

Al-5Ti-1B 晶粒细化剂对 V-Al 氢分离合金 显微组织和硬度的影响

江 鹏^{1,2}, 黄焕超¹, 任文玥¹, 宋广生², 刘 惠¹, 潘海军¹, 张 屹¹

(1. 常州大学 机械与轨道交通学院, 江苏 常州 213164)

(2. 安徽工业大学 材料科学与工程学院, 安徽 马鞍山 243002)

摘 要: 在纯 V 中分别添加质量分数 5% 的 Al 和 5% Al-5Ti-1B (ATB) 中间合金 (晶粒细化剂) 电弧熔炼形成 V-5Al 和 V-5ATB 合金铸锭。利用光学显微镜 (OM)、扫描电镜 (SEM)、X 射线衍射仪 (XRD)、透射电镜 (TEM) 和显微硬度仪等测试手段分析晶粒细化前后 V-Al 合金的显微组织和硬度变化。结果表明: V-5ATB 合金组织中析出长针状第二相 TiB 使晶粒尺寸明显减小, 相比 V-5Al 合金, V-5ATB 合金由于固溶、细晶和硬质 TiB 第二相等强化效应导致硬度提高。

关键词: 氢分离; V-Al 合金; 晶粒细化; 显微组织; 硬度

中图分类号: TG146.4⁺13

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)08-3035-04

V 基金膜目前是替代 Pd-Ag 合金膜分离超纯氢的潜在材料。Al 在 V 中的固溶度高达 30at%, 纯 V 中 Al 为主要杂质, 且 Al 表现出较强的斥氢能力, 能有效抑制氢脆^[1,2]。Zhang 等^[1]研究表明当 Al 含量 $\geq 20\text{at}\%$ 时 V-Al 合金膜变脆且氢渗透率急剧下降。V-10at%Al 表现出最高的氢渗透率与抗氢脆性^[1,2]。氢渗透通量与膜厚度成反比, 合金膜应具有高塑性才有利于轧制变薄^[3-5]。另外合金膜是在承受一定氢压环境中工作, 对强度也有一定要求^[6,7]。晶粒细化可以同时提高合金膜的塑性和强度。本工作将以 V-5%Al (质量分数) (成分接近 V-10at%Al) 合金为研究材料, 通过在纯 V 中分别添加 5%Al 和 5% 细化剂 Al-5Ti-1B (ATB) 合金形成 V-5Al 和 V-5ATB 合金, 分析合金晶粒细化机理, 讨论显微组织对硬度的影响规律, 为后续进行轧制成形获得超薄超强合金膜奠定基础。

1 实 验

本实验使用原材料为纯度 99.95% V 和 Al, 以及商业化细化剂 Al-5Ti-B (ATB) 中间合金, 分别进行电弧熔炼得到 V-5%Al (V-5Al) 合金和 V-5%ATB (V-5ATB) 合金, 试样用线切割加工。

将铸态试样制成金相样品, 用 30% 的 HNO₃ 进行腐

蚀, 腐蚀时间为 10 s, 利用 JSM-6300LA 型扫描电镜 (SEM) 观察显微组织。将未腐蚀的合金试样在 D/Max-2500 型 X 射线衍射分析仪 (XRD) 对合金的物相进行分析。将试样先机械减薄至 80 μm , 采用 Gatan 691 离子减薄仪进行减薄制成 TEM 样品。离子减薄的工艺参数^[8]为: 初始时离子束的射角为 8°, 电压为 4.4 kV, 电流为 0.02 mA。当试样中心出现微孔时, 将入射角降低至 6°, 并再减薄 20 min。在 FEI Tecnai F30 透射电镜 (TEM) 上观察合金第二相形貌并进行选区电子衍射分析来鉴定物相。金相试样抛光后在 HXD-1000TM/LCD 型数显显微维氏硬度计上进行硬度测试, 载荷为 9.8 N, 加载时间为 10 s, 每个试样采取 10 个数据点进行测量取平均值。

2 结果与分析

2.1 铸态合金显微组织

图 1a 为铸态 V-5Al 合金的 SEM 照片。从图中可以看到合金晶粒粗大, 晶界呈直线, 晶粒尺寸约为 1201 μm 。从高倍 SEM 照片未观察到第二相析出, 如图 1b 所示。图 1c 为铸态 V-5ATB 合金 SEM 照片, 可以看出合金晶粒相比 V-5Al 明显变小, 晶界呈曲线, 晶粒尺寸约为 326 μm 。晶粒尺寸相比 V-5Al 合金细化了 70% 以上。高

收稿日期: 2020-12-02

基金项目: 国家自然科学基金 (51705038, 51875002, 51875053); 中国博士后科学基金 (2019M652158); 江苏省研究生科研与实践创新计划项目 (KYCX20_2535)

作者简介: 江 鹏, 男, 1986 年生, 博士, 副教授, 常州大学机械与轨道交通学院, 江苏 常州 213164, 电话: 0519-81169812, E-mail: peng.jiang@cczu.edu.cn

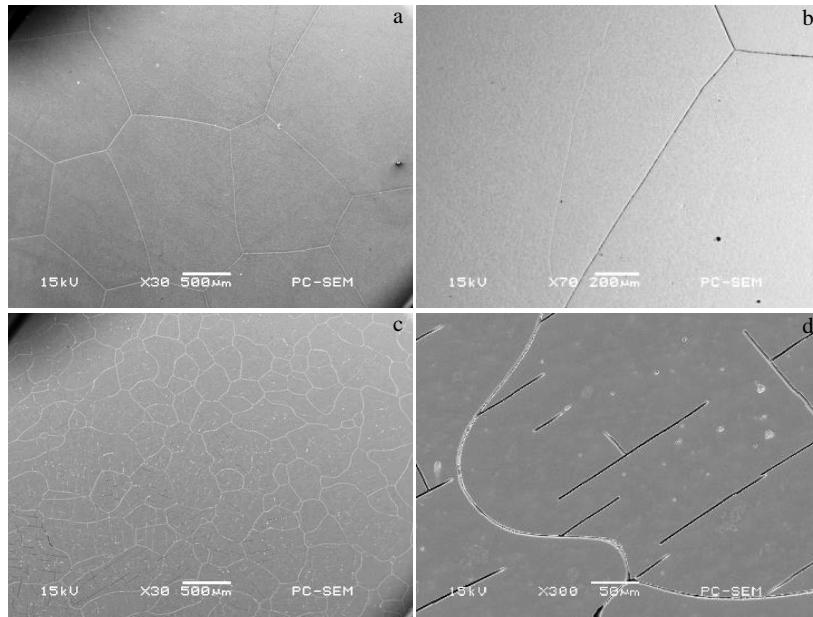


图 1 铸态 V-5Al 和 V-5ATB 合金 SEM 照片

Fig.1 SEM images of as-cast V-5Al (a, b) and V-5ATB (c, d) alloys

倍 SEM 照片可以观察合金中出现了呈黑色高纵横比长针状的空洞，其间的位置为平行或垂直，且较为均匀分布在 V 基体上，如图 1d 所示。细长黑色空洞可能是合金中析出的第二相在腐蚀时被溶解，如合金的晶界被腐蚀后蚀坑形貌一致。

铸态 V-5Al 和 V-5ATB 合金的 XRD 图谱，如图 2 所示。从图中可以看出，铸态 V-5Al 的衍射峰均为 V 基固溶体 (Vss) 的衍射峰，而 V-5ATB 合金的衍射峰除了 Vss 衍射峰，还有 TiB 化合物的单个衍射峰。因此，V-5ATB 合金的显微组织中存在的第二相可能为 TiB 化合物。

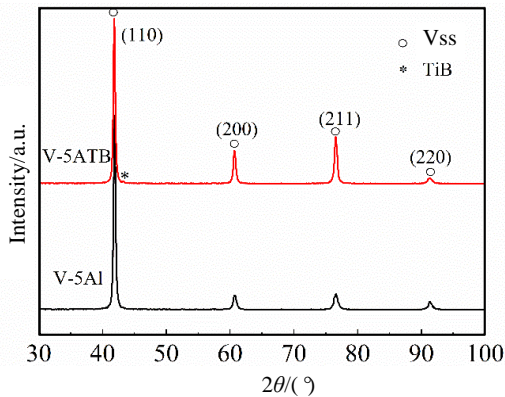


图 2 铸态 V-5Al 和 V-5ATB 合金的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of as-cast V-5Al and V-5ATB alloys

V-5ATB 合金中第二相在未腐蚀情况下无法看出，腐蚀情况下形成蚀坑无法进行成分分析。为了确定 V-5ATB 合金中的第二相，利用 TEM 技术进行鉴定。图 3 为铸态 V-5ATB 合金中的第二相的 TEM 明场像和选区电子衍射 (SAED) 花样。由图 3 可知第二相为长针状，纵横比较大，边界较平直，宽度约为 300 nm。通过对第二相衍射花样的标定可知，合金中的第二相确为 TiB 相。

Al-5Ti-1B 合金组织中存在 $TiAl_3$ 和 TiB_2 化合物，其中 $TiAl_3$ 化合物熔点较低 (约 $1140\text{ }^\circ\text{C}^{[9]}$)， TiB_2 化合物熔点较高 (约 $3225\text{ }^\circ\text{C}^{[10]}$)。TiB 化合物生成的可能存在 2 种情况。第 1 种情况： $TiAl_3$ 和 TiB_2 化合物在电弧熔炼炉中全部熔化， $TiAl_3$ 化合物熔化后提供较多的 Ti，根据 Ti-B 二元相图，当存在过量的 Ti 时，凝固过程中 TiB 相在过共晶区域形核生长^[11,12]。第 2 种情况，部分 TiB_2 熔化较晚，Ti 在高温下与未熔的 TiB_2 发生反应生成 TiB 相，依附于未熔的 TiB_2 形核生长。

TiB 长针状的形态是由它的晶体结构决定的。6 个 Ti 原子组成三角形棱柱，中间有一个 B 原子。这些棱柱通过仅在 B 原子所在的 [010] 方向并且以平行于此方向的棱边互相连接的方式堆垛形成柱状阵列，因此晶须 TiB 的生长方向主要为 B 原子所在的 [010] 方向；除此之外，由于 B 原子的之字形排列以及它在 [010] 方向上具有较强的 B-B 键密度，所以这个方向的生长率相对于 [100]、[101] 和 [001] 方向更高，所以 TiB 晶须在轴向上

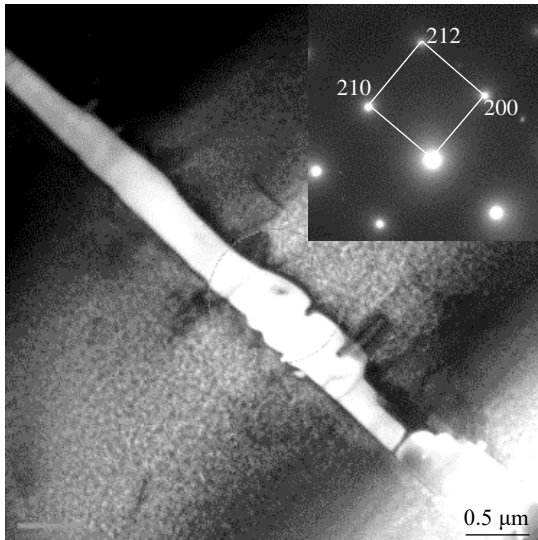


图 3 TiB 的 TEM 明场相及其 SAED 花样

Fig.3 TEM bright field image TiB and its SAED pattern

的生长速度大于横向的生长速度,从而形成长针状结构^[13]。

Al-5Ti-1B 中间合金是铝工业中广泛应用的晶粒细化剂,其细化机理主要与 TiAl₃ 和 TiB₂ 化合物作为形核核心有关^[14-16]。而本工作中真空电弧熔炼高温条件下 TiAl₃ 和 TiB₂ 化合物均已熔化或反应, V-5ATB 合金的细化机制应与 TiB 相有关。V-5ATB 合金在凝固过程中, TiB 在过共晶区域或依附于未熔的 TiB₂ 化合物形核并生长,为 V 基体熔体凝固提供较多有效的异质形核核心,促进非均匀形核速率,从而使铸态 V-5ATB 合金晶粒得到细化。晶界附近的 TiB 第二相的钉轧效应阻碍晶粒的长大,也使合金晶粒细化。

2.2 铸态合金显微硬度

对 2 种铸态合金进行硬度测试,其中分别以小载荷 1.96 N 和大载荷 9.8 N 测量铸态 V-5ATB 合金 Vss 硬度和整体硬度值(覆盖到 TiB 相),测试数据如图 4 所示。从图中可以看出铸态 V-5ATB 合金的整体硬度和 Vss 硬度较铸态 V-5Al 合金都明显上升, V-5ATB 合金的整体硬度要高于其 Vss 硬度,且整体硬度误差较大。

V-5ATB 合金中的 Vss 比 V-5Al 合金硬度高原因与 Vss 的晶格畸变(固溶强化)和晶粒细化(细晶强化)有关。根据布拉格方程^[17]和立方晶系晶面计算公式^[17]得到晶格常数 a 计算公式:

$$a = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2d_{hkl} \sin \theta} \quad (1)$$

式中, d_{hkl} 为简化布拉格方程中衍射面间距; θ 为入射角或布拉格角; λ 为入射 X 射线的波长; d 为晶面间距; a 为晶格常数; h, k, l 为晶面指数。

晶格常数 a 在高 θ 角时要比低角时要精确^[18],因此本工作选取(211)晶面。Cu K α 的波长 λ 为 0.154 056 nm。纯 V, V-5Al 合金和 V-5ATB 合金中 Vss 的(211)晶面 XRD 衍射峰对应 2θ 和晶格常数 a 值如表 1 所示。从表中可以看出,纯 V, V-5Al 合金和 V-5ATB 合金中 Vss 的晶格常数 a 值依次增大。Al 元素固溶 V 中后, Al 原子置换原晶格中的 V 原子,而 Al 的原子半径(0.143 nm^[19])大于 V 的原子半径(0.135 nm^[20]),导致 V-5Al 合金固溶体晶格膨胀畸变。Ti 原子半径(0.146 nm^[20])比 Al 大, V-5ATB 合金中 Vss 溶入了部分 Ti,晶格常数和畸变度会比 V-5Al 合金略大,从而导致 V-5ATB 合金中的 Vss 比 V-5Al 合金硬度高。晶粒细化也会导致合金硬度和强度增加(细晶强化效应),晶粒细化也是 V-5ATB 合金中的 Vss 比 V-5Al 合金硬度高的影响因素之一。

硬质 TiB 第二相在基体上析出,具有较大的析出强化效应,导致 V-5ATB 合金的整体硬度比起 Vss 硬度高。由于 TiB 在 Vss 上分布不均匀,使 V-5ATB 合金的整体硬度值的误差相对较大。综上所述, V-5ATB 合金的硬度比 V-5Al 合金大是固溶强化效应、细晶强化效应和析出强化效应共同作用的结果。

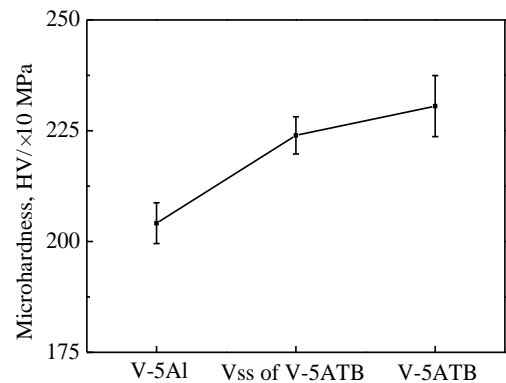


图 4 铸态 V-5Al 和 V-5ATB 合金显微硬度

Fig.4 Microhardness of as-cast V-5Al and V-5ATB alloys

表 1 XRD 图谱中纯 V, V-5Al 合金和 V-5ATB 合金的 Vss 的(211)晶面衍射峰对应 2θ 、晶格常数 a 值和晶粒尺寸

Table 1 XRD 2θ peak values, lattice constant and grain size corresponding to crystal plane (211) of XRD patterns for pure V, V-5Al alloy and the Vss of V-5ATB alloy

Alloys	$2\theta/(\circ)$	Lattice constant, a/nm	Grain size/ μm
Pure V	77.08	0.30283	—
V-5Al	76.60	0.30442	1201
Vss of V-5ATB	76.56	0.30457	326

3 结 论

1) 在纯 V 中添加 5% 的细化剂 Al-5Ti-1B 的 V-5ATB 合金, 与 V-5Al 合金相比, 晶粒尺寸从 1201 μm 细化至 326 μm , 晶粒中析出的长针状第二相 TiB 是晶粒细化的原因。

2) V-5ATB 合金在凝固过程中, TiB 在过共晶区域或依附于未熔的 TiB₂ 化合物形核并生长, 为 V 基体熔体凝固提供较多有效的异质形核核心, 促进非均匀形核速率, 从而使铸态 V-5ATB 合金晶粒得到细化。晶界附近的 TiB 第二相的钉轧效应阻碍晶粒的长大, 也使合金晶粒细化。

3) V-5ATB 合金高的硬度归因于固溶、细晶和 TiB 相析出等强化效应共同作用。

参考文献 References

- [1] Zhang Y, Ozaki T, Komaki M *et al. Scripta Materialia*[J], 2002, 47(9): 601
- [2] Nishimura C, Ozaki T, Komaki M *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2003, 356: 295
- [3] Ma Z Y, Tjong S C, Gen L. *Scripta Materialia*[J], 2000, 42(4): 367
- [4] Jiang P, Liang D, Kellam M *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 728: 63
- [5] Jiang Peng(江 鹏), Yuan Tongxin(袁同心), Yu Yandong(于彦东). *Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2017, 53(4): 433
- [6] Jiang Peng(江 鹏), Huang Huanchao(黄焕超), Song Guangsheng(宋广生) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2020, 49(6): 2182
- [7] Jiang Peng(江 鹏), Yuan Tongxin(袁同心), Xiao Sijin(肖思进) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2018, 47(8): 2537
- [8] Jiang P, Yu Y, Song G *et al. Materials & Design*[J], 2014, 63: 136
- [9] Sun Y B, Zhao Y Q, Zhang D *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2011, 21(8): 1722
- [10] Lee J, Kim N J, Jung J Y *et al. Scripta Materialia*[J], 1998, 39(8): 1063
- [11] Xu J, Li Z, Zhu W *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2007, 447(1-2): 307
- [12] Li Xueqiao(李雪娇), Jin Tounan(金头男), Du Shejun(杜社军) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)* [J], 2018, 47(3): 915
- [13] Sahay S S, Ravichandran K S, Atri R *et al. Journal of Materials Research*[J], 1999, 14(11): 4214
- [14] Yu H, Wang N, Guan R *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2018(34): 2297
- [15] Huang J, Feng L, Li C *et al. Scripta Materialia*[J], 2020, 180: 88
- [16] Xu X, Feng Y, Fan H *et al. Results in Physics*[J], 2019, 14: 102 482
- [17] 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
- [18] Jiang P, Huang H, Sun B *et al. Materials Today Communications*[J], 2020, 24: 101 112
- [19] Dong W, Zhang H, Sun W *et al. Materials Transactions*[J], 2006, 47(5): 1294
- [20] Senkov O N, Miracle D B. *Materials Research Bulletin*[J], 2001, 36(12): 2183

Effect of Al-5Ti-1B Grain Refiner on Microstructure and Hardness of V-Al Alloys for Hydrogen Separation

Jiang Peng^{1,2}, Huang Huanchao¹, Ren Wenyue¹, Song Guangsheng², Liu Hui¹, Pan Haijun¹, Zhang Yi¹

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

(2. School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan 243002, China)

Abstract: 5wt% Al and 5wt% Al-5Ti-1B (ATB) master alloy (grain refiner) were added into pure V to form V-5Al and V-5ATB alloy ingots by arc melting. Optical microscope (OM), scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and microhardness tester were used to analyze the microstructure and hardness variation of V-Al alloy before and after grain refinement. The results show that the grain size of V-5ATB alloy decreases obviously due to the precipitation of long needle-like second phases TiB. Compared with V-5Al alloy, the hardness of V-5ATB alloy increases due to strengthening effect of solid solution, fine grain and hard TiB phase.

Key words: hydrogen separation; V-Al alloy membranes; grain refinement; microstructure; hardness

Corresponding author: Jiang Peng, Ph. D., Associate Professor, School of Mechanical Engineering and Rail Transit, Changzhou University, Changzhou 213164, P. R. China, E-mail: peng.jiang@cczu.edu.cn