Ti_xHO_y ，金黄色的为 TiO ，紫色的为 Ti_2O_3 ，蓝色的为 Ti_2O_3 和 TiO_2 的混合物。颜色的变化证明在 350 °C 加热处理时， TiH_x 表面生成的主要是 Ti_xHO_y 化合物。通过对氧化处理过程的观察，发现在空气中加热 TiH_x ，在表面生成氧化物是一个渐进的氧化过程，生成的氧化物不是某一种氧化产物，而是多种氧化产物的混合物，在 400 °C 时不仅有金色的 TiO ，而且还有大量的 Ti_xHO_y 。在空气中加热处理生成的这些具有某种颜色的氧化产物为相对较低温度的氧化产物，比较致密^[16]，它能阻止 TiH_x 的进一步氧化，所以在样品表面氧化产物比较少，以至加热处理到 500 °C 时的 X 射线衍射谱(图 5 所示)上也不能很好地反映出氧化物的存在。加热到 600 °C 时，颜色变成了蓝色，从 XRD 谱上可以看到有 Ti_xHO_y 小峰出现，加热到 660 °C 时，颜色变成了灰色，这时的灰色氧化产物不很致密^[17]，氧原子向内部扩散的速度会加剧，从而加快 TiH_x 的氧化速度，所以从 XRD 谱上能清楚地看到 TiO_2 和 Ti_xHO_y 的峰。因为峰值较宽，所以还有其

他数量较少的氧化产物。

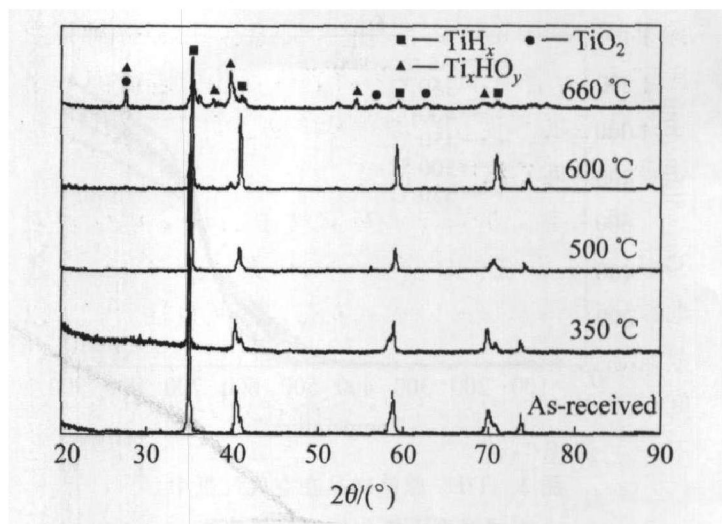


图 5 TiH_2 原始样品与空气中不同温度下处理的 XRD 谱

Fig. 5 XRD patterns for TiH_2 samples as received and pre-heated in air at different temperatures

2.3 空气中氧化保温时间对释氢的影响

图 6 所示是 500 °C 下不同保温时间的释氢曲线。结合图 4 所示的保温时间与相变开始温度的关系曲线可以看出，随保温时间的延长，相变开始温度向高温方向移动。这主要是因为随着处理时间的延长，氧化层相对厚度增加，其阻止氢气逸出的效果就越好。但由于开始形成的致密氧化膜对基体具有保护作用^[17]，氧化层增厚比较困难，所以从图 6 可以看出，处理 40 min 与处理 5 min 相比缓释仅大约 50 °C，这与温度对 TiH_x 的缓释效果相比，时间影响相对较弱。从气体释放总量来看，随氧化时间的延长，其气体总量略有减少，这主要是在 500 °C 的空气气氛中处理时少量气体放出的原因所致。不同处理时间同样表现出不同的颜色变化，处理

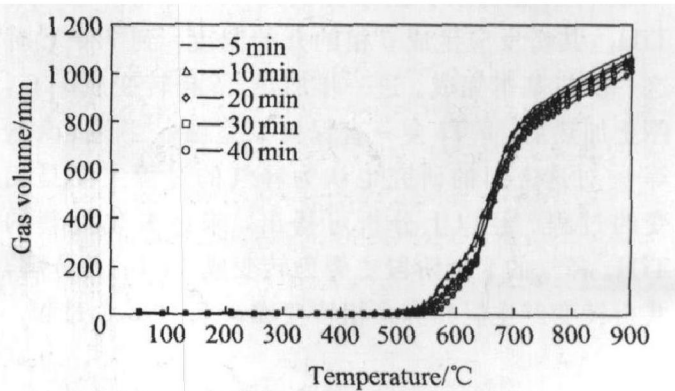


图 6 TiH_2 在 500 °C 下保温不同时间的释氢曲线

Fig. 6 Release H_2 curves for TiH_2 samples heat treated at 500 °C for different times

5 min 时为浅紫色, 10 min 时为紫色, 20 min 时为深紫色, 30 min 时为蓝紫色, 处理到 40 min 时则变成了蓝色。颜色的变化不仅表明了随处理时间的延长氧化层的厚度在增加, 同样也证实了 TiH_x 表面氧化产物的逐渐变化过程。

经以上分析可知, 在空气中加热氧化处理对 TiH_x 具有明显的缓释作用, 根据初始 TiH_x 释氢曲线, 在高于 630 ℃ 时, 释氢速度明显加快, 所以处理温度范围一般应为 450~630 ℃。延长保温时间的效果不如温度的显著, 需要根据具体要求采用不同的保温时间。

REFERENCES

- [1] 王祝堂. 泡沫铝材: 生产工艺、组织性能及应用市场(3)[J]. 轻合金加工技术, 1999, 27(12): 1~5.
WANG Zhutang. Aluminium foams: production processes, structure and properties, application and market(III)[J]. Light Alloy Fabrication Technology, 1999, 27(12): 1~5.
- [2] Banhart J. Manufacture, characterization and application of cellular metals and metal foams[J]. Progress in Materials Science, 2001, 46: 559~632.
- [3] Oak S M, Kim B J, Kim W T, et al. Physical modeling of bubble generation in foamed aluminum[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2002, 130~131: 304~309.
- [4] 王德庆, 石子源. 泡沫金属的生产、性能和应用[J]. 大连铁道学院学报, 2001, 22(2): 79~86.
WANG Deqing, SHI Ziyuan. The process, properties and applications of metallic form[J]. Journal of Dalian Railway Institute, 2001, 22(2): 79~86.
- [5] 方正春, 马章林. 泡沫金属的制造方法[J]. 材料开发与应用, 1998, 13(3): 35~39.
FANG Zhengchun, MA Zhanglin. Manufacturing process for foamed metals[J]. Development and Application of Materials, 1998, 13(3): 35~39.
- [6] 赵玉园. 制备泡沫铝的一种新方法: 烧结溶解法[J]. 世界科技研究与发展, 2003, 25(1): 66~71.
ZHAO Yuyuan. Sintering and dissolution process: A novel method for manufacturing aluminum foams[J]. World Science Technology R&D, 2003, 25(1): 66~71.
- [7] WANG Yihong, ZHAO Jun, ZOU Ping, et al. Preparation, structures of nano-TiO₂ particles, and the properties of TiH₂ coated with nano-TiO₂[J]. Journal of Southeast University(English Edition), 1999, 15(2): 88~91.
- [8] 方吉祥, 赵康, 谷臣清. 化学法制备 Al₂O₃ 包覆 TiH₂ 颗粒发泡剂[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(6): 1205~1209.
FANG Jixiang, ZHAO Kang, GU Chenqing. Preparation of Al₂O₃-coated TiH₂ foaming reagent by chemical method[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(6): 1205~1209.
- [9] Miyoshi T, Itoh M, Akiyamas, et al. Metal foams and porous metal structures[J]. Advanced Engineering Materials, 2000, 2: 179~187.
- [10] 吴铿, 潜伟, 储少军, 等. 制备泡沫铝时增粘过程的基础研究[J]. 中国有色金属学报, 1998, 8(S1): 80~85.
WU Keng, QIAN Wei, CHU Shaojun, et al. Research of the process of increasing viscosity for producing foam Al[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1998, 8(S1): 80~85.
- [11] 韩福生, 朱震刚, 刘长松. 孔径可调泡沫铝的制备方法[P]. CN96117125.1, 1996.
HAN Fusheng, ZHU Zhen gang, LIU Chang song. Manufacture of Al Foams of Adjustable Aperture[P]. CN 96117125.1, 1996.
- [12] 王怡红, 赵军, 宋苇, 等. TiH₂ 的 SiO₂ 凝胶包裹对其释氢的影响[J]. 东南大学学报, 1999, 29(6): 145~148.
WANG Yihong, ZHAO Jun, SONG Wei, et al. Effect of silicon dioxide gel coating of titanium dihydride on its hydrogen liberation[J]. Journal of Southeast University, 1999, 29(6): 145~148.
- [13] Kennedy A R, Lopez V H. The decomposition behavior of as-received and oxidized TiH₂ foaming-agent powder[J]. Mater Sci Eng A, 2003, 357: 258~263.
- [14] Kennedy A R. The effect of TiH₂ heat treatment on gas release and foaming in Al-TiH₂ performs[J]. Scripta Materialia, 2002, 47: 763~767.
- [15] Padurets L N, Dobrokhotova Z V, Shilov A L. Transformations in titanium dihydride phase[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 1999, 24: 153~156.
- [16] Gromov A R, Kouznetsova N N, Yudina S L, et al. The investigation of titanium hydride oxidation process[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1997, 261: 269~272.
- [17] 周彦邦. 钛合金铸造概论[M]. 北京: 航空工业出版社, 2000.
ZHOU Yan bang. The Introduction to Titanium Alloy Foundry[M]. Beijing: Press of Aircraft Industry, 2003.

(编辑 袁赛前)