

V₈₅Ti₁₀Y₅和V₈₅Ti₁₀Cu₅合金的组织结构与氢分离性能

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

(1. 安徽工业大学 先进金属材料绿色制备与表面技术教育部重点实验室 材料科学与工程学院, 安徽 马鞍山 243032)

(2. 安徽工业大学 数理科学与工程学院, 安徽 马鞍山 243032)

(3. 上海大学 理学院物理系, 上海 200444)

摘要: 利用高真空非自耗电弧熔炼炉制备了V₈₅Ti₁₀Y₅和V₈₅Ti₁₀Cu₅氢分离合金。通过SEM、TEM、XRD、氢渗透试验、PCT吸氢试验、恒压缓冷试验,研究了Y、Cu元素的加入对合金氢渗透性能、氢溶解性能及抗氢脆性能的影响。结果表明:铸态V₈₅Ti₁₀Y₅和V₈₅Ti₁₀Cu₅合金组织均由V-基体和第二相组成,但前者第二相是弥散分布的富Y颗粒,而后者为既在晶内析出又沿晶界连续分布的铜钛金属间化合物。V₈₅Ti₁₀Y₅合金中Y₂O₃的生成及V₈₅Ti₁₀Cu₅合金中部分固溶Cu的斥氢作用和Cu₂Ti形成使V中Ti的固溶量减少,进而降低合金中的氢浓度,减小氢固溶产生的内应力,提高抗氢脆性能。V₈₅Ti₁₀Y₅和V₈₅Ti₁₀Cu₅合金在缓冷过程中均未发生氢脆现象,表现出优异的抗氢脆性能,而且在673 K时的氢渗透率分别为0.139×10⁻⁶和0.174×10⁻⁶ mol H₂ m⁻¹ s⁻¹ Pa^{0.5},是Pd₇₇Ag₂₃氢渗透率的5.5和6.9倍,与商用钯合金相比均展现出较高的渗透率。

关键词: 氢分离; V基合金膜; V₈₅Ti₁₀Y₅; V₈₅Ti₁₀Cu₅

中图分类号: TG146.4⁺13

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)09-3338-07

氢是一种重要的工业气体,随着科技的进步,一些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。在一些电子工业中,高纯氢有着极大需求量,如半导体集成电路生产中需要超高纯氢阻止微量杂质的掺入,避免半导体的表面改性;二极管、多晶硅、光导纤维等制造过程均需要大量高纯氢气。此外,氢还在石油化工、浮法玻璃生产、食品加工、航空航天、燃料电池等领域发挥着重要作用。目前,无论工业上主流的氢气制备方法如化石能源制氢^[1]、煤气化制氢^[2]、天然气制氢^[3],还是可再生电解水制氢^[1]均只能得到含氢混合物,无法达到高端工业生产中所要求的氢纯度,需要分离纯化。金属膜氢分离法是高纯度氢获取的一个有效方式,其操作简单、生产成本低、氢纯化程度高,可有效地提取高纯氢。

国内外对Pd合金膜的研究最早且是目前已商业化使用的氢分离膜,Pd-Ag合金化大大提高了膜的抗氢脆性,解决了纯Pd发生氢脆的问题^[4]。目前,商业应用的Pd合

金膜厚度约几十微米,由于Pd金属昂贵的价格,其难以大规模应用。虽然已尽可能将Pd膜厚度减小以提高氢通量,但Pd合金膜氢通量低的本质原因还是其渗透率低。V合金具有比Pd合金膜更高的氢渗透率及较低的成本^[5-6],在氢分离合金膜纯化领域有潜在的应用前景。国内外学者对V基合金膜做了大量研究,通过V中Ni、Al、Mo、W、Cr、Fe、Co等元素的固溶来降低膜中氢溶解度^[7-10],进而提高了膜的抗氢脆性能,但是相比于Pd-Ag还是有一定的差距。V中Ti的固溶提高了合金中氢浓度而不利于合金膜抗氢脆性能的提高,但却能提高V基合金膜渗透率^[11]。基于Ti对V基合金膜渗透率的贡献,在V₉₀Ti₁₀的基础上,用Y和Cu取代部分V设计出V₈₅Ti₁₀Y₅和V₈₅Ti₁₀Cu₅合金,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基合金膜材料。

1 实验

采用纯金属V、Ti、Y、Cu(纯度大于99.95%)作

收稿日期: 2022-12-24

基金项目: 国家自然科学基金(51875002); 省部共建高品质特殊钢冶金与制备国家重点实验室; 上海市钢铁冶金新技术开发应用重点实验室开放课题(SKCLASS 2022-13); 上海市科学技术委员会课题(19DZ2270200); 先进金属材料绿色制备与表面技术教育部重点实验室开放课题(GFST2022KF08)

作者简介: 杨波,男,1997年生,硕士,安徽工业大学材料科学与工程学院,安徽 马鞍山 243032, E-mail: 3367401698@qq.com

为原材料,以纯金属的原子分数(at%)配制质量约35 g的 $V_{85}Ti_{10}Y_5$ 和 $V_{85}Ti_{10}Cu_5$ 合金。将配制后的合金原料在高真空非自耗电弧熔炼炉中反复熔炼6次以上得到成分均匀的合金铸锭。随后使用线切割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性能测试分析。

对圆片表面进行研磨和抛光,此后采用 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪(XRD)进行物相分析。X 射线为 Cu K α 射线,步长 0.02° ,扫描速度 $5^\circ/\text{min}$, $2\theta=20^\circ\sim 100^\circ$ 。使用配有 X 射线能谱(EDS)仪的 JSM-6510LV 型扫描电子显微镜(SEM)观察样品的组织形貌,扫描模式使用 BSE 模式,加速电压 20 kV。此外,采用配有 X 射线(EDS)能谱仪的场发射透射电子显微镜(JEM-2100)对铸态 V 基合金中的第二相进行形貌、选区电子衍射及高分辨分析。

将两面经研磨、抛光过厚度约为 0.6 mm 的圆片置于高真空磁控溅射设备中,在正反两面镀上约 150 nm 厚的 Pd 层,防止铸态 V 基合金膜氧化并催化氢分子解离、氢原子重组^[12-14],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 0.2 MPa 的氢气压力对膜片进行活化处理,活化后对管路上端设定 0.15~0.6 MPa 的氢气压力,下端压力为 0.1 MPa 的大气压,待压力和流量稳定时通过质量流量计记录氢气流量。以上是氢渗透试验过程,抗氢脆实验过程与上述类似。在膜片活化处理之后,将氢气压力设定至 0.6 MPa,从 673 K 以 $2^\circ/\text{min}$ 的冷却速率开始降温,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 合金粉末进行压力-浓度-温度(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 铸态合金 XRD 分析

图 1 为铸态 $V_{85}Ti_{10}Cu_5$ 、 $V_{85}Ti_{10}Y_5$ 和对照铸态合金 $V_{90}Ti_{10}$ 的 XRD 图谱。根据图 1 可知,铸态 $V_{90}Ti_{10}$ 检测为单相 V 基固溶体合金,且由于固溶于 V 中 Ti 原子尺寸(0.14615 nm)^[15]大于 V(0.1316 nm)^[15],致使 V 衍射峰向低角度偏移。铸态 $V_{85}Ti_{10}Y_5$ 检测为双相(V 基固溶体相和 Y_2O_3 相)合金,结合 V-Y 二元相图,Y 无法固溶于 V,V 衍射峰的偏移也归因于 Ti 原子在 V 中的固溶。此外,铸态 $V_{85}Ti_{10}Cu_5$ 未检测出第二相,其 V 衍射峰低角度偏移量小于 $V_{90}Ti_{10}$ 、 $V_{85}Ti_{10}Y_5$,可能因为 Ti 在 V 中的固溶量减少或 Cu 原子(原子尺寸 0.1278 nm)在 V

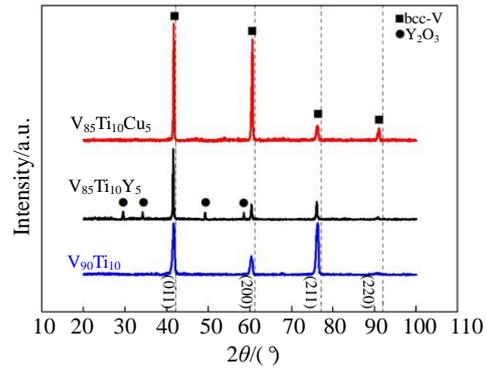


图 1 $V_{85}Ti_{10}Cu_5$ 、 $V_{85}Ti_{10}Y_5$ 和 $V_{90}Ti_{10}$ 的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of $V_{85}Ti_{10}Cu_5$, $V_{85}Ti_{10}Y_5$ and $V_{90}Ti_{10}$ alloys

中固溶而抵消了 Ti 原子固溶产生的晶格膨胀效应。总之,铸态 $V_{90}Ti_{10}$ 、 $V_{85}Ti_{10}Y_5$ 、 $V_{85}Ti_{10}Cu_5$ 中 V 基固溶体相晶格常数都由于 Ti 的固溶而或多或少大于纯 V。

2.2 组织分析

图 2 为铸态 $V_{85}Ti_{10}Y_5$ 合金的 SEM 照片、EDS 元素面扫描和第二相颗粒的 TEM 照片及 SAED 花样。从图 2a 可以看出,第二相(白色)颗粒均匀分布于 V 基固溶体相中,直径介于 1~15 μm 之间。由于 V、Ti、Y 原子间的尺寸效应,第二相颗粒含极少量 V、Ti 并富集大量 Y,固溶 Ti 的 V 基体难以固溶 Y,如图 2b 所示。值得注意的是,Y 和 Ti 常作为脱氧剂,但 O 与 Y 的电负性差值(2.22)大于 O 与 Ti 的电负性差值(1.93)使 Y 对 O 的亲合力更强^[16-18],在样品的制备过程中 Y 易与 O 首先发生反应。一方面,在熔炼时真空室内极少量的氧和原材料 V 中氧会优先与 Y 结合形成 Y_2O_3 ;另一方面,在抛光后膜表面接触空气易与 Y 反应而形成 Y_2O_3 ,这就导致 XRD 结果显示有 Y_2O_3 的存在。考虑到原材料的纯度、电弧熔炼炉的真空度及 Y 的添加量, $V_{85}Ti_{10}Y_5$ 合金中 Y 含量应远高于 O 含量,只有少量 Y 与 O 反应生成 Y_2O_3 。所以, $V_{85}Ti_{10}Y_5$ 合金内部第二相以多数的 Y 颗粒和极少量的 Y_2O_3 形式分布于 V 基体晶粒和晶界上。为了进一步确定 $V_{85}Ti_{10}Y_5$ 合金中存在 Y 第二相颗粒,借助 TEM 对富 Y 的第二相粒子进行 SAED 花样分析,确定了第二相 Y 颗粒的存在,Y 颗粒的形貌像及对应的衍射花样标定见图 2c 和 2d。

通过观察图 3a 中 $V_{85}Ti_{10}Cu_5$ 的 SEM 照片,发现连续的第二相(白色)沿晶界析出,且晶内也析出了大量弥散分布的第二相(白色)。图 3b 的 EDS 元素面扫描显示沿晶界析出的第二相主要含 Ti 和 Cu 元素,结合相图可推测其为 Cu-Ti 金属间化合物。图 3c 是对图 3a 中晶界(region 1)和晶内(region 2)的析出相点 EDS 能谱,结果表明 Cu 与 Ti 成分比接近 2:1,说明这些析出相主

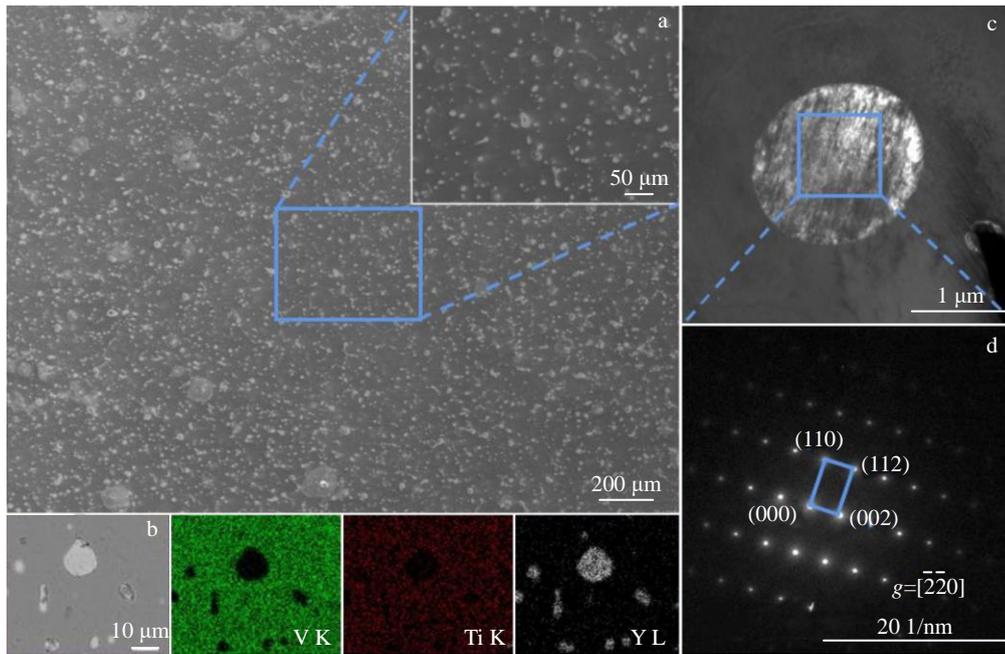


图 2 铸态 $V_{85}Ti_{10}Y_5$ 合金的 SEM 照片、EDS 元素面扫描和第二相颗粒的 TEM 照片及其 SAED 花样

Fig.2 SEM image (a), EDS element mappings of V, Ti and Y (b), TEM image (c) and SAED pattern (d) of second phase particle of the as-cast $V_{85}Ti_{10}Y_5$ alloy

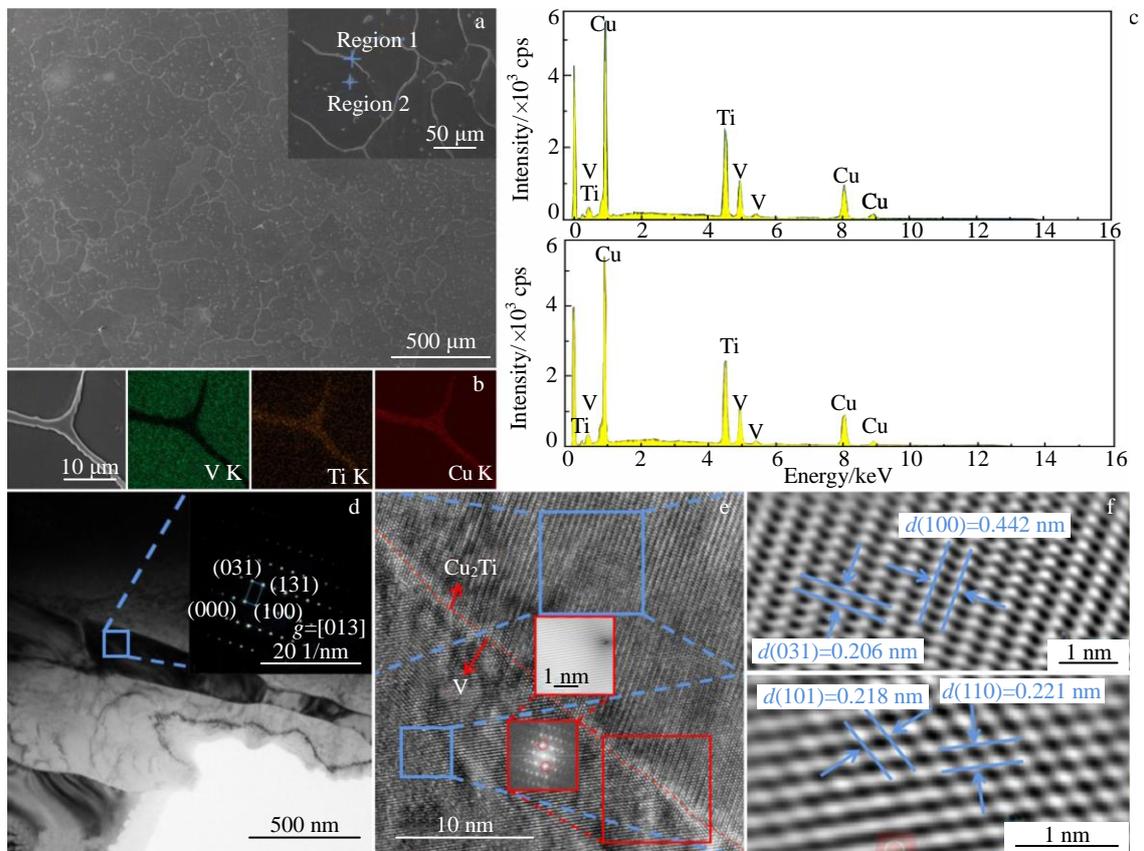


图 3 铸态 $V_{85}Ti_{10}Cu_5$ 的 SEM 照片、EDS 元素面扫描、图 3a 中区域 1 和区域 2 的 EDS 能谱及 TEM 和 HRTEM 照片

Fig.3 SEM image (a), EDS element mapping (b), EDS spectra of region 1 and region 2 in Fig.3a (c); TEM and HRTEM images (d-f) of as-cast $V_{85}Ti_{10}Cu_5$

要为 Cu₂Ti 金属间化合物。由于 Cu₂Ti 中透氢元素较少, 其氢溶解扩散能力较差, 在 V₈₅Ti₁₀Cu₅ 中可作为支撑相以增强合金膜的抗氢脆性能。通过 TEM 对第二相进行进一步分析, 确定了 Cu₂Ti 金属间化合物的存在, 其衍射花样及标定见图 3d。从图 3e 中的高分辨图像的相界(红色虚线)的两边分别为 Cu₂Ti 相和 V 基固溶体相, 两相对应的晶面、晶面间距的标定见图 3f。对高分辨下部分相界(红色方框)进行快速傅里叶变换(FFT), 发现得到的衍射花样中两相亮斑有重合部分(图 3e 红色方框内虚线圆圈内), 说明两相在相界面存在共格关系, 对重合亮斑进一步进行反向快速傅里叶变换, 得到对应的晶格条纹(见图 3e 中间图中红色方框), 与高分辨相界面处对应的位置中未发现位错的存在, 进一步证实了两相在相界面具有很好的共格关系。共格的存在, 弹性畸变小, 导致产生的应力较小, 可能有助于合金膜抗氢脆性能的提高。

2.3 氢溶解性能

图 4 为铸态 V₈₅Ti₁₀Y₅、V₈₅Ti₁₀Cu₅ 和对照合金 V₉₀Ti₁₀ 在 673 和 573 K 时的 Pa^{0.5}-H/M 的 PCT 曲线, 图中横坐标为氢与合金元素的摩尔比 H/M, 纵坐标为 Pa^{0.5}。从图 4 中可以看出, 随着平衡压力的增加, 吸氢量逐渐增加。在同一压力下, 横坐标 H/M 值越大, 合金膜中氢浓度越高, 吸氢量越大。此外, 由于氢的溶解为放热反应, 致使温度降低时, 3 种合金的氢溶解能力增加(图 4)。加

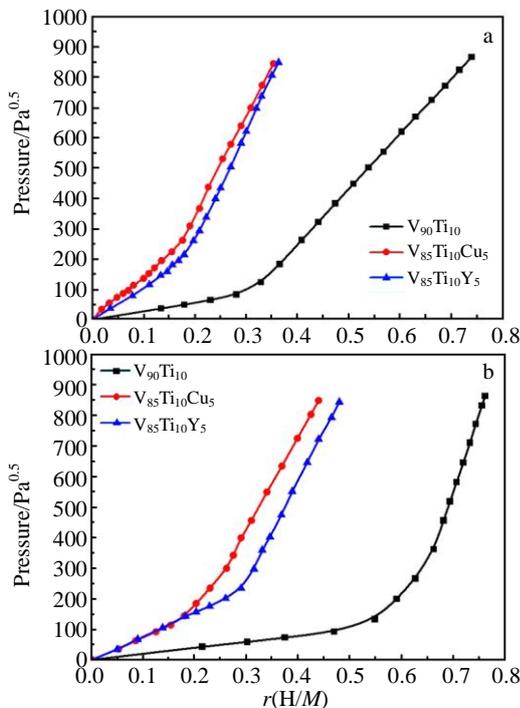


图 4 V₈₅Ti₁₀Y₅、V₈₅Ti₁₀Cu₅ 及 V₉₀Ti₁₀ 的 PCT 曲线

Fig.4 PCT curves of V₈₅Ti₁₀Y₅, V₈₅Ti₁₀Cu₅ and V₉₀Ti₁₀ at 673 K (a) and 573 K (b)

入第 3 组元 Y 和 Cu 后, 合金的氢溶解度降低较为明显。相比于 V, Cu 对氢的亲合力弱, Cu 加入 V₈₅Ti₁₀Cu₅ 后, 一部分 Cu 溶于 V 基固溶体中, 表现出斥氢作用, 使氢溶解降低; 一部分 Cu 与 Ti 形成化合物, 导致 V 基固溶体中 Ti 含量减少, Ti 作为吸氢元素, H 在 V-Ti 中的溶解能低于 H 在纯 V 中的溶解能, 固溶体中 Ti 含量减少, 致使氢浓度降低^[11,19-20]。与 V 比较, Ti、Y 对氢的亲合力更强, 均为吸氢元素, 可以提高 V 基合金膜中氢浓度, 但 V₈₅Ti₁₀Y₅ 合金中氢浓度却低于 V₉₀Ti₁₀ 合金中氢浓度(图 4), 再结合图 1 中 V₈₅Ti₁₀Y₅ 合金 XRD 结果可知, 其更低的氢浓度可能归因于 Y₂O₃ 的存在, Y₂O₃ 可能包裹在 Y 颗粒的外面, 形成壳层结构而导致 V₈₅Ti₁₀Y₅ 合金中氢浓度低于 V₉₀Ti₁₀ 合金中氢浓度。

在 673 K、0.6 MPa 的压力下, V₉₀Ti₁₀、V₈₅Ti₁₀Y₅、V₈₅Ti₁₀Cu₅ 的吸氢量(H/M)值分别为: 0.691、0.341、0.331。573 K、0.6 MPa 的压力下, V₉₀Ti₁₀、V₈₅Ti₁₀Y₅、V₈₅Ti₁₀Cu₅ 的吸氢量(H/M)分别为: 0.745、0.457、0.415。

2.4 氢渗透性能

一般来说, 可用 Fick's 定律和 Sieverts 定律来表示氢通量^[21-22]:

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

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, J 为氢通量。

JL 值受膜上端氢压力、氢扩散和氢溶解影响, 而氢的扩散和溶解又深受温度的影响。氢渗透过程中, P_d 是恒定值, 为 0.1 MPa。图 5 为 V₈₅Ti₁₀Y₅ 和 V₈₅Ti₁₀Cu₅ 合金膜在 573 和 673 K 时 JL 与 P_u 之间的关系。这 2 种合金的 JL 值均受温度影响较大, 从 673 K 降至 573 K, V₈₅Ti₁₀Cu₅ 的 JL 值降低了 46%, V₈₅Ti₁₀Y₅ 降低了 40%。温度的降低有利于增加吸氢量, 却会使扩散速率降低, 且对扩散的影响更显著, 进而导致 JL 值降低。当温度一定

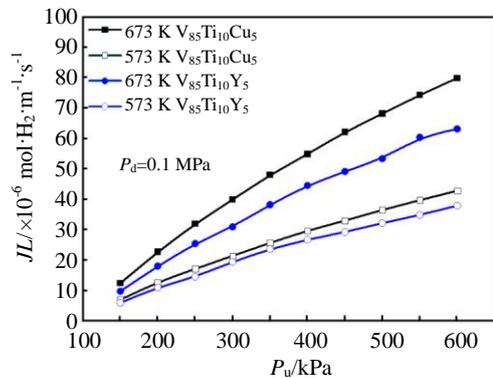


图 5 V₈₅Ti₁₀Y₅ 和 V₈₅Ti₁₀Cu₅ 的稳态氢通量

Fig.5 Steady state hydrogen flux of V₈₅Ti₁₀Y₅ and V₈₅Ti₁₀Cu₅

时, $V_{85}Ti_{10}Y_5$ 和 $V_{85}Ti_{10}Cu_5$ 合金膜的 JL 值随供氢端压力 P_u 的增大而增大, 此过程中, JL 的增加量逐渐减缓, 氢渗透过程趋于平衡, 在图中显示为一条斜率逐渐减小的平滑曲线。值得注意的是, 图 5 中 $V_{90}Ti_{10}$ 合金的氢通量数据因氢脆开裂无法获得。

由于 Ti 与 Cu 反应生成金属间化合物, 导致 $V_{85}Ti_{10}Cu_5$ 合金膜中作为主要氢渗透通道的 V 基固溶体相中固溶的 Ti 含量远低于 $V_{85}Ti_{10}Y_5$ 合金膜。Dolan 等人^[11]的研究表明: V 中吸氢元素 Ti 的固溶虽然可以提高 V 基合金膜中吸氢量, 却不利于氢扩散, 与图 4 和图 6 中的研究结果一致, 导致氢渗透率的降低。并且, 其它条件(包括温度)一定时, 纯钛合金的氢渗透率始终小于纯钒合金的氢渗透率^[23], 这也进一步说明了 V 中 Ti 的固溶会使 V 基合金膜氢渗透率降低。因此, 当温度和压力一定时, 由于 $V_{85}Ti_{10}Cu_5$ 合金膜中 V 基固溶体相中 Ti 含量远低于 $V_{85}Ti_{10}Y_5$ 合金膜的这部分原因而导致前者的 JL 值大于后者的 JL 值, 见图 5。

在 P_u 为 0.6 MPa 时, $V_{85}Ti_{10}Y_5$ 和 $V_{85}Ti_{10}Cu_5$ 在 673 K 时的 JL 值分别为 63.2×10^{-6} 和 $79.9 \times 10^{-6} \text{ mol H}_2 \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$; 在 573 K 时的 JL 值分别为 37.9×10^{-6} 和 $42.8 \times 10^{-6} \text{ mol H}_2 \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。根据式 (1) 可计算出 $V_{85}Ti_{10}Y_5$ 和 $V_{85}Ti_{10}Cu_5$ 合金在 673 K 时的氢渗透率分别为 0.139、0.174 ($\Phi \times 10^{-6} \text{ mol H}_2 \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{0.5}$), 在 573 K 时的氢渗透率分别为 0.082、0.093 ($\Phi \times 10^{-6} \text{ mol H}_2 \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{0.5}$)。与 $Pd_{77}Ag_{23}$ ^[24]相比, $V_{85}Ti_{10}Y_5$ 在 673 K 的氢渗透率是其 5.5 倍, $V_{85}Ti_{10}Cu_5$ 在 673 K 的氢渗透率是其 6.9 倍。在相同情况下, 这 2 种合金膜的氢渗透率高于目前已报道的几乎所有 V 基分离合金膜, 如此高的氢渗透率可部分归因于大量弥散分布第二相的存在, 这避免了非氢渗透通道的连续相对氢渗透的阻碍作用, 具有很大的研究价值。

2.5 氢扩散性能

根据式 (1) 可得:

$$D = \frac{JL}{\Delta c} \quad (2)$$

式中, Δc 为氢浓度梯度, 可根据 PCT 吸氢试验结果计算出浓度差, 再结合氢渗透实验即可求出氢扩散系数 D 。

图 6 为铸态 $V_{85}Ti_{10}Y_5$ 和 $V_{85}Ti_{10}Cu_5$ 合金膜在 673 和 573 K 透氢时氢扩散系数。图中横坐标为合金膜上下两端 H/M 的平均值, 可看作透氢时合金膜内的平均氢浓度, 其值越大, 氢溶解越多。图中各点代表压力在 0.1~0.6 MPa 时 H/M 对氢扩散系数的影响, 对于同一温度的同一成分合金, $(r_u+r_d)/2$ 的跨度越长, 说明合金膜在压力区间的吸氢量增加越多。观察图中曲线, 发现 2 种合金的氢扩散系数随吸氢量的增加而略有增加, 这是因为高浓度梯度影响了氢在晶格中的跳跃。当压力较低

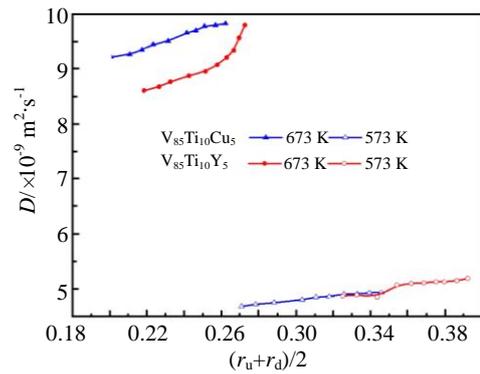


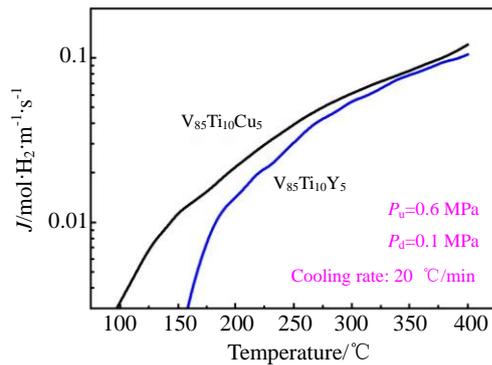
图 6 $V_{85}Ti_{10}Y_5$ 和 $V_{85}Ti_{10}Cu_5$ 在 673 和 573 K 时氢扩散系数
Fig.6 Hydrogen diffusivity of $V_{85}Ti_{10}Y_5$ and $V_{85}Ti_{10}Cu_5$ alloys at 673 and 573 K

时, 氢优先在合金内部低能间隙中溶解, 此时合金内部存在大量低能间隙, 氢可在低能间隙中稳定溶解扩散, 扩散不受浓度影响; 当压力增加后, 合金内的低能间隙逐渐被氢原子占满, 氢进一步占据高能间隙, 此时氢浓度较高, 膜上端的高能间隙趋向于饱和但膜下端仍有充足的低能间隙供跳跃, 因此受浓度梯度的影响氢原子加速向膜下端扩散, 表现为扩散系数增大^[25]。对比 673 和 573 K 温度下 2 种合金的扩散系数发现, $V_{85}Ti_{10}Y_5$ 和 $V_{85}Ti_{10}Cu_5$ 合金膜的氢扩散系数随着温度的降低而相应的减小。这是因为氢原子需要达到一定的扩散激活能才能在合金中扩散, 对于同一种合金来说, 扩散激活能为定值, 当温度降低时, 氢原子所具有的能量降低, 氢原子不易达到在间隙扩散所需的激活能, 因此表现为扩散系数减小。

2.6 抗氢脆性能

采用恒压缓冷法测试铸态 $V_{85}Ti_{10}Y_5$ 和 $V_{85}Ti_{10}Cu_5$ 合金膜的抗氢脆性能, 即在膜的上端保持 0.6 MPa 的氢气压, 膜的下端为 0.1 MPa, 合金膜降温速率控制在 $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 从 673 K 冷却至室温。图 7 为 $V_{85}Ti_{10}Y_5$ 和 $V_{85}Ti_{10}Cu_5$ 合金膜的缓冷曲线, 其纵坐标为氢通量 J , 横坐标为温度。缓冷试验中合金膜发生氢脆会迅速使膜破裂, 从而表现出尾端流量陡增, 合金膜发生破裂的温度越低说明其抗氢脆性能越好。图 7 中 $V_{85}Ti_{10}Y_5$ 、 $V_{85}Ti_{10}Cu_5$ 合金膜初始温度时的氢通量分别为 0.1053、0.1209 $\text{mol H}_2 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 。温度降低, 合金膜的氢通量降低, 当 $V_{85}Ti_{10}Cu_5$ 和 $V_{85}Ti_{10}Y_5$ 分别冷至约 98 和 160 $^\circ\text{C}$ 时, 尾端几乎检测不到流量, 膜未破裂, 继续冷却至室温, 流量仍未陡增, 说明 $V_{85}Ti_{10}Cu_5$ 和 $V_{85}Ti_{10}Y_5$ 合金膜的抗氢脆性能良好。

V 基分离合金膜的抗氢脆性能与氢浓度有着密切关系, 降低合金膜中氢浓度有利于提高合金膜的抗氢脆性能。 $V_{85}Ti_{10}Cu_5$ 合金膜具有良好的抗氢脆性能可归因

图7 $V_{85}Ti_{10}Y_5$ 和 $V_{85}Ti_{10}Cu_5$ 的缓冷曲线Fig.7 Cooling curves of $V_{85}Ti_{10}Y_5$ and $V_{85}Ti_{10}Cu_5$ alloys

于 Ti 与 Cu 反应生成金属间化合物, 这降低了 V 基固溶体相中吸氢元素 Ti 的含量, 使合金膜中氢浓度降低, 且 V 中微量斥氢元素 Cu 的固溶又进一步降低了合金膜中氢浓度, 使氢固溶产生的内应力降低, 从而提高了合金膜的抗氢脆性能。相对于 V 而言, Ti、Y 对氢的亲合力更强, 均为吸氢元素, 可提高 V 基合金膜中氢浓度, 但 $V_{85}Ti_{10}Y_5$ 合金中氢浓度却低于 $V_{90}Ti_{10}$ 合金中氢浓度 (图 4), 再结合图 1 中 $V_{85}Ti_{10}Y_5$ 合金 XRD 结果可知, 其更低的氢浓度可能归因于 Y_2O_3 的存在, Y_2O_3 可能包裹在 Y 颗粒的外面, 形成壳层结构而导致 $V_{85}Ti_{10}Y_5$ 合金中氢浓度低于 $V_{90}Ti_{10}$ 合金中氢浓度, 降低了内应力, 从而使其具有良好的抗氢脆性能。

3 结论

1) 在合金化 5at%Y 和 5at%Cu 后, $V_{85}Ti_{10}Cu_5$ 在晶界和晶内有少量 Cu_2Ti 金属间化合物, $V_{85}Ti_{10}Y_5$ 中可能存在包裹 Y 颗粒的 Y_2O_3 的壳层结构均匀分布于晶粒及晶界。结合 Y_2O_3 的生成、Cu 元素本身的斥氢作用, $V_{85}Ti_{10}Y_5$ 和 $V_{85}Ti_{10}Cu_5$ 合金膜的氢溶解度降低, 有利于提高合金膜在氢渗透时的稳定性。 $V_{85}Ti_{10}Y_5$ 和 $V_{85}Ti_{10}Cu_5$ 合金膜的氢溶解随着温度的降低而增加, 与氢溶解相反, 氢扩散系数随着温度的降低而明显降低, 溶解和扩散都随着压力的增加而增加, 氢扩散系数因受氢浓度梯度的影响而略微增加。

2) 温度相同时, 随着合金膜上端压力的增加, $V_{85}Ti_{10}Y_5$ 和 $V_{85}Ti_{10}Cu_5$ 合金膜的氢通量增加。当压力增加到一定值时, 合金膜的氢渗透率基本保持不变。随着温度的降低, 合金膜的氢通量及氢渗透率随之降低。最终计算出 $V_{85}Ti_{10}Y_5$ 和 $V_{85}Ti_{10}Cu_5$ 合金在 673 K 时的氢渗透率 Φ 分别为 0.139×10^{-6} 、 $0.174 \times 10^{-6} \text{ mol H}_2 \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{0.5}$, 在 573 K 时的氢渗透率分别为 0.082×10^{-6} 、 $0.093 \times 10^{-6} \text{ mol H}_2 \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{0.5}$, 远高于 623 K 下的 $Pd_{77}Ag_{23}$ 合金膜的氢渗透率。

3) $V_{85}Ti_{10}Y_5$ 和 $V_{85}Ti_{10}Cu_5$ 合金膜的抗氢脆性能相比 $V_{90}Ti_{10}$ 均得到显著改善, 在 0.5 MPa 压差的缓冷条件下均未发生开裂现象, 表现出良好的抗氢脆性能。

参考文献 References

- [1] He Zexing(何泽兴), Shi Chengxiang(史成香), Chen Zhichao(陈志超) et al. *Chemical Industry and Engineering Progress*(化工进展)[J], 2021, 40(9): 12
- [2] Chen Bin(陈彬), Xie Heping(谢和平), Liu Tao(刘涛) et al. *Advanced Engineering Sciences*(工程科学与技术)[J], 2022, 54(1): 11
- [3] Wang Yiran(王奕然), Zeng Lingzhi(曾令志), Lou Shujie(娄舒洁) et al. *Petrochemical Technology & Application*(石化技术与应用)[J], 2019, 37(5): 6
- [4] Cheng Y S, Pea M A, Fierro J L et al. *Journal of Membrane Science*[J], 2002, 204(1): 329
- [5] Cardoso S P, Azenha I S, Lin Z et al. *Separation & Purification Reviews*[J], 2018, 47(3): 229
- [6] Dolan M D. *Journal of Membrane Science*[J], 2010, 362(1-2): 12
- [7] Dolan M D, Kellam M E, McLennan K G et al. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2013, 38(23): 9794
- [8] Yukawa H, Nambu T, Matsumoto Y. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2011, 509: S881
- [9] Suzuki A, Yukawa H, Ijiri S et al. *Materials Transactions*[J], 2015, 56(10): 1688
- [10] Dolan M D, Song G, Liang D et al. *Journal of Membrane Science*[J], 2011, 373(1-2): 14
- [11] Dolan M D, McLennan K G, Song G et al. *Journal of Membrane Science*[J], 2013, 446: 405
- [12] Liu W, Yan E, Wang H et al. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2021, 46(29): 156 09
- [13] 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
- [14] Liu D M, Li X, Geng H et al. *Journal of Membrane Science*[J], 2018, 553: 171
- [15] Senkov O N, Miracle D B. *Materials Research Bulletin*[J], 2001, 36(12): 2183
- [16] Amano M, Komaki M, Nishimura C. *Journal of the Less Common Metals*[J], 1991, 172: 727
- [17] 古牧政雄, 西村睦, 天野宗幸. *The Journal of the Japan Institute of Metals and Materials*(日本金属学会誌)[J], 1992, 56(6): 729
- [18] Zhang Lianmeng(张联盟), Huang Xuehui(黄学辉), Song Xiaolan(宋晓岚). *Fundamentals of Materials Science*(材料科学基础)[M]. Wuhan: Wuhan University of Technology Press,

- 2008: 22
- [19] Dolan M D, Song G, Liang D *et al.* *Journal of Membrane Science*[J], 2011, 373(1-2): 14
- [20] Dolan M D, Song G, McLennan K G *et al.* *Journal of Membrane Science*[J], 2012, 415: 320
- [21] Yukawa H, Zhang G X, Watanabe N *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 476: 102
- [22] Dolan M D. *Journal of Membrane Science*[J], 2010, 362(1-2): 12
- [23] Cardoso S P, Azenha I S, Lin Z *et al.* *Separation & Purification Reviews*[J], 2018, 47(3): 229
- [24] 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
- [25] Dolan M D, McLennan K G, Way J D *et al.* *The Journal of Physical Chemistry*[J], 2011, 116(1): 1512

Microstructure and Hydrogen Separation Properties of $V_{85}Ti_{10}Y_5$ and $V_{85}Ti_{10}Cu_5$ Alloys

Yang Bo¹, Meng Ye¹, Tang Bolin¹, Chen Xiu¹, Shi Xiaobin¹, Lu Yu², Gao Heng³, Ren Wei³, Song Guangsheng¹

(1. 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 243032, China)

(2. School of Mathematics and Physics, Anhui University of Technology, Maanshan 243032, China)

(3. Physics Department, College of Sciences, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: Hydrogen separation alloys $V_{85}Ti_{10}Y_5$ and $V_{85}Ti_{10}Cu_5$ were prepared by high vacuum non-consumable arc melting furnace. The effects of the addition of Y and Cu elements on the hydrogen permeability, hydrogen solubility and hydrogen brittleness resistance of the alloy were investigated by SEM, TEM, XRD, hydrogen permeability test, PCT hydrogen absorption test and constant pressure slow cooling test. The results show that the as-cast $V_{85}Ti_{10}Y_5$ and $V_{85}Ti_{10}Cu_5$ alloys are both composed of V-matrix and the second phase, but the second phase of the former is dispersively distributed Y-rich particles, while the latter is a Cu-Ti intermetallic compound precipitated in the grain and distributed continuously along the grain boundary. The formation of Y_2O_3 in $V_{85}Ti_{10}Y_5$ alloy and the hydrogen-repulsive action of some solid solution Cu in $V_{85}Ti_{10}Cu_5$ alloy and the formation of Cu_2Ti reduce the solid solution amount of Ti in V, and then reduce the concentration of hydrogen in the alloy, reduce the internal stress generated by hydrogen solution, and thus improve the anti-hydrogen brittleness. The $V_{85}Ti_{10}Y_5$ and $V_{85}Ti_{10}Cu_5$ alloys show excellent anti-hydrogen embrittlement properties without hydrogen embrittlement during slow cooling. Moreover, the hydrogen permeability at 673 K is 0.139×10^{-6} and 0.174×10^{-6} mol H_2 $m^{-1} s^{-1} Pa^{0.5}$, which is 5.5 and 6.9 times of that of $Pd_{77}Ag_{23}$, respectively. Compared with commercial palladium alloys, they all show higher permeability.

Key words: hydrogen separation; V-based alloy membrane; $V_{85}Ti_{10}Y_5$; $V_{85}Ti_{10}Cu_5$

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 243032, P. R. China, E-mail: song_ahut@163.com