



Nb_{55-x}V_xTi₂₅Co₂₀ 合金的 显微组织和氢传输性能

陈运灿¹, 闫二虎^{1,2}, 王金华¹, 狄翀博¹, 黄浩然^{1,3}, 徐芬¹, 孙立贤¹

1. 桂林电子科技大学 广西信息材料重点实验室, 桂林 541004;
2. 中南大学 粉末冶金研究院, 长沙 410083;
3. 哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

摘要: 采用 SEM 和 XRD 等分析了 Nb_{55-x}V_xTi₂₅Co₂₀ 氢分离合金(x=0, ..., 25, %, 摩尔分数)显微结构特征, 研究其随 V 含量的变化规律; 利用氢渗透性能测试仪和 Devanathan-Stachurski 型电解池测量上述合金的氢渗透和氢扩散性能, 阐明合金成分、组织和性能参数之间的关系。结果表明: 随 V 含量的逐渐增加, 初生 Nb 相体积分数增加; 相反地, 两相共晶减少, 当 x>10(摩尔分数)时, 由于大量(Nb,V,Ti)₂Co 相和微量 V₃Co 相的析出, 合金中由两相转变为四相组织; 伴随上述过程, 合金渗氢性能和抗氢脆性能先增加而后急剧降低, 当 x=10 时, Nb₄₅V₁₀Ti₂₅Co₂₀ 在 673 K 具有最大的渗氢性能, 即 $3.76 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}^{1/2})$, 是相同实验条件下 Pd 膜的 2.4 倍。另外, 氢扩散系数随着 x 值的增加而增加, 相反地, 氢溶解度随之降低, 由此证实前者是导致该系列合金氢渗透性能变化的主要原因。

关键词: Nb_{55-x}V_xTi₂₅Co₂₀ 氢分离合金; 显微组织; 氢渗透性能

文章编号: 1004-0609(2021)-05-1299-11

中图分类号: TG139

文献标志码: A

引文格式: 陈运灿, 闫二虎, 王金华, 等. Nb_{55-x}V_xTi₂₅Co₂₀ 合金的显微组织和氢传输性能[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(5): 1299-1309. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-39607

CHEN Yun-can, YAN Er-hu, WANG Jin-hua, et al. Microstructure and hydrogen transport properties of Nb_{55-x}V_xTi₂₅Co₂₀ alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(5): 1299-1309. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-39607

氢能具有诸多优点, 如清洁、无毒和零污染等, 正在受到世界各国的重点关注。传统制氢技术(如化石能源制氢)获取的成品氢中均含有不同程度的杂质气体, 如 CO、N₂、CO₂ 和 H₂S 等, 因此, 如何将杂质气体过滤进而将 H₂ 分离出来是制取纯氢的一个重要环节。虽然钯及其合金(如 Pd-Ag/Cu/Au)已被成功研发, 但钯资源稀缺且价格昂贵, 亟待开发低成本、高渗氢性能的新型氢分离金属膜材料^[1-3]。

针对上述问题, 全球各国学者将目标瞄准了价格低廉且氢渗透性能更高的 5B 族金属(Nb、V 和 Ta 等)并进行了大量研究工作, 并发现上述金属及

其单相合金在渗氢过程中引发的氢脆问题十分严重^[4-6]。因此, 围绕 5B 族金属开发同时具有良好抗氢脆性能和较高渗氢性能的新型膜材料仍是当今氢能源领域极具挑战的研究方向之一。2004 年, HASHI 等^[7]首次报道了 Nb-Ti-Ni 合金具有较高的渗氢性能和抗氢脆性能, 合金由 Nb 相和 TiNi 两相构成, 前者承担氢的渗透, 后者起抗氢脆作用。另外, Ti 和 Ni 的添加降低了合金的氢溶解度, 并大幅度提升了合金的抗氢脆性能, 由此, HASHI 等^[7-8]提出了“多相构成, 功能分担”的渗氢膜设计理念。随后, 具有类似结果的合金系, 如

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51761009, 51701048); 广西自然科学基金资助项目(2020GXNSFAA159163); 桂林电子科技大学研究生教育创新计划资助项目(2019YCX109); 广西信息材料重点实验室基金资助项目(191021-Z)

收稿日期: 2020-05-09; **修订日期:** 2021-05-10

通信作者: 闫二虎, 研究员; 电话: 0773-2216607; E-mail: yeh@guet.edu.cn

Nb-Ti-Co^[8]、Nb-Ti-Fe^[9]和 Nb-Hf-Co^[10]等,陆续被开发。在众多合金体系中,Nb-Ti-Co 合金^[8, 11-14],尤其是 Nb-TiCo 准二元相图附近的成分,具有相对较好的渗氢性能和抗氢脆性能。针对该合金系,本文作者前期也开展了大量的研究工作^[15-17],发现,在富 Nb 角相图位置存在一个“渗氢成分”窗口。其中,Nb₅₅Ti₂₅Co₂₀ 合金在 673 K 下保持良好抗氢脆性能的同时,还具有较高的渗氢性能,3.58×10⁻⁸ mol/(m·s·Pa^{1/2}),约为 Pd 膜的 2.3 倍。尽管如此,该合金膜距离美国能源部^[18]提出的标准(特定温度和压力(250~500 °C, 100 kPa)下渗氢流量为 150 mL/(cm²·min),且持久性大于 5 年)相差较远,开发新型渗氢合金膜迫在眉睫。如何在提升合金膜渗氢性能的同时,保持其优异的抗氢脆性能是当前渗氢膜领域面临的主要问题,亟待研究。

基于此,本文开展了 Nb_{55-x}V_xTi₂₅Co₂₀(x=0, …, 25, %)合金的显微组织和氢传输性能研究,重点探讨了 V 的添加对上述合金显微组织、渗氢性能、氢溶解和氢扩散行为的影响规律,旨在开发综合性能优异的新型渗氢合金。选择 V 作为添加元素的原因

主要有两个:首先,相比于纯 Nb,纯 V 的氢溶解度更小(较低的氢浓度可减缓或避免合金的氢脆问题),并且其发生氢化物的转发平台温度更低^[19],V 替代 Nb 有望进一步增强合金膜的抗氢脆性能;其次,V 和 Nb 同属于 5B 族元素,具有相类似的物理化学性质,少量 V 的添加极有可能维持合金原有的“双相”组织类型。总而言之,本文工作在原有工作^[15-17]基础上,将 V 添加到 Nb-Ti-Co 合金中,构建了新型 Nb-V-Ti-Co 四元渗氢合金体系,开发了渗氢性能更高的 Nb₄₅V₁₀Ti₂₅Co₂₀ 合金膜,为新型渗氢合金膜的开发和发展提供详实可靠的实验数据和理论支撑。

1 实验

Nb_{55-x}V_xTi₂₅Co₂₀(x=0, …, 25, %)合金熔炼所需原料 Nb、V、Ti 和 Co 的纯度均为 99.9%(摩尔分数,%)。首先将原料放置在电弧炉中,抽真空并在氩气氛围保护下熔炼制备成母合金锭,并依次对其进行编号,分别记为合金 1~6,如表 1 所示。为确

表 1 Nb_{55-x}V_xTi₂₅Co₂₀ (x=0, …, 25, %)合金的成分、相组成和渗氢性能(ϕ)

Table 1 Component, phase composition and hydrogen permeabilities (ϕ) of Nb_{55-x}V_xTi₂₅Co₂₀ (x=0, …, 25, %) alloys

Alloy No.	x	Alloy component	Phase composition	Phase volume fraction/%	$\phi^{1)}$ / (mol·m ⁻¹ ·s ⁻¹ ·Pa ^{-1/2})
1	0	Nb ₅₅ Ti ₂₅ Co ₂₀	α -Nb	45	3.54×10 ⁻⁸
			(α -Nb+TiCo)	55	
2	5	Nb ₅₀ V ₅ Ti ₂₅ Co ₂₀	α -Nb	51	3.63×10 ⁻⁸
			(α -Nb+TiCo)	49	
3	10	Nb ₄₅ V ₁₀ Ti ₂₅ Co ₂₀	α -Nb	56	3.76×10 ⁻⁸
			(α -Nb+TiCo)	44	
4	15	Nb ₄₀ V ₁₅ Ti ₂₅ Co ₂₀	α -Nb	43	-
			(α -Nb+TiCo)	-	
			(Nb, V, Ti) ₂ Co	25	
			V ₃ Co	-	
5	20	Nb ₃₅ V ₂₀ Ti ₂₅ Co ₂₀	α -Nb	38	-
			(α -Nb+TiCo)	-	
			(Nb, V, Ti) ₂ Co	40	
			V ₃ Co	-	
6	25	Nb ₃₀ V ₂₅ Ti ₂₅ Co ₂₀	α -Nb	31	-
			(α -Nb+TiCo)	-	
			(Nb, V, Ti) ₂ Co	57	
			V ₃ Co	-	

1) 637 K.

保其成分均匀性, 每个合金铸锭均翻转重熔 3 次。熔炼完毕后, 利用电火花线切割设备切割合金铸锭, 制备出圆片状样品, 直径和厚度分别为 16 mm 和 0.7 mm。为便于比较, 切取位置选取在铸锭中间部位。切割制备好的样品经打磨、抛光、超声清洗和烘干后备用。样品最终厚度约 0.6 mm。最后, 利用 X 射线衍射仪(XRD)对其相结构进行分析, 并通过带有能谱分析仪(EDS)的扫描电子显微镜(SEM)对样品显微组织和成分进行分析, 显微组织中各相的体积分数通过 Image-Pro Plus 软件来测量。

而后进行样品的氢渗透性能测试。测量之前, 需利用磁控溅射设备在样品表面施镀一层均匀的 Pd 膜(厚度约 150 nm), 目的是为了提升样品的抗氧化能力和氢气解离/重组能力。镀膜完成后, 紧接着将样品放置在氢渗透测试设备中, 经抽真空和泄露检测后, 并将其加热到预定的实验温度(523~673 K), 而后分别向膜前/后端通入纯氢气(纯度 99.999%), 利用气体质量流量计记录渗透通过合金膜的流量。测量过程中, 样品下侧压力(p_d)维持恒定值 0.1 MPa, 上侧氢压(p_u)由 0.20 MPa 逐渐升高至 0.4 MPa, 压力递增长为 0.05 MPa。渗氢实验终了时, 关闭加热炉, 膜前后的氢压保持固定不变, 考察合金膜的抗氢脆能力, 详细实验步骤见文献[20]。

最后, 利用 Devanathan-Stachurski 型电解池测量了样品的氢扩散性能, 测试装置示意图如图 1 所示。片状样品两侧使用氟胶密封圈及法兰固定, 并装夹在双电解池的中间连通部位。样品安装后, 双

电解池被分割成不同的两个部分, 左侧和右侧分别对应电解池的阴极室和阳极室。测试过程中, 给电解池阴极(左侧)施加一个恒电流对样品电解充氢, 在氢浓度梯度的激发下, 氢原子从阴极侧向阳极渗透, 并逐渐增加趋向于稳定, 在阳极端测量极化电流的变化情况并记录其变化过程, 最终得出氢原子扩散电流与时间($I-t$)的关系曲线。其中, 通过该曲线计算出滞后时间 t_L , 代入公式 $D=L^2/(6t_L)$, 便可计算出样品的氢扩散系数 D , 式中, L 为样品厚度。

2 结果与分析

2.1 合金的微观组织和相结构

图 2 所示为 Nb_{55-x}V_xTi₂₅Co₂₀ ($x=0, \dots, 25, \%$) 合金的 XRD 谱。从图 2 可以看出, 当 $x < 15$ 时, 合金显微组织由 α -(Nb, V,Ti)固溶体相和 TiCo 相构成, 说明少量 V 元素的添加并未改变合金中的相组成。然而, 伴随着 x 值的继续增加, 合金(4[#]~6[#])组织中析出了新相(Nb, V, Ti)₂Co 和 V₃Co。此外, 随着 V 含量的增加, 合金中 α -(Nb, V, Ti)固溶体相的衍射峰逐渐向右侧偏移(见虚线位置处), 表明其原子间距依次减小。另外, (Nb,V,Ti)₂Co 相的衍射峰强度逐渐增强, 说明该相的含量随 V 的增加而逐渐增加。值得关注的是, (Nb,V,Ti)₂Co 和 V₃Co 相为脆性相, 在渗氢过程中极易发生氢脆, 导致渗氢实验失败。为了进一步分析合金的微观组织和相构成, 后续对其进行了 SEM 表征和 EDS 分析测试, 如图 3 和 4 所示。

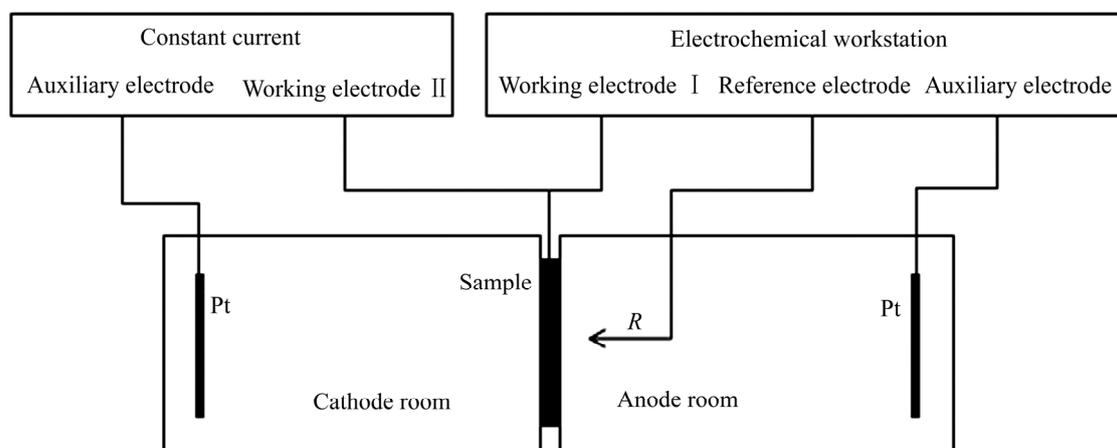


图 1 Devanathan-Stachurski 型电解池电化学法测量合金氢扩散系数示意图

Fig. 1 Schematic illustration of measuring hydrogen diffusion coefficient by Devanathan-Stachurski electrochemical method

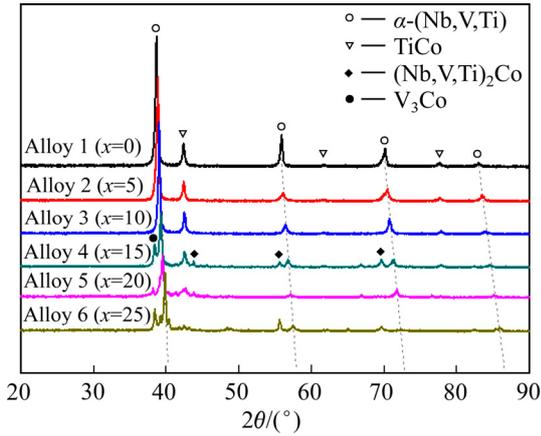


图2 Nb_{55-x}V_xTi₂₅Co₂₀ (x=0, …, 25, %)合金的 XRD 谱
 Fig. 2 XRD patterns of Nb_{55-x}V_xTi₂₅Co₂₀ (x=0, …, 25, %) alloys

图3所示为典型合金 Nb₄₀V₁₅Ti₂₅Co₂₀ (x=15)中各相的EDS分析结果。从图3(a)和(b)可以看出, 淡灰色相(标号1位置处)中 n(Nb):n(V):n(Ti):n(Co)≈66.54:16.89:15.07:1.50, 由此确定该相为初生 Nb 相。并且, 伴随着凝固的进行, 该相中发生了溶质元素的微观偏析, 因此凝固结晶后的 Nb 相中固溶

了少量的 V 和 Co 原子。利用类似的分析方法, 可以得出, 灰色相(标号3位置处)为(Nb,V,Ti)₂Co 相, 呈条带状分布在初生 Nb 相的周围, 如图3(c)所示。围绕上述相周围的是两相 {α-(Nb,V,Ti)+TiCo} 共晶组织(标号2位置处)。此外, 在 SEM 像中并未发现 V₃Co 相, 究其原因可能是该相含量较少并且衬度不明显所致, 但总的来讲, 上述结果与 XRD 分析结果相互吻合。

图4所示分别为合金1~6的SEM像。从图4中可以看出: 合金1(Nb₅₅Ti₂₅Co₂₀)、合金2(Nb₅₀V₅Ti₂₅Co₂₀)和合金3(Nb₄₅V₁₀Ti₂₅Co₂₀) 3种合金中均由两相组织构成, 即初生 α-(Nb, V, Ti)固溶体相和 {α-(Nb, V, Ti)+TiCo} 共晶相(见图4(a)~(c))。此外, 随着 V 元素增加, 初生 α-(Nb, V, Ti)相的体积分数逐渐增加, 共晶相随之减少。当 V 含量大于 10%后, 合金组织中析出灰色的新相(Nb, V, Ti)₂Co, 呈条带状围绕在共晶相周围(见图4(d))。另外, 该相含量随着 V 含量的增加而增加, 随之伴随着 α-(Nb, V, Ti)相和共晶相 {α-(Nb, V, Ti)+TiCo} 含量的减少(见图4(e)和(f)), 对所有合金组织中各相的体

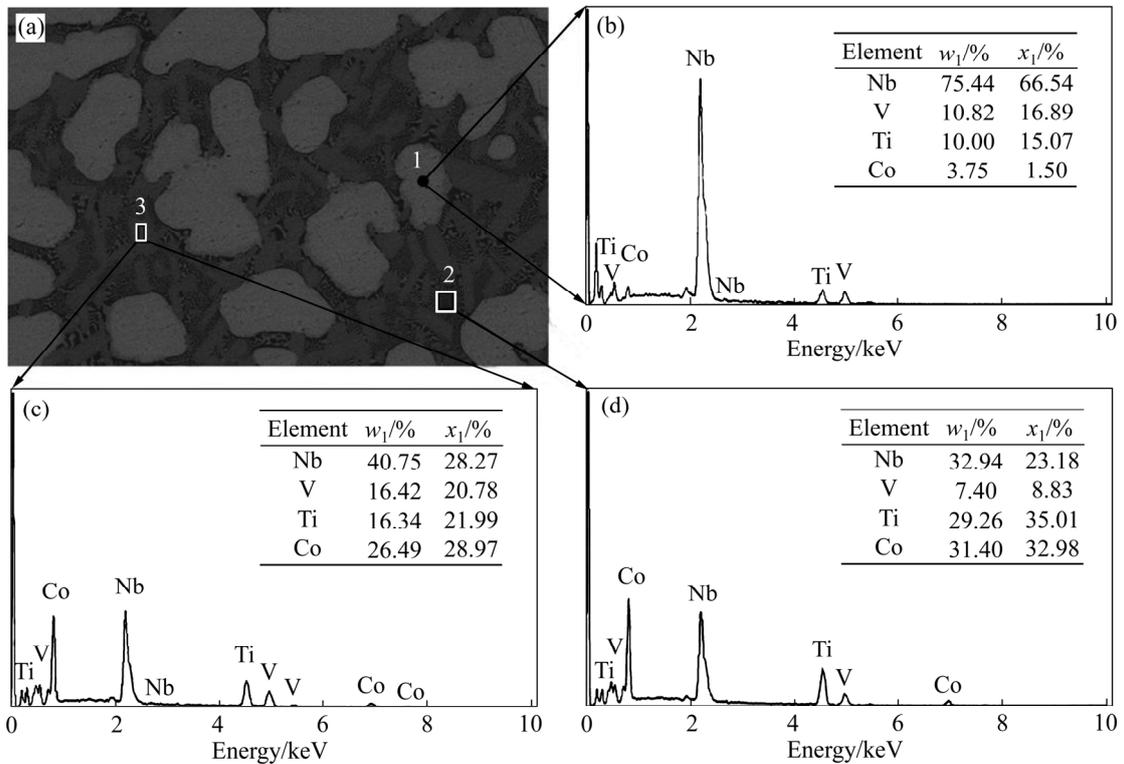


图3 Nb₄₀V₁₅Ti₂₅Co₂₀ (x=15)合金中各相的SEM像和EDS能谱分析结果
 Fig. 3 SEM image and EDS spectra of each phase in Nb₄₀V₁₅Ti₂₅Co₂₀ alloy: (a) SEM image; (b) α-Nb phase; (c) (Nb,V,Ti)₂Co phase; (d) Eutectic phase

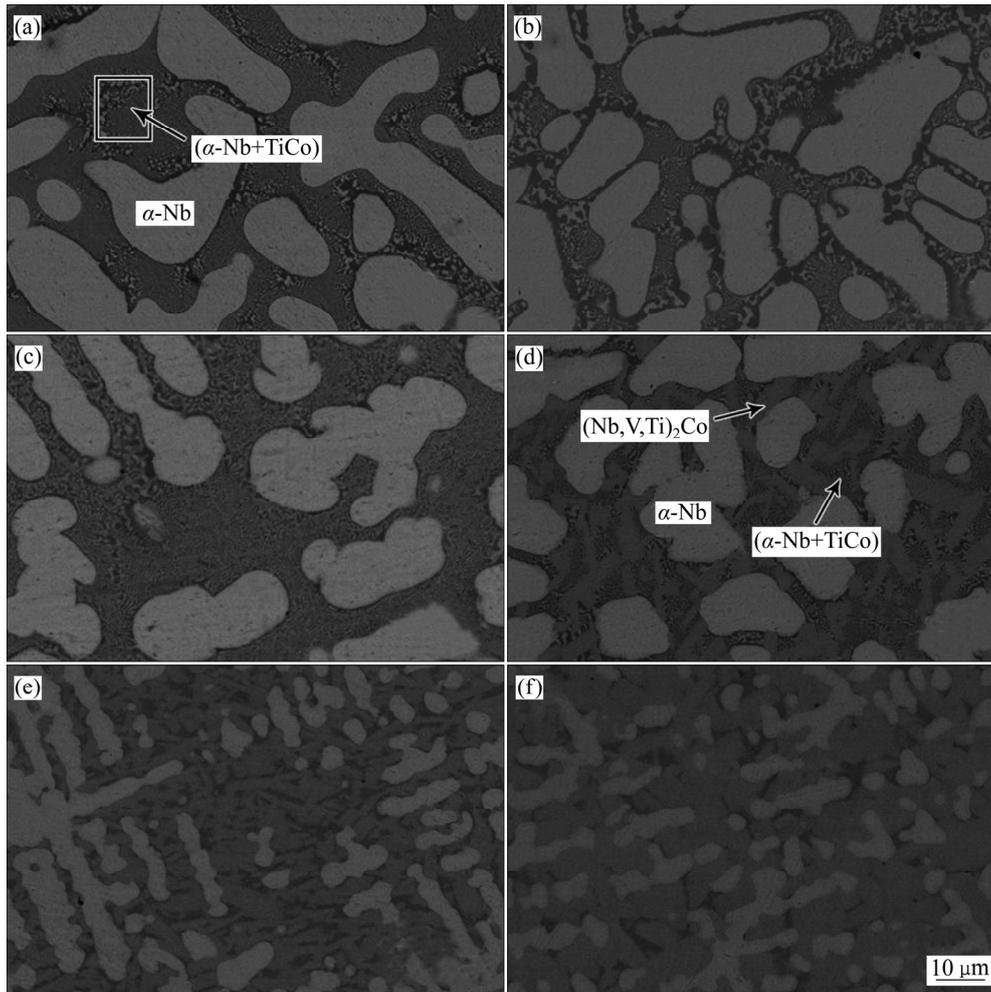


图 4 Nb_{55-x}V_xTi₂₅Co₂₀ (x=0, ..., 25, %)合金的显微组织

Fig. 4 Microstructures of Nb_{55-x}V_xTi₂₅Co₂₀ (x=0, ..., 25, %) alloys: (a) Alloy 1 (Nb₅₅Ti₂₅Co₂₀); (b) Alloy 2 (Nb₅₀V₅Ti₂₅Co₂₀); (c) Alloy 3 (Nb₄₅V₁₀Ti₂₅Co₂₀); (d) Alloy 4 (Nb₄₀V₁₅Ti₂₅Co₂₀); (e) Alloy 5 (Nb₃₅V₂₀Ti₂₅Co₂₀); (f) Alloy 6 (Nb₃₀V₂₅Ti₂₅Co₂₀)

积分数进行汇总, 如表 1 所示。由表 1 可以看出, 合金 3(Nb₄₅V₁₀Ti₂₅Co₂₀)中初生 α -Nb 相的体积分数最高, 约为 56%; 相反, 合金 4~6 中含有大量的脆性相(Nb, V, Ti)₂Co, 其积分数为 25%~57%。总结上述结果, 不难发现, V 的加入对于合金显微组织和相构成有较大的影响, 较低 V 含量的添加并未改变合金的显微组织构成, 并使合金中初生 α -Nb 相的积分数增加, 这对于渗氢性能的提升是有利的。不过, 高含量 V 的添加使得合金显微组织中析出大量的脆性相, 如(Nb, V, Ti)₂Co, 一定程度上削弱了合金的抗氢脆性能。为了验证上述结果, 后期分别对合金 1~6 进行了氢渗透性能和抗氢脆性能测量。

2.2 渗氢性能

在稳态扩散条件下, 利用 Fick 第一定律得出通

过合金膜的氢渗透流量 J 为^[21]

$$J = D \frac{\partial c}{\partial L} \tag{1}$$

式中: D 和 C 分别代表合金膜的氢扩散系数和膜两侧的氢溶解浓度; L 为合金膜厚度。根据 Sievert's 定律, 平衡状态下氢气在金属膜中的浓度(c)与压力(p)的关系可表述为

$$c = Kp^{1/2} \tag{2}$$

式中: K 代表氢溶解度。将(2)式代入(1)式并经过化简整理, 得出

$$J = D \frac{\partial c}{\partial L} = DK \frac{p_u^{0.5} - p_d^{0.5}}{L} = \phi \frac{\Delta p^{0.5}}{L} \tag{3}$$

式中: p_u 和 p_d 分别代表膜上下表面处的氢气压力。 ϕ 为氢溶解度和扩散系数的乘积, 代表了合金膜的

氢渗透系数, 该值大小直接反映合金膜渗氢性能的好坏。在给定的测试压力和已知薄膜厚度条件下, 通过测量得出渗透通过合金膜的流量, 根据式(3)便可计算得出合金膜的渗氢性能。

图5所示为 $Nb_{55-x}V_xTi_{25}Co_{20}$ 合金的渗氢性能及其与初生 Nb 相体积分数之间的关系。其中, 当 $x \geq 15$ 时, 合金 4~6($x=15, 20$ 和 25)氢渗透性能测试时发生了严重的氢脆, 导致其渗氢性能无法测量, 出现上述现象的原因主要是由于上述合金组织中不可避免的析出了脆性 $(Nb,V,Ti)_2Co$ 和 V_3Co 相。合金膜氢渗透系数 ϕ 与 T^{-1} 之间的阿伦尼乌斯关系曲线如图 5(a)所示。为了便于和纯 Pd^[22-23]、 $Nb_{30}Ti_{35}Co_{35}$ ^[8]、 $Nb_{19}Ti_{40}Ni_{41}$ ^[24]相比较, 图中还给出了它们的氢渗透系数。从中可看出, $Nb_{55}Ti_{25}Co_{20}$ ($x=0$)、 $Nb_{50}V_5Ti_{25}Co_{20}$ ($x=5$)和 $Nb_{45}V_{10}Ti_{25}Co_{20}$ ($x=10$) 3 种合金在 523~673 K 温度下均具有相对较高的氢渗透性能, 且高温下的渗氢性能远远高于纯 Pd 的, 但是低温(523 K)下的渗氢性能与 Pd 相当。此外,

随温度的逐渐升高, 合金的渗氢性能随之提高, 且呈线性关系增加。并且, 在同一温度下, $\phi_{Alloy 1} > \phi_{Alloy 2} > \phi_{Alloy 3}$, 说明合金膜的渗氢性能随着 V 元素的增加而增大。另外, 不论在何种温度下, 上述 3 种合金的渗氢性能均高于 $Nb_{30}Ti_{35}Co_{35}$ 和 $Nb_{19}Ti_{40}Ni_{41}$ 合金(见图中绿色网格状区域), 因此, 从渗氢性能方面考虑, 本文研究的 Nb-V-Ti-Co 更具有优势。此外, 合金 1~3 在 673 K 时渗氢性能随着 V 的添加而增大, 即 $\phi_{Alloy 1} (3.54 \times 10^{-8}) > \phi_{Alloy 2} (3.63 \times 10^{-8}) > \phi_{Alloy 3} (3.76 \times 10^{-8})$, 分别为相同条件下 $Nb_{30}Ti_{35}Co_{35}$ 合金的 1.34~1.42 倍。上述结果表明, 少量 V 元素的添加有利于提高 Nb-Ti-Co 合金的渗氢性能, 但是, 当 V 含量超过 10% 时, 如 $Nb_{40}V_{15}Ti_{25}Co_{20}$ ($x=15$), 由于组织中脆性相 $(Nb, V, Ti)_2Co$ 和 V_3Co 相的析出, 导致合金渗氢测试过程中发生严重的氢脆, 渗氢后的样品如图 5(a)左下角插图所示。从图 5(a)中可以看出, 裂纹一般在中间部位形成, 而后向四周进行扩展。

总结图 2~5 研究结果, 不难发现 V 元素的过量添加造成合金(4~6)内形成脆性 $(Nb,V,Ti)_2Co$ 和 V_3Co 相, 导致合金渗氢过程中发生严重氢脆, 因此, V 元素的添加量不宜过高, 并且其理想的成分添加含量应保持在 10% 左右, 高于上述含量的合金膜不具有进一步开发价值。另外, 合金原始成分、组织和渗氢性能之间存在着紧密联系, 为了便于分析, 本文对其进行了汇总(见表 1)和绘图, 如图 5(b)所示。从图 5(b)中可看出, 随 x (V 含量)的逐渐增加, 初生 $\alpha-Nb$ 相的体积分数($\phi_{\alpha-Nb}$)和渗氢性能(ϕ)均随之提高, 并且, 上述两参数和 x (V 含量)之间的关系式如下:

$$\phi_{\alpha-Nb} = 0.017x + 3.561 \tag{4}$$

$$\phi = 0.022x + 3.533 \tag{5}$$

式(4)和(5)表明, 合金中 V 含量(x 值)与初生 Nb 相和渗氢性能之间均呈现正相关关系, V 含量的增大不仅会导致合金组织中初生 Nb 相体积分数的增加, 还随之增加了合金膜的渗氢性能。由此说明, 合金的初始成分对合金内初生 Nb 相的多少以及渗氢性能的高低起决定性作用。上述结论与 LUO 等^[12]研究 Nb-Ti-Co 渗氢合金得出的结果相一致, 即渗氢性能的大小与组织中初生 $\alpha-Nb$ 相的含量紧密相关, 即随着初生 $\alpha-Nb$ 相体积分数的增加, 渗氢性能会

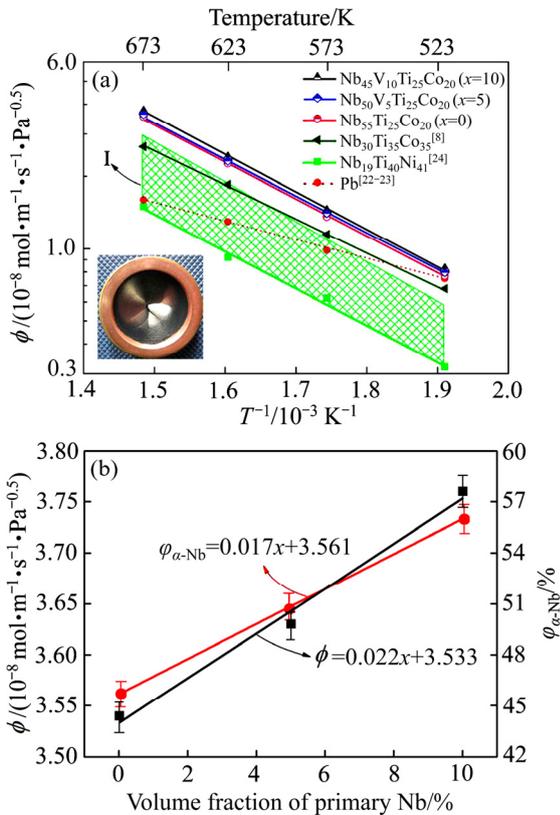


图5 $Nb_{55-x}V_xTi_{25}Co_{20}$ 合金的渗氢性能
Fig. 5 Hydrogen permeabilities of $Nb_{55-x}V_xTi_{25}Co_{20}$ alloys: (a) Arrhenius curve between ϕ and T^{-1} ; (b) Relationship between alloy composition, volume fraction of primary Nb phase and hydrogen permeabilities

逐渐变大。另外,在V添加含量较低时($x \leq 10$),V的添加提高了初生 α -Nb相的体积分数,进而提高了合金膜的氢渗透性能。相反,在添加的V含量较高时($x > 10$),由于脆性相的析出合金膜渗氢时发生严重的氢脆,导致其抗氢脆和渗氢性能急剧下降。为了深入分析引起合金膜渗氢和抗氢脆性能变化的根本原因,利用Devanathan-Stachurski型电解池对各样品的氢扩散性能进行了测量和分析,下文对其进行详细讨论。

2.3 氢溶解和氢扩散系数

图6所示为合金(1~6)在室温(27 °C)下测量的氢扩散电流-时间曲线。其中,图6(a)所示为典型样品Nb₅₅Ti₂₅Co₂₀($x=0$)氢扩散系数的计算结果,从中可得出稳态电流密度 J_{\max} 为3.44 mA/cm²,进而可计算出与 $J_{\max} \times 0.63$ 值相对应的滞后时间 t_1 为14.8 s,将其代入式(6),可得

$$D = L^2 / 6t_1 \quad (6)$$

经计算得出该合金的氢扩散系数为 4.05×10^{-9} m²/s。采用类似的计算方法依次分析剩余合金膜的扩散电流-时间曲线(见图6(b)),计算得出氢扩散系数并将其汇总在表2中。由表2可以看出,随着V含量的增加(合金1~6),合金氢扩散系数逐渐提高。当 $x=15$ 时,合金4(Nb₄₀V₁₅Ti₂₅Co₂₀)的氢扩散系数达到最大值,为 8.22×10^{-9} m²/s。而后随着V含量的增加,氢扩散系数逐渐降低。造成上述变化的可能原因有两个:一是与合金中初生 α -Nb固溶体相含量多少有关,在渗氢合金中, α -Nb相是氢的主要扩散通道并且具有相对较高的氢扩散性能,伴随着V含量的增加,该相体积分数先增加而后降低(见表1),由此导致氢扩散性能的变化;二是V的扩散系数远高于Nb的^[25],所以 α -Nb固溶体相中固溶适量的V(见图3)又进一步提升了合金中的氢扩散系数,不过,当添加的V含量较高($x > 15$)时,由于新相(Nb, V, Ti)₂Co的生成消耗了大量的V元素,导致固溶到 α -Nb相中的V元素降低,并且合金组织中 α -Nb相和共晶相的体积分数也随之迅速降低,而新生成相(Nb, V, Ti)₂Co的体积分数大幅度增加,由此综合导致合金氢扩散系数的降低。

在上述结果基础之上,根据公式 $\phi = DK$,反算得出各合金膜的氢溶解度,汇总如表2和图7所示。从表2和图7中可看出,伴随V含量的增加,合金的氢溶解度降低,相反地,氢扩散系数和渗氢性能随之增加。上述结果表明,合金膜渗氢性能的变化是主要由氢扩散系数的改变引起,而不是取决于氢溶解度的变化。造成合金膜溶解度下降的可能原因有两个:1) 相同条件下纯V的氢溶解度比Nb更低,如673 K温度时,Nb和V的氢溶解度分别为0.7和0.3(氢在金属中的含量占比),因此,固溶少量V元素可能会在一定程度上降低合金的氢溶解度;2) 由于V的原子半径(1.92 Å)小于Nb的(2.08 Å),所以当V添加到Nb_{55-x}V_xTi₂₅Co₂₀合金后,合金中的初生 α -Nb相衍射峰向右侧移动(见图2),暗示出 α -Nb相晶格间距进一步减小,相应的晶胞中八面体和四面体间隙也随之减小,上述变化使得溶解在内部的氢原子急剧降低,因此,合金氢溶解度进一步降低,上述现象已被KIM等^[26]所证实。

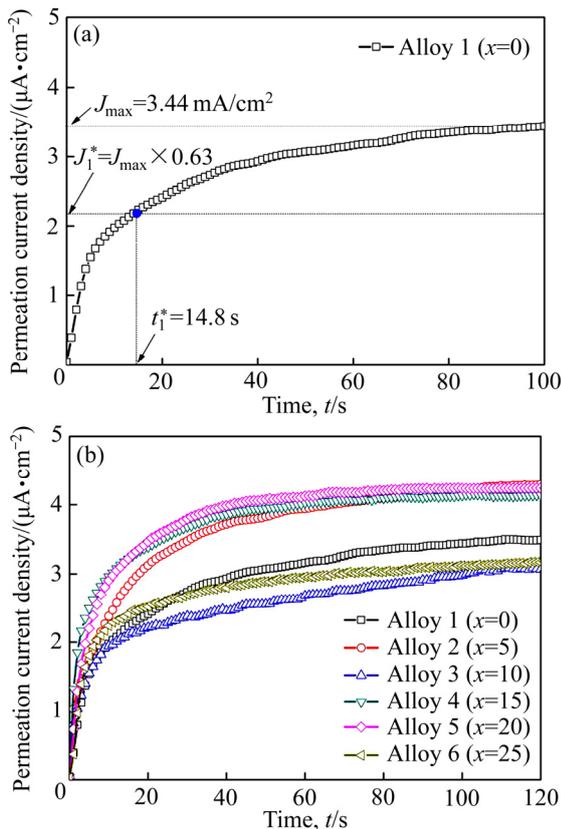
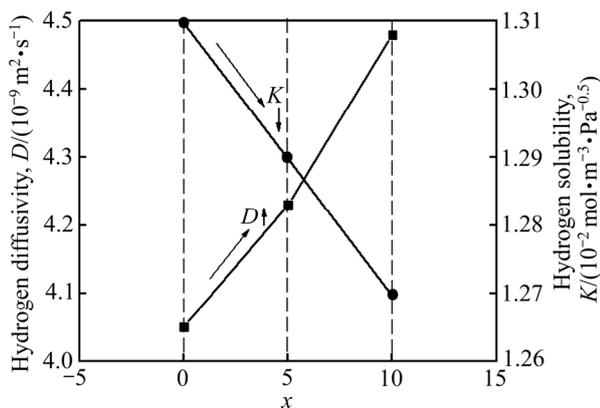


图6 Nb_{55-x}V_xTi₂₅Co₂₀合金的氢扩散性能

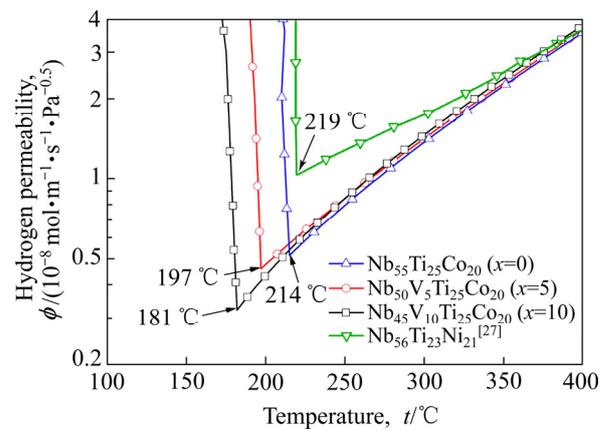
Fig. 6 Hydrogen diffusion properties of Nb_{55-x}V_xTi₂₅Co₂₀ alloys: (a) Calculation of hydrogen diffusion coefficient of Nb₅₅Ti₂₅Co₂₀ ($x=0$); (b) Polarization current curves of hydrogen permeation through Nb_{55-x}V_xTi₂₅Co₂₀ ($x=0, \dots, 25, \%$) alloys

表 2 Nb_{55-x}V_xTi₂₅Co₂₀ (x=0, ..., 25, %)合金的氢扩散系数和氢溶解度Table 2 Hydrogen diffusion coefficient and hydrogen solubility coefficient of Nb_{55-x}V_xTi₂₅Co₂₀ (x=0, ..., 25, %) alloys

Alloy No.	Alloy component	$J_{\max}/$ (mA·cm ⁻²)	$J^*(=J_{\max} \cdot 0.63)/$ (mA·cm ⁻²)	t^*/s	$D/$ (m ² ·s ⁻¹)	$\phi_{R,T}/$ (mol·m ⁻¹ ·s ⁻¹ ·Pa ^{-1/2})	$K/$ (mol·m ⁻³ ·Pa ^{-1/2})
1	Nb ₅₅ Ti ₂₅ Co ₂₀	3.44	2.16	14.8	4.05×10^{-9}	5.31×10^{-11}	1.31×10^{-2}
2	Nb ₅₀ V ₅ Ti ₂₅ Co ₂₀	4.36	2.75	14.2	4.23×10^{-9}	5.47×10^{-11}	1.29×10^{-2}
3	Nb ₄₅ V ₁₀ Ti ₂₅ Co ₂₀	3.15	1.98	13.4	4.48×10^{-9}	5.72×10^{-11}	1.27×10^{-2}
4	Nb ₄₀ V ₁₅ Ti ₂₅ Co ₂₀	4.14	2.61	7.3	8.22×10^{-9}	—	—
5	Nb ₃₅ V ₂₀ Ti ₂₅ Co ₂₀	4.24	2.67	8.7	6.90×10^{-9}	—	—
6	Nb ₃₀ V ₂₅ Ti ₂₅ Co ₂₀	3.18	2.01	11.5	5.22×10^{-9}	—	—

图 7 Nb_{55-x}V_xTi₂₅Co₂₀合金氢扩散系数(或氢溶解度)随x值的(V含量)变化曲线Fig. 7 Change curves of hydrogen diffusion coefficient (or hydrogen solubility coefficient) of Nb_{55-x}V_xTi₂₅Co₂₀ alloys with x values (V content)

一般说来,理想的渗氢合金膜应具有相对较高的氢扩散系数和适宜的氢溶解度^[12]。氢溶解度过高将导致合金膜渗氢测试时发生严重的氢脆,造成氢提纯(或分离)失败。从图7中可看出,适量V元素的添加一定程度上增加Nb-Ti-Co合金膜氢扩散系数,并且降低了氢溶解度,综合效果是提升了合金膜的渗氢性能,这对于渗氢合金膜的开发来讲是非常有利的。但是,过高含量的V元素使合金中不可避免的析出脆性相,如(Nb, V, Ti)₂Co相,增大了合金膜的氢溶解度,使合金膜在渗氢过程中面临更高的氢脆风险,从这方面来看,V的添加含量应控制在一定范围,即不高于10%。另外,为进一步证实上述结论,本文还测试了合金1~6的抗氢脆性能,如图8所示。其中,合金4~6在渗氢过程中发生了严重氢脆,导致渗氢失败,因此其测量结果尚未标注在图中。一般说来,合金膜发生破碎断裂的温度

图 8 Nb_{55-x}V_xTi₂₅Co₂₀ (x=0, ..., 25, %)合金膜抗氢脆性能比较Fig. 8 Comparison of hydrogen embrittlement resistance of Nb_{55-x}V_xTi₂₅Co₂₀ (x=0, ..., 25, %) and Nb₅₆Ti₂₃Ni₂₁ alloys

越低,说明合金在整个测试温度范围下的抗氢脆性能越好。从图8中可以看出,合金1~3在降温过程中发生破碎断裂的温度由高至低依次为Nb₅₅Ti₂₅Co₂₀ (214 °C)、Nb₅₀V₅Ti₂₅Co₂₀ (197 °C)、Nb₄₅V₁₀Ti₂₅Co₂₀ (181 °C),说明合金3(Nb₄₅V₁₀Ti₂₅Co₂₀)合金的抗氢脆性能优于前两者,进一步证实了适量V元素的添加可以较大程度的提高Nb-Ti-Co合金的抗氢脆性能。另外,本文研究的合金1~3降温过程中发生破碎断裂的温度均低于Nb₅₆Ti₂₃Ni₂₁合金的^[27] (219 °C),说明与Nb-Ti-Ni合金系相比,Nb-V-Ti-Co渗氢合金更具有优势。

简而言之,本文工作首次证实了适量V的添加可以在一定程度上改善Nb-Ti-Co合金膜的综合性能,尤其是渗氢性能和抗氢脆性能。本文新开发的Nb₄₅V₁₀Ti₂₅Co₂₀合金膜在400 °C条件下具有优异的

渗氢性能, 即 $3.76 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}^{1/2})$, 是同等条件下 Pd 膜氢渗透系数的 2.4 倍, 并且远高于本课题组前期^[16]报道的 Nb₅₅Ti₂₅Co₂₀ 合金 ($3.58 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}^{1/2})$), 另外, 该合金膜具有相对较高的氢扩散系数和较低的氢溶解度, 较大程度地改善了抗氢脆性能, 极具开发前景和实际应用价值。如果在更高 Nb 含量的 Nb-Ti-Co 合金中(如 Nb₆₀Ti₂₀Co₂₀)加入 V, 可能会取得更加可喜的结果, 这也是我们课题组目前正在研究的方向之一。

3 结论

1) Nb_{55-x}V_xTi₂₅Co₂₀ ($x=0, \dots, 25, \%$)合金中, 当 V 部分取代 Nb 后, 合金中显微组织构成发生明显变化。当 V 含量大于 10%时, 析出新相(Nb,V,Ti)₂Co 和 V₃Co, 合金相应地由两相组织逐渐转变为四相组织, 即初生 α -Nb 固溶体相, (α -Nb+TiCo)共晶相, (Nb,V,Ti)₂Co 和 V₃Co 相。在两相合金中, 伴随着 V 含量的逐渐增加, 合金显微组织中初生 Nb 相体积分数随之增加, 共晶相随之减少, Nb₄₅V₁₀Ti₂₅Co₂₀ 合金的 φ_{Nb} 最高, 为 56%。此外, 四相合金中 (Nb,V,Ti)₂Co 相随着 V 含量的增加而增加。

2) V 的增加对合金渗氢性能影响较大, 当 V 含量低于 10%时, 两者呈正比例关系递增; 当 V 含量大于 10%时, 由于脆性相(Nb,V,Ti)₂Co 和 V₃Co 相的析出, 合金发生严重氢脆。Nb₄₅V₁₀Ti₂₅Co₂₀ 合金在 673 K 时具有最高的渗氢性能, 为 $3.76 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}^{1/2})$, 是相同条件下纯 Pd 的 2.4 倍。

3) 合金的氢扩散系数随着 V 含量的增加而增加, 相反, 氢溶解度随之降低, 上述关系表明合金氢扩散系数是导致其渗透性能变化的主要原因。另外, 当 V 含量高于 10%时, 尽管合金氢溶解度降低, 但由于脆性相(Nb,V,Ti)₂Co 和 V₃Co 相的析出, 使得该系合金发生氢脆, 不宜选做渗氢材料, Nb₄₅V₁₀Ti₂₅Co₂₀ 合金具有相对较高的氢扩散系数和较低的吸氢性能, 是该系渗氢材料的首选。

REFERENCES

[1] 氢能协会. 氢能技术[M]. 北京: 科学出版社, 2009: 1-7.
Hydrogen Association. Hydrogen technology[M]. Beijing:

Science Press, 2009: 1-7.
[2] 孙艳, 苏伟, 周理. 氢燃料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 1-8.
SUN Yan, SU Wei, ZHOU Li. Hydrogen fuel[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 1-8.
[3] 熊良银, 刘实, 王隆保, 等. Nb-Ti-Ni 合金的显微组织与渗氢性能[J]. 金属学报, 2008, 44: 781-785.
XIONG Liang-yin, LIU Shi, WANG Long-bao, et al. Microstructures and hydrogen permeation characteristics of Nb-Ti-Ni alloys[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2008, 44: 781-785.
[4] ISHIKAWA K, SEKI Y, KITA K, et al. Hydrogen permeation in rapidly quenched amorphous and crystallized Nb₂₀Ti₄₀Ni₄₀ alloy ribbons[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36: 1784-1792.
[5] DOLAN M D. Non-Pd BCC alloy membranes for industrial hydrogen separation[J]. Journal of Membrane Science, 2010, 362: 12-28.
[6] BASILE A, IULIANELI A. Advances in hydrogen production, storage and distribution[M]. England: Woodhead Publishing, 2014: 341-352.
[7] HASHI K, ISHIKAWA K, MATSUDA T, et al. Hydrogen permeation characteristics of multi-phase Ni-Ti-Nb alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 368: 215-220.
[8] HASHI K, ISHIKAWA K, MATSUDA T, et al. Microstructure and hydrogen permeability in Nb-Ti-Co multiphase alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 425: 284-290.
[9] ISHIKAWA K, WATANABE S, AOKI K. Microstructure and hydrogen permeability in Nb-TiFe alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 566: 68-72.
[10] YAN E H, LI X Z, LIU D M, et al. Nb-HfCo alloys with pronounced high hydrogen permeability: A new family of metallic hydrogen permeation membranes[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39: 8385-8389.
[11] YAN E H, MIN R N, HUANG H R, et al. Multiphase Nb-TiCo alloys: The significant impact of surface corrosion on the structural stability and hydrogen permeation behaviour[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(31): 16686-16697.
[12] LUO W M, ISHIKAWA K, AOKI K. Highly hydrogen permeable Nb-Ti-Co hypereutectic alloys containing much primary bcc-(Nb, Ti) phase[J]. International Journal of

- Hydrogen Energy, 2012, 37: 12793–12797.
- [13] 闫二虎, 李新中, 唐平, 等. Nb-Ti-Co 氢分离合金近共晶点处的显微组织及其渗氢性能[J]. 金属学报, 2014, 50: 71–78.
- YAN Er-hu, LI Xin-zhong, TANG Ping, et al. Microstructure and hydrogen permeation characteristic of near eutectic Nb-Ti-Co hydrogen separation alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2014, 50: 71–78.
- [14] LI X Z, LIU D M, LIANG X, et al. Hydrogen transport behavior of as-cast, cold rolled and annealed Nb₄₀Ti₃₀Co₃₀ alloy membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2016, 514: 294–304.
- [15] 黄浩然, 闫二虎, 闵若男, 等. Nb-Ti-Co 氢分离合金优化设计和渗氢性能: I. 合金相图和渗氢成分区域构建[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(10): 2058–2069.
- HUANG Hao-ran, YAN Er-hu, MIN Ruo-nan, et al. Optimum design and hydrogen permeability of Nb-Ti-Co separation alloy: I. Construction of phase diagram and hydrogen permeable component region[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(10): 2058–2069.
- [16] 闵若男, 闫二虎, 黄浩然, 等. Nb-Ti-Co 氢分离合金优化设计和渗氢性能: II. 渗氢性能和机理[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(12): 2457–2466.
- MIN Ruo-nan, YAN Er-hu, HUANG Hao-ran, et al. Optimum design and hydrogen permeability of Nb-Ti-Co separation alloy: II. Hydrogen permeability and mechanism[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(12): 2457–2466.
- [17] YAN E H, HUANG H R, SUN S H, et al. Development of Nb-Ti-Co alloy for high-performance hydrogen separating membrane[J]. Journal of Membrane Science, 2018, 565: 411–424.
- [18] DOLAN M D, DAVE N C, ILYUSHECHKIN A Y, et al. Composition and operation of hydrogen-selective amorphous alloy membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2006, 285: 30–55.
- [19] 赵罡, 刘守平, 周上祺, 等. 钒-氢反应规律与钒基固溶体贮氢合金开发[J]. 钢铁钒钛, 2003, 24: 39–43.
- ZHAO Gang, LIU Shou-ping, ZHOU Shang-qi, et al. Principle of vanadium-hydrogen reaction and development of vanadium base solid solution hydrogen alloy[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2003, 24: 39–43.
- [20] XIONG L Y, LIU S, RONG L J. Fabrication and characterization of Pd/Nb₄₀Ti₃₀Ni₃₀/Pd/porous nickel support composite membrane for hydrogen separation and purification[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35: 1643–1649.
- [21] YANG J Y, NISHIMURA C, KOMAKI M. Effect of overlayer composition on hydrogen permeation of Pd-Cu alloy coated V-15Ni composite membrane[J]. Journal of Membrane Science, 2006, 282: 337–341.
- [22] PATI S, JAT R A, ANAND N S, et al. Pd-Ag-Cu dense metallic membrane for hydrogen isotope purification and recovery at low pressures[J]. Journal of Membrane Science, 2017, 522: 151–158.
- [23] VADRUCI M, BORGOGNONI F, MORIONI A, et al. Hydrogen permeation through Pd-Ag membranes: Surface effects and Sieverts' law[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38: 4144–4152.
- [24] WANG W, ISHIKAWA K, AOKI K. Microstructural change-induced lowering of hydrogen permeability in eutectic Nb-TiNi alloy[J]. Journal of Membrane Science, 2010, 351: 65–68.
- [25] MOSS T S, PEACHEY N M, SHOW R C, et al. Multilayer metal membranes for hydrogen separation[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 1998, 23: 99–106.
- [26] KIM K H, PARK H C, LEE J, et al. Vanadium alloy membranes for high hydrogen permeability and suppressed hydrogen embrittlement[J]. Scripta Materialia, 2013, 68: 905–908.
- [27] ZHU K J, LI X Z, ZHU Z F, et al. Analysis of W/Mo alloying on hydrogen permeation performance of dual phase Nb-Ti-Ni alloys based on hydrogen chemical potentials[J]. Journal of Membrane Science, 2019, 584: 290–299.

Microstructure and hydrogen transport properties of Nb_{55-x}V_xTi₂₅Co₂₀ alloys

CHEN Yun-can¹, YAN Er-hu^{1,2}, WANG Jin-hua¹, DI Chong-bo¹, HUANG Hao-ran^{1,3}, XU Fen¹, SUN Li-xian¹

(1. Guangxi Key Laboratory of Information Laboratory,

Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

3. School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: At present, group 5B metals (i.e. Nb, V and Ta) and their alloys have become one of the most promising hydrogen separation membrane materials to replace the traditional Pd membrane in the future. However, they are far from the standards proposed by the international department of energy. Hence, it is urgent to develop new hydrogen permeation membrane materials. With these considerations in mind, Nb_{55-x}V_xTi₂₅Co₂₀ hydrogen separation alloys ($x=0, \dots, 25, \%$) were investigated systematically. Firstly, the microstructure characteristics were analyzed by SEM and XRD, and their variation rule with V content was also obtained. After that, to clarify the relationships among alloy composition, microstructure and performance parameters, the hydrogen permeability and diffusion properties of these alloys were measured by hydrogen permeability tester and Devana than-Stachurski electrolytic cell. The results show that, with the gradual increase of V content, the volume fraction of primary Nb phase increases but the two-phase eutectic decreases in these alloys. When the V content is more than 10% (mole fraction), a large amount of (Nb,V,Ti)₂Co phase and a small amount of V₃Co phase precipitates in the alloys. As a results, it is transformed into a four-phase structure. With these changes, the hydrogen permeability and hydrogen embrittlement resistance increases first, and then decreases sharply. When x is 10, Nb₄₅V₁₀Ti₂₅Co₂₀ alloy exhibits the highest hydrogen permeability at 673 K, i.e. 3.76×10^{-8} mol/(m·s·Pa^{1/2}), which is 2.4 times than that of pure Pd. In addition, with the increase of x value (V content), the hydrogen diffusion coefficient (D) of the alloys increase whereas the hydrogen dissolution coefficient decrease (K), which demonstrates that the variation of ϕ for these membranes is due to the change in D rather than K .

Key words: Nb_{55-x}V_xTi₂₅Co₂₀ hydrogen separation alloy; microstructure; hydrogen permeability

Foundation item: Projects(51761009, 51701048) supported by the National Science Foundation of China; Project (2020GXNSFAA159163) supported by Guangxi Natural Science Foundation Program, China; Project(2019YCXS109) supported by the Innovation Project of Guet Graduate Education, China; Project(191021-Z) supported by the Guangxi Key Laboratory of Information Laboratory, China

Received date: 2020-05-09; **Accepted date:** 2021-05-10

Corresponding author: YAN Er-hu; Tel: +86-773-2216607; E-mail:yeh@guet.edu.cn

(编辑 龙怀中)