

多相 V-Ti-Ni 氢分离合金显微组织与力学性能

江 鹏^{1,2,3}, 袁同心¹, 肖思进¹, 黄孝川¹, 王知鸷¹, 丁金慧¹, 蒋金金¹, 孔德军¹

(1. 常州大学 机械工程学院, 江苏 常州 213164)

(2. 常州大学 江苏省绿色过程装备重点实验室, 江苏 常州 213164)

(3. 常州大学 常州市模具先进制造高技术研究重点实验室, 江苏 常州 213164)

摘 要: 研究了多相 V_{100-2x}-Ti_x-Ni_x (x=10, 15, 20) 系列氢分离合金的显微组织、硬度和拉伸性能。V_{100-2x}-Ti_x-Ni_x 合金铸锭显微组织均由枝晶相 V 基固溶体和枝晶间相 NiTi 和 NiTi₂ 组成。随着合金中 Ti 和 Ni 的含量增加, 枝晶间相在合金中体积占比增大, 形成连续网状, 阻止枝晶臂的连接。在室温下, 合金整体硬度、抗拉强度、延伸率和断面收缩率均随 Ti、Ni 含量增加而升高。V 基固溶体和 NiTi₂ 相是影响 3 种合金的整体硬度的主要因素。3 种合金在室温下均属于脆性材料。合金中 NiTi 相含量对合金的延伸率有较大影响。

关键词: V-Ti-Ni 多相合金; 显微组织; 硬度; 拉伸性能

中图分类号: TG146.4⁺13

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)08-2537-07

第 V 族元素 V、Nb、Ta 具有 bcc (体心立方) 结构, 对氢表现出非常高的渗透率^[1], 机械强度高, 且价格比 Pd 金属低。然而 Nb、Ta、V 在高的氢气分压下更容易形成氢化物而发生氢脆, 导致机械性能下降。合金化仍然是解决氢脆危害的途径之一^[2,3]。金属 V 比 Nb、Ta 能在更广的合金成分范围内保持 bcc 结构固溶体, 因此受到广泛关注。Hashi 等研究透氢 Nb 基合金时提出“多相共存, 功能分担”的成分设计思想^[4], 即合金包含富 Nb 相及共晶组织, 其中含 Nb 相为透氢相, 共晶组织起支撑和抑制氢脆的作用。根据这一成分设计原则, 各国科研工作者发现在多相的 V-Ti-Ni 系合金中也能够很好地实现这一功能, 且在 V 含量高于 50% 时获得的透氢率几倍于 Pd 及其合金, 如 V₅₃Ti₂₆Ni₂₁^[5]、V₅₅Ti₃₀Ni₁₅^[6] 合金等。这些多相 V-Ti-Ni 系合金形成富 V 的 bcc 相以及共晶的 Ni-Ti 化合物。多相的 V-Ni-Ti 合金膜的整体性能取决于这些相的百分比。最适合用于氢分离的多相 V-Ni-Ti 合金膜应该包含初生的 bcc 相和含 NiTi 的共晶组织, bcc 相能保持高的透氢率, 而共晶组织则能抑制氢脆, 提高力学性能。bcc 相的体积分数是合金膜透氢性能的一个控制因素^[7], 太高会导致氢脆, 太低导致非常低的渗透率。据 V-Ti-Ni 合金相图^[8]可知, 当 V 成分大于 50%, Ni 和 Ti 原子比相等, V-Ti-Ni 合金会形成 bcc 结构的富 V 相和含 NiTi、NiTi₂ 的共晶组织。氢分

离合金膜是在某一温度承受一定压力的环境中工作, 因此对合金的力学性能也有一定要求, 同时合金的力学性能将会影响氢分离膜片成形性能。合金的显微组织不仅影响氢分离性能, 还将影响力学性能以及成形性能。因此本工作对 V_{100-2x}-Ti_x-Ni_x (x=10, 15, 20, at%) 系列合金的显微组织和力学性能进行研究, 分析合金成分变化对显微组织和力学性能变化的影响规律。

1 实 验

用纯度为 99.9% 的 V、Ti 和 Ni 原料配成实验所用的 V_{100-2x}-Ti_x-Ni_x (x=10, 15, 20, at%) 系列合金, 在抽真空充入氩气的电弧熔炼炉中进行多次翻转重熔制备。从 3 个合金铸锭分别取样, 金相抛光后无需腐蚀, 利用附带能谱仪(EDS)的扫描电子显微镜(SEM)观察合金中相分布并进行成分分析。采用 D/Max-2500 型 X 射线衍射仪(XRD)对合金的物相进行分析。试样所需硬度采用 HDX-1000TM/LCD 型数显显微维氏硬度计测量, 加 9.8 N (1000 gf) 载荷, 时间保持 10 s。硬度采集的点均需覆盖合金所有相。每个试样采集 10 个数据点进行测量取平均值。利用线切割加工拉伸试样的形状及尺寸如图 1 所示, 标距长度为 10 mm, 标距宽度为 2 mm, 厚度为 1.5 mm。利用 AGS-10KND 精密万能试验机进行单向拉伸试验, 拉伸时保持夹头的移动速度 0.01 mm/s 不变。

收稿日期: 2017-08-10

基金项目: 国家自然科学基金 (51705038); 江苏省自然科学基金 (BK20150268); 常州市模具先进制造高技术研究重点实验室项目 (CM20173001)

作者简介: 江 鹏, 男, 1986 年生, 博士, 讲师, 常州大学机械工程学院, 江苏 常州 213164, 电话: 0519-81169812, E-mail: peng.jiang@cczu.edu.cn

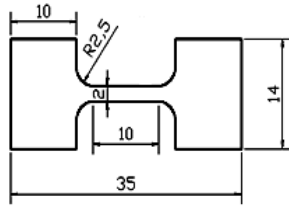


图 1 拉伸试样尺寸

Fig.1 Dimension of testing sample for tension

2 结果与讨论

2.1 合金显微组织

图 2 为铸态 $V_{80}Ti_{10}Ni_{10}$ 、 $V_{70}Ti_{15}Ni_{15}$ 和 $V_{60}Ti_{20}Ni_{20}$ 合金的 SEM 背散射电子 (BSE) 像。可以看出 3 种铸态合金均有典型的枝晶组织, 在枝晶间区域有不同含量的少量相形成。对于 $V_{80}Ti_{10}Ni_{10}$ 合金, 由于枝晶相在合金中占有高的体积分数导致枝晶或枝晶臂合并, 少量相孤立存在于这些合并后的枝晶或枝晶臂之间, 如图 2a 所示。这种显微组织形貌与 $V_{80}Ti_{15}Ni_{15}$ ^[7] 和 $V_{85}Ni_{10}Ti_{5}$ ^[9] 合金的类似, 但枝晶间相不同。随着合金中 Ti 和 Ni 的含量增加, 枝晶间的少量相在合金中体

积占比增大, 变得连续, 形成网状, 阻止枝晶臂的连接, 合金中枝晶相以初生枝晶和二次枝晶为主, 如图 2b 和 2c 所示。因为成分更接近, 图 2c 与 $V_{53}Ti_{26}Ni_{21}$ ^[5]、 $V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ ^[6] 和 $V_{65}Ni_{25}Ti_{15}$ ^[9] 合金的显微组织形貌非常相似。但在 V-Ti-Ni 合金中, V 含量低于 50% 时, 合金中并未形成枝晶组织^[9]。

图 3 为 3 种铸态合金的高倍背散射电子图像, 从图中可以清晰地看出 3 种铸态合金均有 3 种合金相存在: 树枝状基体和枝晶间的 2 种相, 并且枝晶间的 2 种相相互依附存在。结合图 4 的 3 种铸态合金 XRD 图谱和表 1 的利用 EDS 获得的各相所含元素占比, 分析确定铸态合金中的 3 种合金相: 黑色的初生相为含有 Ti 和 Ni 的 V 基固溶体 (V_{SS}), 白色相为溶有少量 V 的 NiTi 金属间化合物, 另一灰色相为溶有少量 V 的 NiTi₂ 金属间化合物。Song^[7] 等人研究的 $V_{85-x}Ti_xNi_{15}$ ($5 \leq x \leq 30$) 合金, 当 $10 \leq x \leq 30$ 时, 合金中的相组成与本文的一致, 但各相占比有所不同, 而 $x=5$ 时, V_2Ni 相替代了合金中 NiTi₂ 相。Hashi^[10] 等研究低 V 的 V-Ti-Ni 合金, 发现 V 的含量在 40% 左右时, V 固溶体占比低于 45%, 将不利于合金的氢渗透性能。从图 4 可以看出, 3 种铸态合金 V 基固溶体的衍射角相对于纯钒的衍射角整体向低角度偏移, 且随着合金中 V



图 2 氩弧熔炼合金铸锭 SEM-BSE 像

Fig.2 SEM-BSE images of the argon arc-melted alloy ingots: (a) $V_{80}Ti_{10}Ni_{10}$, (b) $V_{70}Ti_{15}Ni_{15}$, and (c) $V_{60}Ti_{20}Ni_{20}$

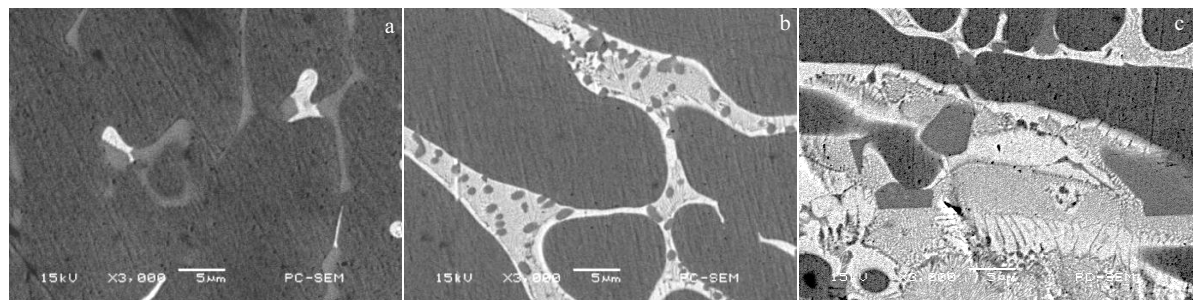


图 3 铸态 V-Ti-Ni 合金高倍 SEM-BSE 像

Fig.3 High magnification SEM-BSE images of as cast V-Ti-Ni alloys: (a) $V_{80}Ti_{10}Ni_{10}$, (b) $V_{70}Ti_{15}Ni_{15}$, and (c) $V_{60}Ti_{20}Ni_{20}$

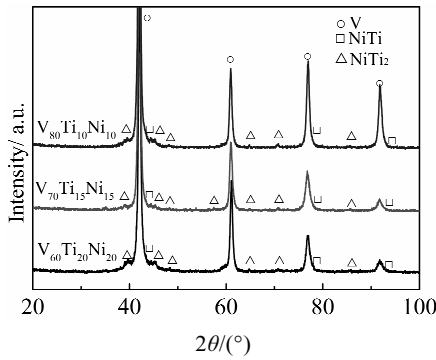


图 4 铸态 V-Ti-Ni 合金的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of as-cast V-Ti-Ni alloys

基固溶体的 Ti 和 Ni 的含量增加，偏移的程度增大。在平衡状态下 V 中 Ti 或 Ni 固溶度均不超过 5%^[11]，而表 1 中 3 种合金中 V 基固溶体的 Ti 和 Ni 的含量均超过其在平衡状态下 V 中固溶度，因此 3 种合金的 V 基体均为过饱和固溶体。本合金在水冷铜模上熔炼，冷却速率相对较高，导致形成过饱和固溶体。作者之前在相同条件下制备的 V₅₅Ti₃₀Ni₁₅ 合金的 V 基固溶体也是过饱和固溶体^[6]。

由于 V、Ti 和 Ni 的熔点分别为 1890 °C^[12]、1678 °C^[13]和 1452.0 °C^[13]，熔点差别较大，使得合金结晶温度范围变宽，凝固区域也越宽^[14]。由于成分过冷，合金凝固时液-固界面像树枝那样向液体中长大，V 熔点最高，因此 V 基固溶体先凝固形成树枝状骨架，熔点相对低的 Ni 和 Ti 元素再进行凝固。在 V 基固溶体凝固结晶过程中，Ni 和 Ti 在 V 中的溶解度随温度的降低而降低，V 基固溶体向周围液相排出多余的溶质原子，使得 Ni 和 Ti 原子在固溶体周围富集填充在枝晶间，形成枝晶间的 Ni-Ti 金属化合物。郑玉峰等^[15]对生物医用 Ni-Ti 合金进行研究中指出，Ni-Ti 合金中 Ni 原子的扩散速率要大于 Ti 原子的扩散速率。因此 3

表 1 EDS 分析的 V-Ti-Ni 合金中各相的元素含量
Table 1 Element content of phases in V-Ti-Ni alloys by EDS analysis (at%)

Alloy	Phase	V content	Ti content	Ni content
V ₈₀ Ti ₁₀ Ni ₁₀	V _{ss}	83.51	8.85	7.63
	NiTi	30.93	33.97	35.20
	NiTi ₂	21.83	49.75	28.43
V ₇₀ Ti ₁₅ Ni ₁₅	V _{ss}	83.25	9.74	7.00
	NiTi	23.81	37.56	38.63
	NiTi ₂	17.84	48.89	33.27
V ₆₀ Ti ₂₀ Ni ₂₀	V _{ss}	80.06	11.65	8.29
	NiTi	25.15	36.69	38.16
	NiTi ₂	13.86	54.57	31.57

种铸态合金在熔炼过程中，枝晶间区域存在质量传输的不平衡中，使部分区域 Ti 的原子含量大于 Ni 的原子含量，形成富 Ti 区，因而在凝固过程中形成 NiTi 相的同时，也形成少量的 NiTi₂ 相 (NiTi→TiNi+NiTi₂)^[15]。铸态 V₈₀Ti₁₀Ni₁₀ 合金中 V 的原子分数为 80%，高于 V₆₀Ti₂₀Ni₂₀ 和 V₇₀Ti₁₅Ni₁₅ 合金中 V 的含量，对 Ni 和 Ti 原子有更大的固溶量，并且 Ni 和 Ti 原子含量较少，使 V 基固溶体体积占比较大，枝晶或枝晶臂合并，枝晶特征不明显，且 NiTi 和 NiTi₂ 化合物相对于另外 2 种合金含量较少，未形成网状组织。

2.2 硬度

表 2 中为 3 种铸态合金的整体硬度 (加载 9.8 N)、V 基固溶体硬度以及 V 基固溶体 (211) 晶面的衍射角的数值，V 基固溶体硬度值是在加载 0.25 N，保压 10 s 条件下测得的。

从表 2 中可以看到铸态 V₈₀Ti₁₀Ni₁₀、V₇₀Ti₁₅Ni₁₅ 和 V₆₀Ti₂₀Ni₂₀ 合金的整体硬度值和 V 基固溶体硬度值均随着 Ti、Ni 含量的增加而增加。V₅₃Ti₂₆Ni₂₁ 合金中 V 基固溶体硬度 (HV) 为 5150 MPa^[5]，由于 Ti、Ni 原子含量增加，比本实验 V₆₀Ti₂₀Ni₂₀ 合金的 V 基固溶体硬度高。而 V 基固溶体的 (211) 晶面衍射角却随 Ti、Ni 含量的增加而降低。(211) 晶面衍射角的变化说明 V 基固溶体晶格常数发生变化，从而导致 V 基固溶体硬度变化。因此合金的硬度变化可以从衍射角的变化中找出可能的原因。对于选择高角度的 (211) 晶面的衍射角，是为了计算得到的晶格常数更准确^[15]。

根据布拉格方程^[16]：

$$2d\sin\theta=\lambda \tag{1}$$

式中：*d*-晶面间距； θ -布拉格角或扫描角； λ -入射 X 射线波长。

立方晶系晶面间距计算公式^[16]：

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \tag{2}$$

式中：*d*-晶间距；*a*-晶格常数；*h*、*k*、*l*-晶面指数。

根据公式 (1) 和公式 (2) 可以得晶格常数 *a* 公式 (3)：

$$a = \frac{\lambda\sqrt{h^2+k^2+l^2}}{2\sin\theta} \tag{3}$$

表 2 V-Ti-Ni 合金维氏硬度和 V_{ss} (211) 晶面衍射角
Table 2 Vickers hardness of V-Ti-Ni alloys and diffraction angle of V_{ss} (211) crystal plane

Alloy	Bulk hardness/MPa	V _{ss} hardness/MPa	2θ/(°)
V ₈₀ Ti ₁₀ Ni ₁₀	3140.6	2774.0	76.94
V ₇₀ Ti ₁₅ Ni ₁₅	3515.2	3390.6	76.92
V ₆₀ Ti ₂₀ Ni ₂₀	3634.0	3472.2	76.88

从公式 (3) 可以得出: 当 θ 在 $0^\circ\sim 90^\circ$ 时, 晶格常数 a 随 θ 角的增大而减小。从表 2 中 3 种铸态合金 V 基固溶体的衍射角变化可以知道, 3 种合金 V 基固溶体的晶格常数 a 逐渐减小。纯 V 的 (2 1 1) 晶面衍射角为 77.08° , 大于 3 种铸态合金 V 基固溶体的衍射角, 所以 $V_{80}Ti_{10}Ni_{10}$ 、 $V_{70}Ti_{15}Ni_{15}$ 和 $V_{60}Ti_{20}Ni_{20}$ 3 种合金晶格常数以及纯钒晶格常数 a_1 、 a_2 、 a_3 和 a_0 的大小关系: $a_0 < a_1 < a_2 < a_3$ 。也就是说, Ti 和 Ni 原子固溶到 V 中, 导致 V 基固溶体的晶格常数增大, 且 V 基固溶体晶格常数与其中的 Ti 原子的含量成正比。这是由于 V (0.1316 nm)、Ti (0.1462 nm) 和 Ni (0.1240 nm) 的原子半径差异造成的。Ti 与 V 原子半径差值大约是 Ni 与 V 原子半径差值的 2 倍, 则 Ti 原子固溶引起 V 晶格常数变大程度远大于 Ni 原子引起晶格常数的减小程度。V 基固溶体中 Ti 元素的原子分数越大, V 基固溶体晶格常数越大, 同时也表明 V 晶体畸变程度越大, 从而导致 V 基固溶体硬度增大。图 5 为铸态 $V_{80}Ti_{10}Ni_{10}$ 、 $V_{70}Ti_{15}Ni_{15}$ 、 $V_{60}Ti_{20}Ni_{20}$ 合金整体硬度与 V 基固溶体硬度对比图。从图中可以看出, 合金整体硬度与 V 基固溶体硬度变化趋势基本一致, 均随着合金中 Ti、Ni 含量增加而升高, 说明 V 基固溶体硬度变化对合金整体硬度变化有着重要的影响。在 $V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ 合金中, V 基固溶体硬度的变化是合金整体硬度最主要的因素^[5]。但值得注意的是, 图 5 中 2 条曲线的对应线段的斜率有着较大的区别, 即对于合金整体硬度与 V 基固溶体硬度差值, $V_{80}Ti_{10}Ni_{10}$ 合金最高, $V_{60}Ti_{20}Ni_{20}$ 合金次之, $V_{70}Ti_{15}Ni_{15}$ 合金最低, 说明还有其他因素影响合金整体硬度。3 种合金中的 $NiTi_2$ 相是一种硬度很高的金属间化合物, 而本文合金的硬度是指硬度计压头覆盖到小范围内 3 种合金相后的显微硬度, 因此 $NiTi_2$ 相的存在可能一定程度上将影响合金的整体硬度。从图 3 中可以看出, 在局部小范围内, $V_{80}Ti_{10}Ni_{10}$ 合金中 $NiTi_2$ 相占比较高, $V_{60}Ti_{20}Ni_{20}$ 合金次之, $V_{70}Ti_{15}Ni_{15}$

合金最低, 符合合金整体硬度与 V 基固溶体硬度差值的变化规律。因此, V 基固溶体和 $NiTi_2$ 相是影响 3 种合金的整体硬度的主要因素。

2.3 拉伸性能

对铸态 $V_{80}Ti_{10}Ni_{10}$ 、 $V_{70}Ti_{15}Ni_{15}$ 和 $V_{60}Ti_{20}Ni_{20}$ 3 种合金拉伸试样在室温条件下进行单向拉伸测试, 获得的应力-应变曲线如图 6 所示。由图 6 可以看出, 3 种合金试样在单向拉伸过程中未有明显的屈服平台和塑性变形阶段, 表明 3 种合金在室温下为脆性材料。3 种合金拉伸试验所测得的伸长率、断面收缩率和抗拉强度值如表 3 所示。

从表 3 可以看出, 合金抗拉强度、延伸率和断面收缩率均随 Ti、Ni 含量增加而升高, $V_{60}Ti_{20}Ni_{20}$ 合金的抗拉强度达 714 MPa, 但 3 种合金的延伸率均低于 2%, 断面收缩率均低于 3%。一般来说当断面收缩率大于 5% 被称为韧性断裂, 断面收缩率小于 5%, 被称为脆性断裂^[17], 因此 3 种铸态合金在室温下的断裂方式均为脆性断裂, 并且塑性较差。从微观角度讲, 合金中具有较好塑性的体心立方体的 V 基固溶体和 $NiTi$

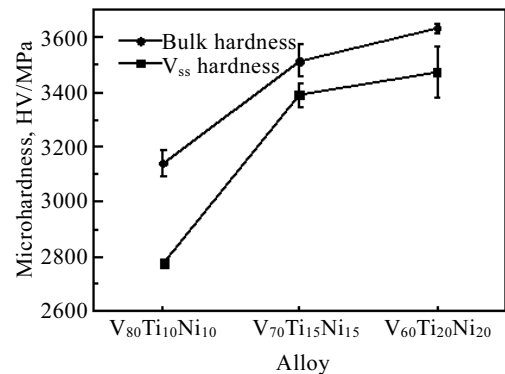


图 5 铸态 V-Ti-Ni 合金与 V_{ss} 硬度值变化曲线
Fig.5 Curves of hardness values of as-cast V-Ti-Ni alloys and V_{ss}

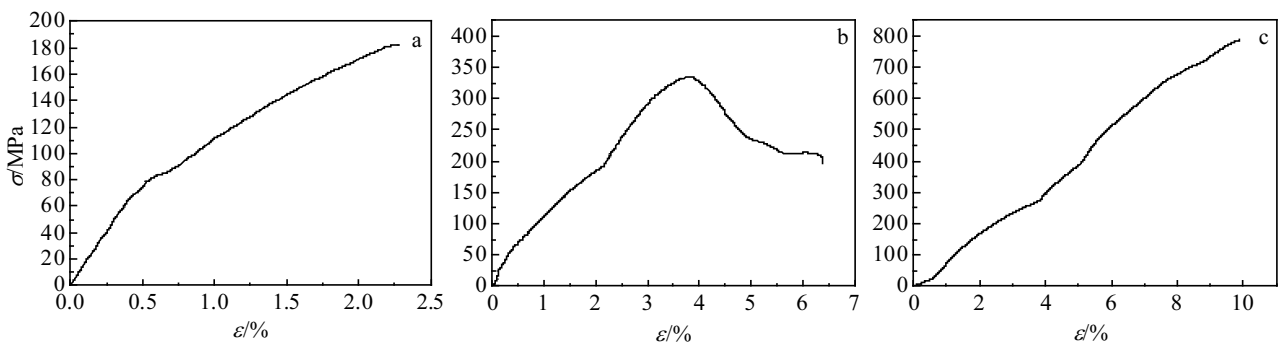


图 6 铸态 V-Ti-Ni 合金的应力-应变曲线

Fig.6 Stress-strain curves of as-cast V-Ti-Ni alloys: (a) $V_{80}Ti_{10}Ni_{10}$, (b) $V_{70}Ti_{15}Ni_{15}$, and (c) $V_{60}Ti_{20}Ni_{20}$

表 3 V-Ti-Ni 合金的拉伸性能
Table 3 Tensile properties of V-Ti-Ni alloys

Alloy	Tensile strength, σ_b /MPa	Elongation, δ /%	Reduction of area, ψ /%
V ₈₀ Ti ₁₀ Ni ₁₀	187	0.57	1.30
V ₇₀ Ti ₁₅ Ni ₁₅	343	0.86	1.82
V ₆₀ Ti ₂₀ Ni ₂₀	714	1.09	2.41

相在拉伸变形过程中发生的位错滑移可能会受到硬脆相 NiTi₂ 的阻碍，使其周围应力集中导致裂纹产生，合金发生断裂。

铸态 V₆₀Ti₂₀Ni₂₀ 合金的拉伸断口形貌如图 7 所示。图 7b 和 7c 为图 7a 的局部高倍图。从图 7 中可以看到有撕裂棱、穿晶断裂特征和较浅的韧窝存在，所以断裂形式为准解理断裂。在拉伸断口表面可以清楚地看到熔炼过程中留下的孔洞（如图 7b 箭头所指）和拉伸

断裂产生的二次裂纹（如图 7c 箭头所指）的存在。

图 8 为铸态 V₇₀Ti₁₅Ni₁₅ 合金的断口形貌，是一个混合型断口。由图 8a 可以看出合金断口有明显的解理台阶的存在，并且可以看到孔洞出现在断口表面（图 8a 箭头所指）。孔洞内部的形貌如图 8b 所示，可以看出孔洞是由铸件冷凝过程中收缩而产生的缩孔。从图 8c 中可以看到断口中局部呈现穿晶断裂特征，并且有解理断裂的河流花样和解理台阶的存在。图 8d 为断口的局部高倍图，可以观察到韧窝以及二次裂纹（图 8d 箭头所指）的存在。图 8d 与图 7b 相比，铸态 V₇₀Ti₁₅Ni₁₅ 合金比 V₆₀Ti₂₀Ni₂₀ 合金韧窝的尺寸小。

图 9 所示为铸态 V₈₀Ti₁₀Ni₁₀ 合金断口形貌，其为典型的脆性解理断裂。图 9b 和 9c 为图 9a 局部的高倍图。从图中可以看出，合金断口平整，出现明显的解理断口的河流花样和解理台阶特征。由图 9c 还可以看

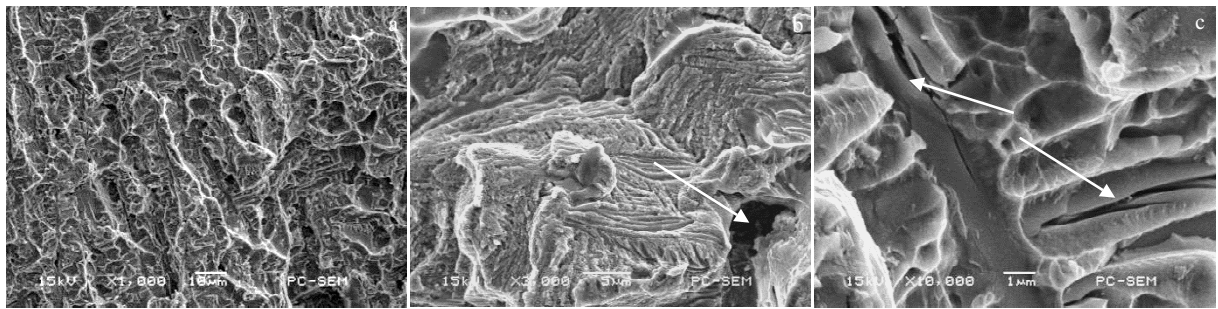


图 7 铸态 V₆₀Ti₂₀Ni₂₀ 合金拉伸试样的断口形貌
Fig.7 Fracture morphologies of as-cast V₆₀Ti₂₀Ni₂₀ alloy

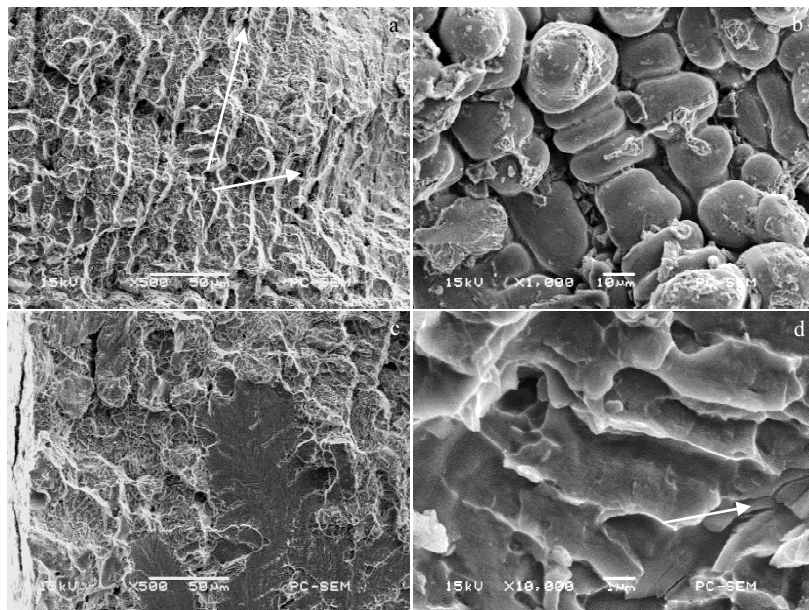
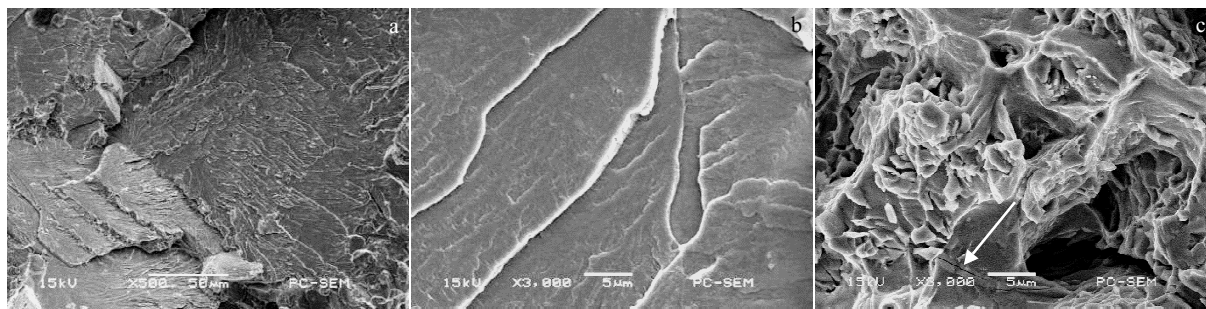


图 8 铸态 V₇₀Ti₁₅Ni₁₅ 合金拉伸试样的断口形貌
Fig.8 Fracture morphologies of as-cast V₇₀Ti₁₅Ni₁₅ alloy

图 9 铸态 $V_{80}Ti_{10}Ni_{10}$ 合金拉伸试样的断口形貌Fig.9 Fracture morphologies of as-cast $V_{80}Ti_{10}Ni_{10}$ alloy

到极少韧窝和二次裂纹（图中箭头所示）的存在。解理断裂是金属或合金在外加正应力作用下沿某些特定低指数结晶学平面（解理面）发生的一种低能断裂现象^[18]，因此合金的强度较低。

对比 3 种合金的断口形貌，断口都有少量的韧窝和二次裂纹的存在。 $V_{60}Ti_{20}Ni_{20}$ 、 $V_{70}Ti_{15}Ni_{15}$ 和 $V_{80}Ti_{10}Ni_{10}$ 3 种合金断口上的韧窝尺寸依次减小，二次裂纹的尺寸也依次减小。一般来说，韧窝尺寸越大，表示金属的塑性越好，延伸率越高，这与表 3 中延伸率变化规律一致。二次裂纹是在主裂纹扩展过程中受到较大的阻力时，发生裂纹的分枝形成的。二次裂纹是能量的消耗，提高了裂纹扩展阻力^[19]，有利于提高合金抗拉强度。固溶体晶格畸变，能够提高合金的抗拉强度。另外，NiTi 相具有较高强度和良好的塑性，合金中 NiTi 相含量会影响 3 种合金的力学性能。 $V_{80}Ti_{10}Ni_{10}$ 、 $V_{70}Ti_{15}Ni_{15}$ 到 $V_{60}Ti_{20}Ni_{20}$ 3 种合金中的 V 基固溶体晶格畸变度和 NiTi 相的含量均依次增大，高 NiTi 含量带来的塑性提高程度要大于固溶带来的塑性降低程度，因此合金的抗拉强度和延伸率也依次增大。 $V_{70}Ti_{15}Ni_{15}$ 和 $V_{60}Ti_{20}Ni_{20}$ 合金中存在的少量缩孔缺陷会对合金的强度和塑性产生一定的影响，会导致拉伸试样的有效面积减少和应力集中，从而降低抗拉强度和延伸率。由于合金铸锭最终通过轧制工艺制造成形为氢分离膜片，因此铸态合金中存在的少量缩孔缺陷，可以通过后续的轧制工艺进行改善和消除。

3 结 论

1) $V_{80}Ti_{10}Ni_{10}$ 、 $V_{70}Ti_{15}Ni_{15}$ 到 $V_{60}Ti_{20}Ni_{20}$ 3 种合金铸锭显微组织均由枝晶相 V 基固溶体和枝晶间相 NiTi 和 NiTi₂ 组成。随着合金中 Ti 和 Ni 的含量增加，枝晶间相在合金中体积占比增大，形成连续网状，阻止枝晶臂的连接。

2) V 基固溶体和 NiTi₂ 相是影响 3 种合金的整体

硬度的主要因素。随着合金中 Ti、Ni 含量的增加而增加，V 基固溶体晶格畸变度增大，导致合金整体硬度随之增加，但受合金显微硬度的范围内 NiTi₂ 相占比的影响，合金整体硬度变化幅度与 V 基固溶体的有所不同。

3) 在室温下，合金的抗拉强度、延伸率和断面收缩率均随 Ti、Ni 含量增加而升高，但 3 种合金的延伸率均低于 2%，断面收缩率均低于 3%。3 种合金在室温下均属于脆性材料。合金中 V 基固溶体晶格畸变度和 NiTi 相含量随 Ti、Ni 含量增加而升高，NiTi 相具有较高强度和良好的塑性，高 NiTi 含量带来的塑性提高程度要大于固溶带来的塑性降低程度，因此合金的抗拉强度、延伸率和断面收缩率也依次增大。

参考文献 References

- [1] Buxbaum R E, Kinney A B. *Industrial & Engineering Chemistry Research*[J], 1996, 35(2): 530
- [2] Phair J W, Donelson R. *Industrial & Engineering Chemistry Research*[J], 2006, 45(16): 5657
- [3] Li X Z, Yan E, Rettenmayr M *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2014, 39(17): 9366
- [4] Hashi K, Ishikawa K, Matsuda T *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2004, 368(1): 215
- [5] Kozhakhmetov S, Sidorov N, Piven V *et al. Journal of Alloys & Compounds*[J], 2015, 645(S1): 36
- [6] Jiang Peng(江 鹏), Yu Yandong(于彦东). *Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2013, 49(9): 1105
- [7] Song G, Dolan M D, Kellam M E *et al. Journal of Alloys & Compounds*[J], 2011, 509(38): 9322
- [8] Villars P, Prince A, Okamoto H. *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams*[M]. Detroit: ASM International, 1995: 8754
- [9] Dolan M D, Song G, Liang D *et al. Journal of Membrane Science*[J], 2011, 373(1-2): 14

- [10] Hashi K, Ishikawa K, Matsuda T *et al.* *Journal of Alloys & Compounds*[J], 2005, 404-406: 273
- [11] Massalski T B, Okamoto H, Subramanian P R *et al.* *Binary Alloy Phase Diagrams*[M]. Detroit: ASM International, 1996: 2874
- [12] Zhu Junshi(朱俊士). *Beneficiation of Vanadium Titanium Magnetite in China*(中国钒钛磁铁矿选矿)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1996: 25
- [13] Xu Jun(徐俊), He Moshan(何沫沙), Fang Yun(方云). *Journal of Jiangnan University*(江南大学学报)[J], 2007, 6(2): 234
- [14] Pan Yuhong(潘玉洪). *Rock Drilling Machinery & Pneumatic Tools*(凿岩机械气动工具)[J], 1990(1): 61
- [15] Zheng Yufeng(郑玉峰), Zhao Liancheng(赵连成). *Biomedical Nickel-Titanium Alloy*(生物医用镍钛合金)[M]. Beijing: Science Press, 2004: 25
- [16] Ma Shiliang(马世良). *Metal X-Ray Diffraction*(金属 X 射线衍射学)[M]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University Press, 1998: 51
- [17] Yu Xiaobo(俞晓博). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Guiyang: Guizhou University, 2016
- [18] Zhong Qunpeng(钟群鹏), Zhao Zihua(赵子华). *Fractography*(断口学)[M]. Beijing: Higher Education Press, 2006: 152
- [19] He Ruijun(贺瑞军), Wang Huaming(王华明). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(2): 288

Microstructure and Mechanical Properties of Multiphase V-Ti-Ni Alloys for Hydrogen Separation

Jiang Peng^{1,2,3}, Yuan Tongxin¹, Xiao Sijin¹, Huang Xiaochuan¹, Wang Zhizhi¹, Ding Jinhui¹, Jiang Jinjin¹, Kong Dejun¹

(1. School of Mechanical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

(2. Jiangsu Key Laboratory of Green Process Equipment, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

(3. Changzhou High Technology Research Key Laboratory of Mould Advanced Manufacturing, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: The microstructure, hardness and tensile properties of multiphase $V_{100-2x}-Ti_x-Ni_x$ ($x=10, 15, 20$) alloys for hydrogen separation were investigated. The microstructure of $V_{100-2x}-Ti_x-Ni_x$ alloy ingots consists of dendritic phase (V base solid solution) and interdendritic phase ($NiTi$ and $NiTi_2$). With the increase of the content of Ti and Ni in the alloy, the volume ratio of interdendritic phase in the alloy increases, and blocks the connection of dendrite arm due to forming a continuous network. At room temperature, the bulk hardness, tensile strength, elongation and reduction of area of the alloy increase with the increase of Ti and Ni content. V based solid solution and $NiTi_2$ phase are the main factors affecting the bulk hardness of the three alloys. The three alloys are brittle materials at room temperature. The content of $NiTi$ in the alloy has a great influence on the elongation of the alloy.

Key words: V-Ti-Ni multiphase alloy; microstructure; hardness; tensile property

Corresponding author: Jiang Peng, Ph. D., Lecturer, School of Mechanical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, P. R. China, Tel: 0086-519-81169812, E-mail: peng.jiang@cczu.edu.cn