

Cr 含量对氢分离合金 $V_{90-x}Ti_{10}Cr_x(x=0, 5, 10, 20)$ 组织和性能的影响

孟野¹, 陈修¹, 唐柏林¹, 杨波¹, 史晓斌¹, 陆羽², 江鹏³, 宋广生¹

(1. 安徽工业大学 材料科学与工程学院, 安徽 马鞍山 243000)

(2. 安徽工业大学 数理科学与工程学院, 安徽 马鞍山 243000)

(3. 常州大学 机械与轨道交通学院, 江苏 常州 213164)

摘要: 单相 V 基金属膜具有比 Pd 合金膜更高的氢渗透率及较低的成本, 在氢分离合金膜纯化领域有潜在的应用前景。通过增加 Cr 含量来探究斥氢元素 Cr 对单相 $V_{90-x}Ti_{10}Cr_x(x=0, 5, 10, 20)$ (原子分数, %)合金氢溶解、氢渗透以及抗氢脆能力的影响。结果表明, Cr 含量的增加降低了氢在 $V_{90-x}Ti_{10}Cr_x$ 合金中的氢溶解度以及氢扩散系数, 从而降低了氢渗透率, 但 $V_{90-x}Ti_{10}Cr_x$ 合金仍表现出优于 Pd 及 Pd-Ag 合金的氢渗透性能。另一方面, 随着 Cr 含量的增加, $V_{90-x}Ti_{10}Cr_x$ 合金破裂温度从 184 °C ($x=5$)降低到 141 °C ($x=10$), 而 $x=20$ 时, 合金膜冷至室温仍保持完整性, 表现出优异的抗氢脆性能。

关键词: 氢分离; V 基金属膜; $V_{90-x}Ti_{10}Cr_x$; 抗氢脆

中图分类号: TB43

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)03-1073-06

氢气的用途广泛, 随着科技的进步, 电子工业、食品加工、燃料电池、航空航天等领域对氢气的纯度也提出了更高的要求, 高纯氢甚至超高纯氢的应用领域也在不断延伸。目前, 主流的制氢方式还是以化石燃料的化学重整为主, 虽然其技术成熟, 但是对环境有一定的污染并且本质上还是依赖化石能源, 并没有达到真正意义上的脱碳^[1]。电解水制氢是较为理想的获取氢能的方式, 但是目前电解水的效率只有 50%~70%, 能量损耗高、成本高, 经济成本远远超出收益^[2]。为得到纯度更高的氢气, 需要将煤制氢或水制氢等氢源中制取的粗氢即含氢混合气体进行进一步的纯化处理, 目前氢气的纯化方法主要是变压吸附法^[3]、深冷分离法^[4]、膜分离法^[5]中的一种或几种的组合。膜分离法操作简单、节省能源, 是非常有发展前景的氢气纯化方式, 其中金属膜分离具有良好的热稳定性和机械性能并且纯化程度较高, 可达到 99.9999% 以上。氢分离合金膜中 Pd-Ag^[6]合金膜已被应用于氢气的分离和纯化, 但是 Pd 金属昂贵的价格限制了氢气大规模应用。

近年来, 为降低材料成本并提高膜的氢渗透率, 人们对研发新型氢分离合金膜材料提出了更高的要求。体心立方 (bcc) 结构金属如钒 (V)、铌 (Nb) 和钽 (Ta)

由于价格较低, 并且具有比 Pd 更高的氢渗透率, 成为目前氢分离膜材料的研究热点^[7]。目前, 研究较多的 V 基二元单相合金膜主要有 V-Fe^[8-9]、V-Al^[10-11]、V-Ni^[12-13]、V-Cr^[14]等。单相结构的 V 基金属膜在氢渗透时没有第二相的阻碍作用, 相比于多相合金膜具有更高的渗透率。因此在不引入第二相的情况下在 V 中引入其它元素设计出三元合金膜也是新型氢分离合金膜的研发途径之一。V-Ti 二元合金由于 Ti 的亲氢作用会增加氢溶解能力而导致氢脆, 因此可通过加入斥氢元素来抑制氢脆现象。研究显示, Cr 可以有效的降低氢在膜中的溶解度从而提高抗氢脆性能^[10,14-16]。Li^[16]等人开发的 V-Cr-Cu 合金膜中 bcc-(V)用于氢的渗透, fcc-(Cu)提高膜的韧性, Cr 存在于 V 基固溶体中控制膜的氢浓度, 由此形成的两相合金表现出良好的氢脆抗性、延展性以及高的渗透率。该两相合金经轧制退火后得到 100 μm 厚的透氢膜, 在 673 K /700 kPa 条件下的氢通量可达到 34 mL $\text{cm}^{-2} \text{min}^{-1}$, 并且经过恒压缓冷之后, 轧制退火态的 $(V_{95}Cr_5)_{70}Cu_{30}$ 仍保持膜的完整性。Sipatov^[17]等人研究了 723~873 K 时 $V_{90}Ti_{10}$ 的氢渗透性能, 但为了防止合金膜发生氢脆, 实验时前端的氢气压力仅为 14 kPa, 即试验在几乎无压差的条件下进行, 氢渗透能力较低。为了增大合金膜前后两端压力差, 提高氢通量, 本研究将在已报道的 Cr 的作用和

收稿日期: 2022-03-15

基金项目: 国家自然科学基金 (51875002, 51705038)

作者简介: 孟野, 男, 1996 年生, 硕士, 安徽工业大学材料科学与工程学院, 安徽 马鞍山 243000, E-mail: 1040681463@qq.com

$V_{90}Ti_{10}$ 研究基础上, 用不同含量的 Cr 取代 V 设计出 $V_{90-x}Ti_{10}Cr_x(x=0, 5, 10, 20)$ 系列合金膜, 以此来探究第 3 组元 Cr 含量增加对氢在 $V_{90-x}Ti_{10}Cr_x$ 固溶体合金中氢溶解、氢扩散以及抗氢脆能力的影响, 旨在开发比商用 Pd 合金膜渗透率高且耐氢脆寿命长的高性能 V 基金合金膜材料。

1 实验

采用纯金属 V、Ti、Cr (纯度大于 99.95%) 作为原材料, 配制质量约 35 g 的 $V_{90-x}Ti_{10}Cr_x(x=0, 5, 10, 20)$ 合金。使用高真空非自耗电弧熔炼炉将配制的合金成分反复熔炼至少 6 次以得到成分均匀的合金锭。对得到的 4 种合金锭进行线切割取样, 在合金锭的中间部分取直径为 16 mm, 厚度为 0.8 mm 的圆片用于微观组织和氢性能测试分析。

对圆片进行表面处理抛光然后采用 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪进行物相分析。X 射线为 Cu K α 射线, 步长 0.02°, 扫描速度 5%/min, $2\theta=20\sim 100^\circ$ 。采用光学显微镜观察样品的金相组织, 腐蚀剂为 HF:HNO₃:H₂O=1:4:15。

将两面经打磨抛光过厚度为 0.6 mm 的圆片使用高真空磁控溅射设备在两面镀上约 150 nm 厚的 Pd 膜, 随后使用本课题组设计的氢渗透装置进行 673 和 573 K 条件下的氢渗透测试, 在正式试验之前, 使用 200 kPa 的氢气压力对膜片进行活化处理, 活化后对管路上端设定 150~600 kPa 的氢气压力, 下端压力为大气压, 待压力和流量稳定时通过质量流量计记录氢气流量。以上是氢渗透实验过程, 抗氢脆试验过程与上述类似。在膜片活化处理之后, 将氢气压力设定至 600 kPa, 在 400 °C 开始以 2 °C/min 的速率开始降温, 分析温度与流量之间的关系, 绘制缓冷曲线。当流量突然增加时, 说明膜片开裂, 随后停止试验。

采用等容压差法测定合金的吸氢能力, 使用 0.5 g 合金粉末进行 PCT 吸氢试验。试验设置测试压力范围 0~0.6 MPa, 记录 673、573 K 时吸氢量随压力的变化。

2 结果与分析

2.1 组织分析

图 1 为 $V_{90-x}Ti_{10}Cr_x(x=0, 5, 10, 20)$ 的 XRD 图谱。从图中可以看出所有合金都为 V 基固溶体结构, 不存在第二相。随着原子半径较小的 Cr 含量的增加, $V_{90-x}Ti_{10}Cr_x$ 合金的衍射峰逐渐右移, 晶面间距 d 减小, 当 Cr 含量为 20% 时, $V_{70}Ti_{10}Cr_{20}$ 的晶格常数与纯 V 接近。晶格常数的减小使氢需要更大的能量以在四面体

间隙或八面体间隙中溶解, 这有利于减小膜内氢浓度从而提高膜的抗氢脆稳定性^[18]。

图 2 为 $V_{90-x}Ti_{10}Cr_x(x=0, 5, 10, 20)$ 的光学显微组织照片, Cr 加入 $V_{90}Ti_{10}$ 合金后, 晶粒相比 $V_{90}Ti_{10}$ 得到细化, $V_{85}Ti_{10}Cr_5$ 和 $V_{80}Ti_{10}Cr_{10}$ 晶粒大小接近, 进一步提高 Cr 含量, $V_{70}Ti_{10}Cr_{20}$ 晶粒进一步得到细化, 从约 500 μm ($x=0$) 降到 125 μm ($x=20$) 左右, 细化率约为 75%。

2.2 氢溶解性能

图 3 为 $V_{90-x}Ti_{10}Cr_x(x=0, 5, 10, 20)$ 合金膜在 673 和 573 K 时的 $P^{1/2}$ -H/M 的 PCT 曲线, 图中横坐标为氢与合金的摩尔比 H/M, 纵坐标为 $P^{1/2}$ 。图中直观的显示出合金的吸氢浓度差异, 随着平衡压力的增加, 吸氢量逐渐增加。横坐标 H/M 越大, 说明 H 在合金膜中存在越多, 吸氢量越大。在同一压力下, 随着 Cr 含量的增加, $V_{90-x}Ti_{10}Cr_x$ 合金膜的吸氢量明显降低。当 Cr 含量由 5% 提高到 20% 后, $V_{90-x}Ti_{10}Cr_x$ 合金膜在 673 K/0.6 MPa 时的吸氢量(H/M)由 0.345 减小至 0.206。温度降低对合金膜的氢溶解影响显著, 温度由 673 K 降低至 573 K 后, 氢溶解能力增加, 这是因为氢溶解进合金为放热反应, 温度降低有利于氢溶解。结果表明, 在 673 K/0.6 MPa 的压力下时, $V_{90}Ti_{10}$ 、 $V_{85}Ti_{10}Cr_5$ 、 $V_{80}Ti_{10}Cr_{10}$ 、 $V_{70}Ti_{10}Cr_{20}$ 的吸氢量(H/M)分别为: 0.691、0.345、0.286、0.206。而在 573 K 时、0.6 MPa 的压力下, $V_{90}Ti_{10}$ 、 $V_{85}Ti_{10}Cr_5$ 、 $V_{80}Ti_{10}Cr_{10}$ 、 $V_{70}Ti_{10}Cr_{20}$ 的吸氢量(H/M)分别为: 0.745、0.474、0.369、0.284。

2.3 氢渗透性能

根据 Fick's 定律和 Sieverts 定律, 氢通量(J)可以表示为^[19-21]:

$$J = D \frac{\Delta c}{L} = D \cdot K \frac{P_u^{0.5} - P_d^{0.5}}{L} = \Phi \frac{P_u^{0.5} - P_d^{0.5}}{L} \quad (1)$$

其中, Φ 为氢渗透率, D 为氢扩散系数, K 为氢溶解度系数, Δc 为膜两侧浓度差, P_u 为膜上端压力, P_d 为膜下端压力, L 为膜厚度。

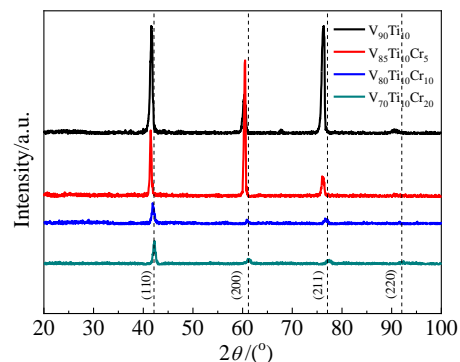


图 1 $V_{90-x}Ti_{10}Cr_x(x=0, 5, 10, 20)$ 的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of $V_{90-x}Ti_{10}Cr_x(x=0, 5, 10, 20)$ alloys

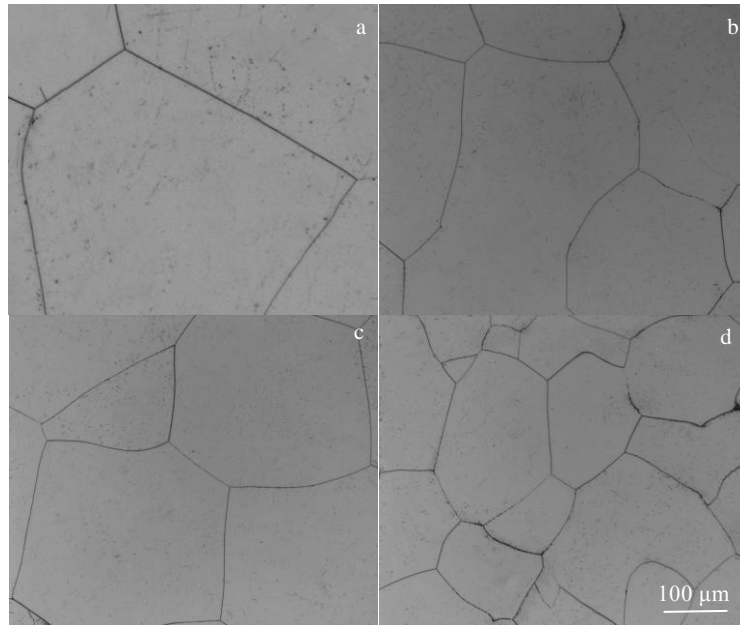


图2 $V_{90-x}Ti_{10}Cr_x(x=0, 5, 10, 20)$ 的光学显微组织

Fig.2 OM microstructures of $V_{90-x}Ti_{10}Cr_x(x=0, 5, 10, 20)$ alloys: (a) $V_{90}Ti_{10}$, (b) $V_{85}Ti_{10}Cr_5$, (c) $V_{80}Ti_{10}Cr_{10}$, and (d) $V_{70}Ti_{10}Cr_{20}$

图4为 $V_{90-x}Ti_{10}Cr_x$ 合金膜在 673 和 573 K 时的稳态氢通量(JL)值与上端压力(P_u)之间的关系。在温度稳定时, $V_{90-x}Ti_{10}Cr_x$ 合金膜的 JL 值随上端压力的增加而

增大;温度降低时,同一成分合金的 JL 值也随之降低,其中 $V_{70}Ti_{10}Cr_{20}$ 的 JL 值受温度的影响更大,在 0.6 MPa 压力下由 673 K 时的 $36.3 \times 10^{-6} \text{ mol H}_2 \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 降低至 573 K 时的 $16.1 \times 10^{-6} \text{ mol H}_2 \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 降低了 55.8%, 而 $V_{80}Ti_{10}Cr_{10}$ 和 $V_{85}Ti_{10}Cr_5$ 则降低了 27% 和 26.5%。可见,当 Cr 含量增加时, $V_{90-x}Ti_{10}Cr_x$ 合金膜对温度的敏感性增加, 通量降低的更明显。提高 Cr 含量, $V_{90-x}Ti_{10}Cr_x$ 合金膜的氢通量逐渐降低, 在温度 673 K 下 JL 值由 $87.6 \times 10^{-6} \text{ mol H}_2 \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 降低至 $36.3 \times 10^{-6} \text{ mol H}_2 \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 573 K 温度下由 $64.3 \times 10^{-6} \text{ mol H}_2 \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 降低至 $16.1 \times 10^{-6} \text{ mol H}_2 \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。增加斥氢元素 Cr 降低氢通量的效果明显, 当 Cr 含量为 20% 时, 其氢通量已经相对较低, 根据式 (1) 若想获得更高的氢通量, 可以通过提高渗透率、增大膜两端压力差、减小膜厚度来实现。加入 Cr 后合金的渗透率一定是降低的, 同时合金膜的塑变性能变差, 减小膜厚度存在一定的加工难度。因此对于 Cr 含量较高的 $V_{90-x}Ti_{10}Cr_x$ 合金膜, 最有效提高氢通量的方法就是增大膜两端的压力差。

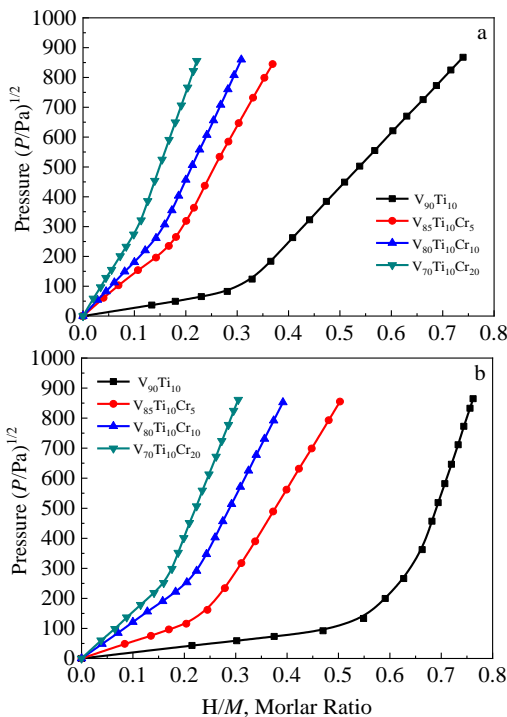


图3 $V_{90-x}Ti_{10}Cr_x(x=0, 5, 10, 20)$ 合金关于 H/M 与 $P^{1/2}$ 的 PCT 曲线

Fig.3 PCT curves of H/M and $P^{1/2}$ for $V_{90-x}Ti_{10}Cr_x(x=0, 5, 10, 20)$ alloys at 673 K (a) and 573 K (b)

最后, 根据式 (1) 计算出 $V_{85}Ti_{10}Cr_5$ 、 $V_{80}Ti_{10}Cr_{10}$ 、 $V_{70}Ti_{10}Cr_{20}$ 在 673 K 时的氢渗透率 Φ 分别为 0.192、0.133、0.079 ($\times 10^{-6} \text{ mol H}_2 \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{1/2}$), 在 573 K 时的渗透率分别为 0.141、0.096、0.035 ($\times 10^{-6} \text{ mol H}_2 \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{1/2}$)。在同一温度下, 氢渗透率随 Cr 含量的增加而减小, 这一方面是因为 Cr 元素的氢排斥作用, 降低了氢在合金中的溶解性能, 另一方

面 Cr 部分取代了负责氢渗透的 V，从而降低了 V 在合金中的比例，这使得渗透率进一步降低。虽然氢渗透率随 Cr 含量的增加而降低，但相比于 673 K 时的 Pd₇₇Ag₂₃^[22]合金，V₇₀Ti₁₀Cr₂₀的氢渗透率仍为其 3.2 倍，展示较好的透氢性能。值得注意的是，图 4 中 V₉₀Ti₁₀合金的氢通量数据因氢脆开裂无法获得。

2.4 氢扩散性能

由式 (1) 可得 $D=JL/\Delta c$ ，根据 PCT 吸氢试验结果可计算出膜两侧浓度差，结合氢渗透实验结果可绘出 V_{90-x}Ti₁₀Cr_x合金在 673 和 573 K 透氢时的氢扩散系数。如图 5 所示，图中横坐标为合金膜上下两端的 H/M 的平均值，纵坐标为合金的氢扩散系数。观察图中曲线，温度降低，同成分合金的氢扩散系数降低同时平均氢浓度增加，合金趋向于低扩散高浓度状态，不利于氢在合金膜中的渗透。随着 Cr 含量的增加，氢扩散系数逐渐降低，但膜内平均氢浓度也在降低，可以说 V₇₀Ti₁₀Cr₂₀合金膜是在牺牲一定氢扩散系数的同时降低了膜内氢溶解度，由此表现出的较好的抗氢脆效果。

对于在同一温度下的同种合金，随着压力的增加，合金的氢浓度增加，合金的氢扩散系数略有增加。合金在高压下受浓度梯度的影响使氢原子加速向膜下游扩散从而降低了氢原子跳跃所需的扩散激活能，由此增加了氢扩散系数^[23]。温度对扩散的影响也较为显著，

温度由 673 K 降低至 573 K 后 V_{90-x}Ti₁₀Cr_x合金膜的扩散系数下降了至少 $3 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 。氢扩散系数的降低不仅仅是 Cr 元素本身的斥氢作用，晶格的变化也影响氢的溶解扩散。结合前文 V_{90-x}Ti₁₀Cr_x的 XRD 分析结果，随着 V_{90-x}Ti₁₀Cr_x合金中 Cr 含量的增加，衍射峰向右偏移，晶格常数减小，氢在晶格跳跃的能垒增加，即表现为氢扩散系数减小。

2.5 抗氢脆性能

图 6 为 V_{90-x}Ti₁₀Cr_x(x=5, 10, 20)合金的缓冷曲线，其缓冷在 0.6 MPa 的前端压力和 2 °C/min 的缓冷速度条件下进行。图 6 中 V₈₅Ti₁₀Cr₅初始温度时的氢通量为 $0.1594 \text{ mol H}_2 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ，V₈₀Ti₁₀Cr₁₀的为 $0.1119 \text{ mol H}_2 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ，V₇₀Ti₁₀Cr₂₀的为 $0.0659 \text{ mol H}_2 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 。随着温度的降低，V_{90-x}Ti₁₀Cr_x合金膜的氢通量逐渐降低。同时，在任意相同温度下，Cr 含量高的合金膜的氢通量总是更低。温度降低至 184 °C 左右时，V₈₅Ti₁₀Cr₅的氢通量瞬间大量增加，说明合金膜发生破裂。将 Cr 含量提高至 10% 后，温度降低至约 141 °C 时，V₈₀Ti₁₀Cr₁₀合金膜发生破裂。进一步提高 Cr 含量至 20% 后发现，V₇₀Ti₁₀Cr₂₀缓冷至室温合金膜仍保持完整。由此可见，在 V₈₅Ti₁₀Cr₅的基础上增加 Cr 含量对 V_{90-x}Ti₁₀Cr_x的抗氢脆性能有所提高。相比于 V₈₅Ti₁₀Cr₅，5% 的 Cr 增加量使得 V₈₀Ti₁₀Cr₁₀的缓冷破裂温度进一步降低了约 43 °C。再次增加 Cr 含量至 20%，合金膜成功缓冷至室温。根据 Nambu^[24]、Yukawa^[25]等人的研究，氢浓度在 0.2~0.25 范围内易发生韧性到脆性的急剧转变从而导致膜发生破裂，因此膜内氢浓度越低越有利于合金膜抗氢脆性能的提高。Cr 的添加降低氢溶解的效果显著，这有利于提高合金膜的抗氢脆性能，虽然这也

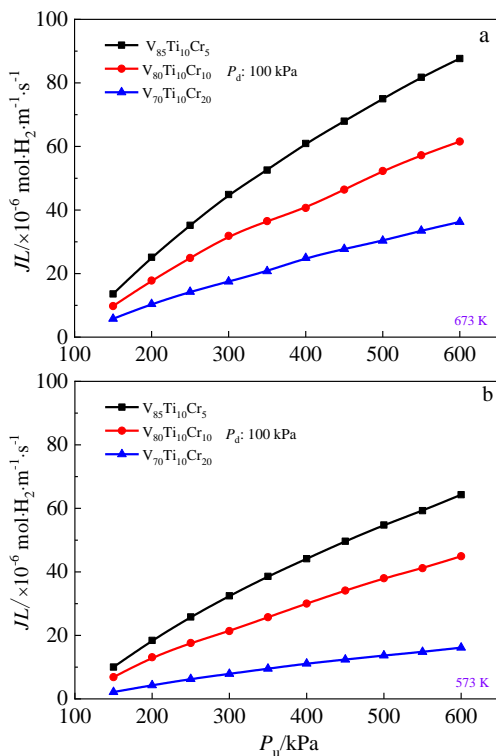


图 4 V_{90-x}Ti₁₀Cr_x(x=5, 10, 20)合金的稳态氢通量

Fig.4 Steady state hydrogen flux of V_{90-x}Ti₁₀Cr_x(x=5, 10, 20) alloys at 673 K (a) and 573 K (b)

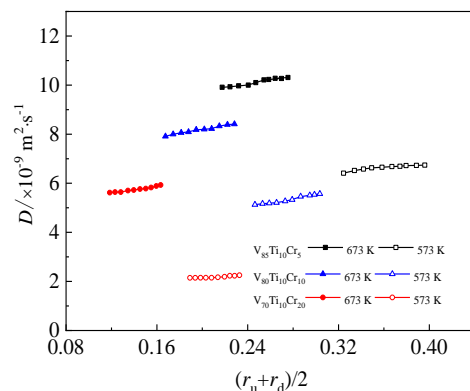
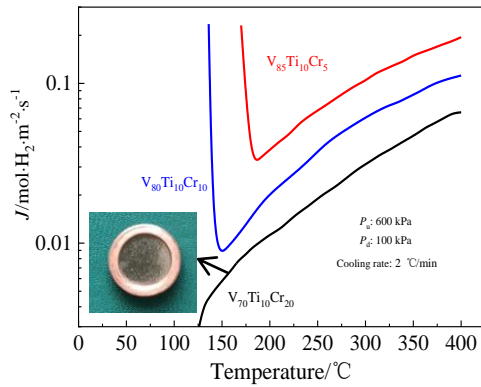


图 5 V_{90-x}Ti₁₀Cr_x(x=5, 10, 20)合金在 673 和 573 K 的氢扩散系数

Fig.5 Hydrogen diffusivity of V_{90-x}Ti₁₀Cr_x(x=5, 10, 20) alloys at 673 and 573 K

图6 $V_{90-x}Ti_{10}Cr_x(x=5, 10, 20)$ 合金的缓冷曲线Fig.6 Cooling curves of $V_{90-x}Ti_{10}Cr_x(x=5, 10, 20)$ alloys

对氢扩散系数产生抑制作用, 导致合金的氢渗透率有所降低, 但最终 $V_{70}Ti_{10}Cr_{20}$ 的渗透率仍高于纯 Pd 及 $Pd_{77}Ag_{23}$ 合金。

3 结论

1) 随着 Cr 含量的增加, $V_{90-x}Ti_{10}Cr_x(x=0, 5, 10, 20)$ 合金仍能保持单相固溶体结构, 但晶格常数逐渐减小接近纯 V 的晶格常数, 这增大了氢溶解的阻力, 同时 Cr 取代了较多的 V, 进一步降低合金膜内的氢浓度。

2) $V_{90-x}Ti_{10}Cr_x(x=0, 5, 10, 20)$ 合金中随着 Cr 含量的增加, 氢扩散系数也迅速降低, 氢溶解能力与氢扩散能力的减小使得氢渗透率相应减小, 但 $V_{70}Ti_{10}Cr_{20}$ 在 673 K/0.6 MPa 时氢通量(JL)达到 $36.3 \times 10^{-6} \text{ mol H}_2 \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 其氢渗透率仍高于相同条件下的纯 Pd 及 $Pd_{77}Ag_{23}$ 合金。

3) 在增加斥氢元素 Cr 含量后, $V_{90-x}Ti_{10}Cr_x$ 合金膜的抗氢脆性能逐渐提高。 $V_{85}Ti_{10}Cr_5$ 的缓冷破裂温度为 184 °C 左右, $V_{80}Ti_{10}Cr_{10}$ 的缓冷破裂温度为 141 °C 左右, 而 $V_{70}Ti_{10}Cr_{20}$ 则缓冷至室温仍保持膜的完整性, 这归因于 Cr 含量的增加, 尤其当 $x=20$ 时可以使膜内氢浓度降低到不发生脆性转变所需要的临界浓度。

参考文献 References

- [1] Li Jianlin(李建林), Li Guanghui(李光辉), Ma Suliang(马速良) et al. *Thermal Power Generation*(热力发电)[J], 2021, 50(6): 8
- [2] Yuan Lizhi(袁丽只), Tian Zhanyuan(田占元), Shao Le(邵乐) et al. *Shaanxi Coal*(陕西煤炭)[J], 2020, 39(S1): 3
- [3] Li Xu(李旭), Pu Jiangtao(蒲江涛), Tao Yupeng(陶宇鹏) et al. *Low Temperature and Specialty Gases*(低温与特气)[J], 2018, 36(2): 4

- [4] Wang Yongfeng(王永锋), Zhang Lei(张雷). *Chemical Engineering Design*(化工设计)[J], 2015, 25(2): 4
- [5] Luo Ming(罗鸣). *Popular Standardization*(大众标准化)[J], 2020(24): 2
- [6] Cheng Y S, Pea M A, Fierro J L et al. *Journal of Membrane Science*[J], 2002, 204(1): 329
- [7] Phair J W, Donelson R. *Industrial & Engineering Chemistry Research*[J], 2006, 45(16): 5657
- [8] Suzuki A, Yukawa H, Nambu T et al. *Materials Transaction*[J], 2016, 57(10): 1823
- [9] Suzuki A, Yukawa H, Nambu T et al. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2017, 42(35): 22 325
- [10] Dolan M, Kellam M E, McLennan K G et al. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2013, 38(23): 9794
- [11] Suzuki A, Yukawa H, Murata Y. *Journal of Materials Research*[J], 2017, 32(1): 227
- [12] Nishimura C, Komaki M, Hwang S et al. *Journal of Alloys & Compounds*[J], 2002, 330: 902
- [13] Baraban A, Gabis I, Kozhakhmetov S et al. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2019, 44(50): 27 492
- [14] Suzuki A, Yukawa H, Ijiri S et al. *The Japan Institute of Metals and Materials*[J], 2015, 56(10): 1688
- [15] Lynch J F, Reilly J J, Millot F. *Journal of Physics & Chemistry of Solids*[J], 1978, 39(8): 883
- [16] Li X Z, Huang F F, Liu D M et al. *Journal of Membrane Science*[J], 2017, 524: 354
- [17] Sipatov I S, Sidorov N I, Pastukhov E A et al. *Petroleum Chemistry*[J], 2017, 57(6): 483
- [18] Qin J, Wang Z, Wang D et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 805: 747
- [19] Yukawa H, Zhang G X, Watanabe N et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 476: 102
- [20] 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
- [21] Dolan M D. *Journal of Membrane Science*[J], 2010, 362(1-2): 12
- [22] Paglieri S N, Wermer J R, Buxbaum R E et al. *Energy Materials*[J], 2009, 3(3): 169
- [23] Dolan M D, McLennan K G, Way J D et al. *The Journal of Physical Chemistry*[J], 2011, 116(1): 1512
- [24] Nambu T, Shimizu K, Matsumoto Y et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2007, 446-447: 592
- [25] Yukawa H, Morinaga M, Nambu T et al. *Materials Science Forum*[J], 2010, 654-656: 2827

Effect of Cr Content on Microstructure and Properties of $V_{90-x}Ti_{10}Cr_x$ ($x=0, 5, 10, 20$) Hydrogen Separation Alloys

Meng Ye¹, Chen Xiu¹, Tang Bolin¹, Yang Bo¹, Shi Xiaobin¹, Lu Yu², Jiang Peng³, Song Guangsheng¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan 243000, China)

(2. School of Mathematics and Physics, Anhui University of Technology, Maanshan 243000, China)

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

Abstract: Single-phase V-based alloy membranes have potential applications in the field of hydrogen separation purification due to their higher hydrogen permeability and lower cost than Pd alloy membranes. The effect of Cr content on the hydrogen solubility and diffusivity, hydrogen permeability and hydrogen embrittlement resistance of single-phase $V_{90-x}Ti_{10}Cr_x$ ($x=0, 5, 10, 20$, at%) alloys were investigated. The results show that the increase of Cr content decreases the hydrogen dissolution and hydrogen diffusion in $V_{90-x}Ti_{10}Cr_x$ alloy, thus decreasing the hydrogen permeability, but $V_{90-x}Ti_{10}Cr_x$ alloy still shows better hydrogen permeation performance than Pd and Pd-Ag alloys. Moreover, the fracture temperature of the $V_{90-x}Ti_{10}Cr_x$ alloy decreases from 184 °C ($x=5$) to 141 °C ($x=10$) with the increase of the Cr content, while $x=20$ the membrane maintains its integrity when air-cooling to room temperature, exhibiting excellent resistance to hydrogen embrittlement.

Key words: hydrogen separation; V-based alloy membrane; $V_{90-x}Ti_{10}Cr_x$; resistance to hydrogen embrittlement

Corresponding author: Song Guangsheng, Ph. D., Professor, Key Laboratory of Green Fabrication and Surface Technology of Advanced Metal Materials, Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan 243000, P. R. China, E-mail: song_ahut@163.com