

Al 含量对铸态 V-Al_x 合金组织和力学性能的影响

孙博林¹, 江 鹏^{1,2}, 彭国胜¹, 史晓斌¹, 张世宏¹, 宋广生¹

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

(2. 常州大学 机械工程学院, 江苏 常州 213164)

摘 要: V-Al 合金膜有着良好的抗氢脆性和高的氢渗透率, 有望成为未来取代 Pd 合金膜的替代材料。V-Al 合金的显微组织不仅影响氢分离性能, 还将影响强度和塑性成形性能。本研究通过真空非自耗电弧炉熔炼制备了氢分离用 V-Al_x ($x=5, 10, 20, 30, \text{at}\%$, 下同) 合金。利用扫描电镜/能谱仪、X 射线衍射仪及拉伸试验机和维氏硬度仪等手段, 研究了 Al 含量对铸态 V-Al_x 合金微观组织和力学性能的影响。结果表明: V-Al_x 合金凝固组织均由 V 基固溶体及 Al₂O₃ 粒子组成。Al 元素的添加对合金有细化晶粒的作用, 随 Al 含量增加, 合金晶粒尺寸减小。当 Al 元素含量为 5at% 时, 合金抗拉强度达到最大, 为 236 MPa, 比纯 V 提高了 12%, 这是细晶强化、固溶强化和析出强化的共同结果, 此时延伸率相比纯 V 略有降低。当 Al 元素含量达到 10at% 及以上时, Al₂O₃ 粒子发生粗化导致合金抗拉强度下降, 延伸率急剧下降, 合金失去塑性。

关键词: V-Al 合金; Al 含量; 微观组织; 力学性能

中图分类号: TG146.4⁺13

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)02-0633-06

随着燃料电池、电子产业和石化工业的快速发展, 市场对高纯氢气的需求越来越大, 氢分离技术变得愈发重要。目前工业上使用的氢分离金属膜是 Pd 或 Pd 的合金膜, 虽能获得高纯氢气(纯度 > 99.9999%), 但 Pd 膜价格极其昂贵^[1,2]。V 的价格比 Pd 更低, 且金属 V 具有比 Pd 基合金更高的氢溶解度和更低的扩散激活能, 因而展现出更高的氢渗透率^[3-5], 但 V 的氢化物热焓值为负, 在高氢压环境下会形成稳定的氢化物脆性相, 导致严重的氢脆, 不能直接作为膜材料来使用, 因而需要通过合金化来解决这一问题^[6]。Lee 等人^[7]通过第一性原理计算发现在 Al、Ti、Fe、Ni、Nb 元素中, Al 表现出最强的斥氢行为, 有效提高了抗氢脆能力。Zhang 等人^[8]向 V 中添加了 Al 元素, V₉₀Al₁₀ 二元合金膜在 400 °C 时的氢渗透率在 $(1.3\sim 2.0)\times 10^{-7} \text{ mol H}_2\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1/2}$ 范围内。此外, 长时间的氢渗透测试实验表明, V-Al 二元合金膜也表现出优良的耐久性^[9]。由于 V-Al 系合金膜具有良好的抗氢脆性和高的氢渗透率, 有望成为未来取代 Pd 合金膜的替代品。目前实验室研究的片状 V-Al 合金膜主要是将铸锭通过线切割的方法切成几百微米的薄片^[10,11], 但是这种方法制备的膜尺寸有限, 仅能满足实验室规模的研究, 对于工业大规模应用并不可行^[12]。轧制成形工艺广泛应用

于大尺寸金属箔材的加工, 通过冷轧成形的方法制备合金膜有利于简化加工步骤, 降低合金膜成本, 但这同时要求膜材料具有较好的塑性成形能力。因此本实验对不同 Al 含量的 V-Al 合金铸态组织及力学性能进行了研究, 分析探讨 Al 含量对 V-Al_x ($x=0, 5, 10, 20, 30, \text{at}\%$) 合金微观组织和力学性能的影响规律, 以获得强韧性最优的 V-Al 合金。

1 实 验

采用纯度 99.95% 的纯 V 和纯度 99.99% 的纯 Al 为原材料, 配制了原子比为 V₉₅Al₅、V₉₀Al₁₀、V₈₀Al₂₀、V₇₀Al₃₀ 4 种合金。采用真空电弧炉进行熔炼, 将纯 V 和纯 Al 颗粒混合均匀后倒入水冷铜坩埚, 抽真空。在真空度达到 $5\times 10^{-3} \text{ Pa}$ 后充入 Ar 气至 -0.05 MPa 开始熔炼, 每个合金锭熔铸后翻转试样, 反复熔炼 4 次, 以确保合金成分均匀。使用电子探针显微分析仪对制得试样的实际成分进行了测定, 最后得到的每种合金的化学成分在表 1 中列出。

用 X 射线衍射仪(XRD)对电弧熔炼得到的 V-Al_x ($x=5, 10, 20, 30$) 合金进行物相分析。使用 Cu-K α 离子源在 $20^\circ < 2\theta < 130^\circ$ 范围内记录了 XRD 图谱, 步长为 0.02° , 扫描速度为 $0.3^\circ/\text{min}$, 并使用 Diffrac Topas

收稿日期: 2020-03-06

基金项目: 国家自然科学基金(51705038, 51875002); 中国博士后科学基金(2019M652158); 江苏省自然科学基金(BK20150268)

作者简介: 孙博林, 男, 1995 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: 2961507161@qq.com

表 1 V-Alx 合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of V-Alx alloys (at%)

Nominal composition	Al content
V ₉₅ Al ₅	4.80
V ₉₀ Al ₁₀	9.61
V ₈₀ Al ₂₀	18.17
V ₇₀ Al ₃₀	28.11

(Bruker) 软件包对晶格常数进行了计算。对抛光后的试样无需腐蚀, 利用附带 X 射线能谱仪(EDS)的扫描电子显微镜(SEM)观察合金组织形态并进行成分分析。用 Image-Pro plus 图像处理软件对实验合金的平均晶粒尺寸、析出粒子的尺寸及体积分数进行了统计。使用 HSC Chemistry 5.0 软件对 V 和 Al 氧化物吉布斯自由能进行了计算。室温下在电子拉伸试验机上进行拉伸试验, 每种合金测试 3~4 个试样取平均值。在维氏硬度计上进行硬度测试, 采用 0.98 N 载荷, 每种合金在不同位置进行 6 次硬度测试取平均值。

2 结果和分析

2.1 微观组织分析

图 1 为铸态 V-Alx (x=5, 10, 20, 30) 合金的 X 射线衍射图谱。除 V₉₅Al₅ 合金显示由单一的 V 相组成外, 其余 3 种合金的 XRD 结果均显示由 V 和少量 Al₂O₃ 两相组成。4 种实验合金的 V 相衍射峰与标准峰对比,

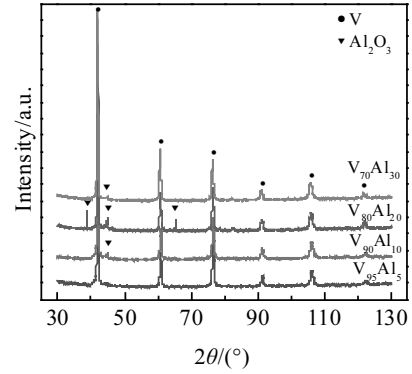


图 1 铸态 V-Alx 合金 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of as-cast V-Alx alloys

均向低角度方向发生少量偏移, 表明 V 相的晶格常数增大。根据 V-Al 平衡相图^[13], V-Al 合金中当 Al 原子含量在 0at%~38at%时都能够形成 V 基固溶体, 并保持 bcc 晶体结构。Al 的原子半径比 V 原子半径大, Al 元素的添加使晶格产生一定的畸变, 引起 V 晶格膨胀, 从而使得 V 相晶格常数增大。

图 2 是不同 Al 含量的铸态 V-Alx 合金的 SEM 照片。从图中可以明显看出, 纯 V 的晶粒尺寸最大, 随 Al 含量增加, 合金晶粒尺寸减小, 晶粒细化明显。铸态 V-Alx 合金的晶粒尺寸与 Al 含量关系曲线如图 3 所

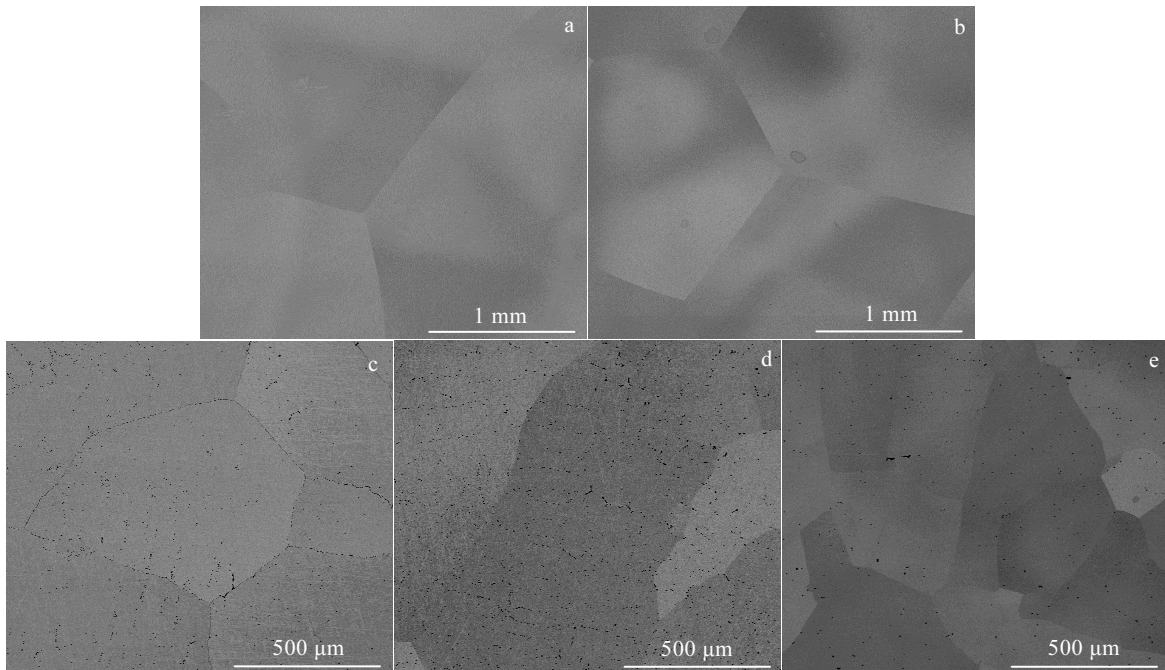


图 2 铸态 V-Alx 合金的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of the as-cast V-Alx alloys: (a) x=0, (b) x=5, (c) x=10, (d) x=20, and (e) x=30

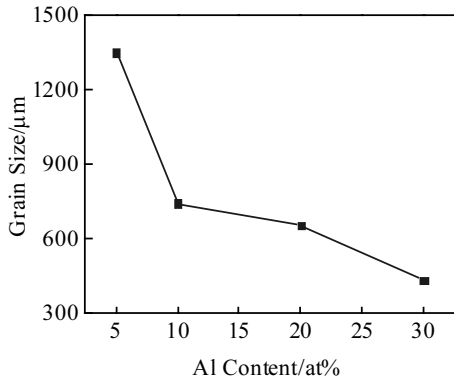


图 3 V-Alx 合金中晶粒尺寸与 Al 含量的关系曲线

Fig.3 Grain size of V-Alx alloys as a function of Al content

示。 $V_{95}Al_5$ 合金晶粒粗大, 平均晶粒尺寸约为 $1350 \mu m$, 晶界规则平整清晰, 基体明亮, 未观察到析出粒子, 如图 2b 所示。随 Al 含量增加, 观察到不同数量的细小黑色粒子析出。 $V_{90}Al_{10}$ 合金平均晶粒尺寸为 $740 \mu m$, 晶粒内部及晶界处开始析出粒子, 粒子的平均尺寸为 $5 \mu m$, 析出的粒子相体积分数约为 0.6% , 如图 2c 所示。 $V_{80}Al_{20}$ 平均晶粒尺寸为 $650 \mu m$, 析出粒子的数量开始增加, 且粒子尺寸发生变化, 相比 $V_{90}Al_{10}$ 合金较大, 粒子平均尺寸变为 $7 \mu m$, 沿枝晶臂呈网格

状析出分布, 粒子相的体积分数增加到 0.8% , 如图 2d 所示。 $V_{70}Al_{30}$ 合金的晶粒得到明显细化, 平均晶粒尺寸减小至 $430 \mu m$, 与 $V_{80}Al_{20}$ 合金组织相比, 粒状析出物在数量上明显减少, 均匀弥散分布在基体和晶界上, 粒子变得粗大, 平均粒子尺寸为 $8 \mu m$, 粒子相的体积分数也降至 0.1% , 如图 2e 所示。对于 $V_{95}Al_5$ 合金中未观察到黑色析出粒子, 推测这有可能是该合金组织中黑色粒子尺寸过小, 放大倍数不够而未能观察到。

图 4 显示了 $V_{95}Al_5$ 和 $V_{90}Al_{10}$ 合金中的黑色粒子的高倍 SEM 形貌和 EDS 能谱。可以看出, $V_{95}Al_5$ 合金组织中存在极细小呈长条状黑色粒子, 离散分布在晶界上, 粒子尺寸小于 $1 \mu m$, 如图 4a 所示。随着 Al 元素含量的增加, $V_{90}Al_{10}$ 合金中的析出相粒子发生粗化, 由之前的长条状变为短棒状, 边界比较圆整, 尺寸在 $5 \mu m$ 左右, 如图 4b 所示。

图 4c、4d 分别为对应图 4a 中区域 1 和点 2 处的 EDS 能谱。由 EDS 能谱对应峰值元素分析可以确认, 图 4a 中区域 1 为溶有 Al 的 V 基固溶体基体, 而图 4a 中点 2 处析出相粒子含有 V、Al、O 元素。由 V-Al 合金相图^[13]可知, 当 Al 原子分数在 $8\% \sim 38\%$ 之间时, 在低温下会出现 AlV_3 相, 但即使在 Al 元素含量低于 $8at\%$ 的 $V_{95}Al_5$ 合金中也依旧观察到黑色粒子的存在, 因而排除了 AlV_3 的可能性。依据 Zhang 等人^[8]的研究

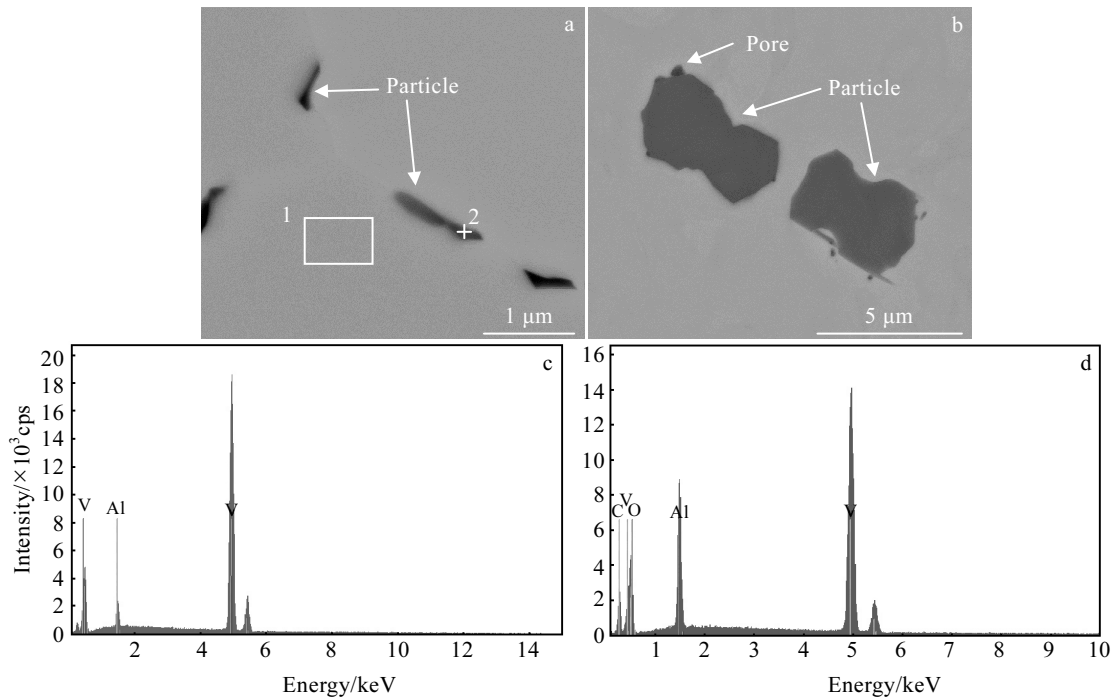


图 4 铸态 $V_{95}Al_5$ 和 $V_{90}Al_{10}$ 合金高倍 SEM 照片及图 4a 中区域 1 和点 2 的 EDS 能谱

Fig.4 High magnification SEM images of $V_{95}Al_5$ (a) and $V_{90}Al_{10}$ (b) alloys and EDS spectra of area 1 (c) and point 2 (d) in Fig.4a

结果,即使是在真空环境下熔炼 V-Al 合金,也无法保证完全去除 O 元素。

Al 元素与 O 元素有着极好的亲和性,依据 Keller 等人^[14]对 V-Al 合金氧化行为的研究结果,在熔炼过程中大部分 Al 原子进入 V 晶格形成固溶体的同时,也会有极少量的 Al 元素与残留的 O 元素结合形成 Al₂O₃。通过热力学计算 V 和 Al 氧化物的吉布斯自由能发现, Al₂O₃ 的吉布斯自由能始终低于 V 氧化物的吉布斯自由能,如图 5 所示。这表明在本实验熔炼条件下,Al 比 V 更容易与 O 结合,优先形成氧化物。结合图 1 合金的 XRD 图谱最终确定这些黑色粒子为 Al₂O₃。根据图 2 的结果,当 Al 原子分数在 5%~20% 之间时,合金组织中黑色 Al₂O₃ 粒子的含量随 Al 含量的增加而增多,但当 Al 原子分数达到 30% 时,Al₂O₃ 粒子含量反而减少。一种合理的推测是由于 Al 元素含量过高,足以在合金液体表面形成一层完整致密的 Al₂O₃ 膜,阻止了更多的 O 元素进入熔体内与 Al 原子反应生成 Al₂O₃ 粒子,因而使得 V₇₀Al₃₀ 中的 Al₂O₃ 粒子含量相对于 V₉₀Al₁₀ 和 V₈₀Al₂₀ 减少。

2.2 力学性能分析

图 6 为 V-Al_x 合金的晶格常数及维氏硬度随 Al 元素含量变化的关系曲线。从图中可以看出,随 Al 含量增加,晶格常数及硬度均随之线性升高。通过计算得到的 V-Al_x 合金的晶格常数要比纯 V 的晶格常数 (0.2995 nm) 大^[15]。由于 Al 的原子半径比 V 的原子半径大,当 Al 原子进入 V 晶格时将引起晶格膨胀,可以看到 V-Al_x 合金的晶格常数随 Al 元素含量的增加而线性增加,服从 Vegard 定律。Al 元素的添加使合金产生固溶强化,且随 Al 含量增加固溶强化作用随之增强。从图中看,合金硬度与 Al 含量关系直线斜率大于晶格常数与 Al 含量关系直线的斜率,表明随溶质

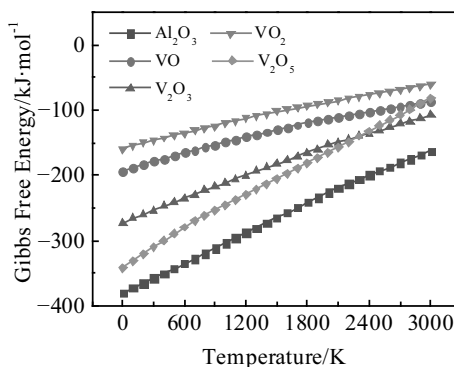


图 5 V 和 Al 氧化物的吉布斯自由能曲线

Fig.5 Gibbs free energy curves of vanadium and aluminum oxide

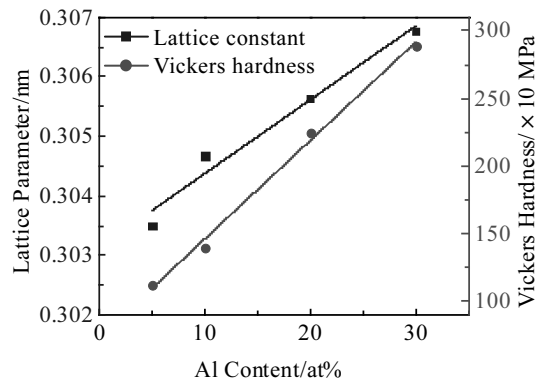


图 6 V-Al_x 合金的晶格常数和维氏硬度随 Al 含量的变化曲线
Fig.6 Lattice constant and Vickers hardness of V-Al_x alloys as a function of Al content

元素 Al 含量的增多,固溶强化效果表现得非常显著。考虑到合金中析出的硬脆 Al₂O₃ 粒子随 Al 含量增加而增多粗化,导致粒子的析出强化作用增强,同时基体细晶强化也会导致硬度升高。因此 V-Al_x 合金的硬度随 Al 含量呈线性增加是固溶强化、析出强化和细晶强化共同作用的结果。

图 7 为 V-Al_x 合金抗拉强度和延伸率与 Al 含量的关系曲线。由图 7 可见,随 Al 含量增加,合金的抗拉强度先上升后下降,延伸率持续下降。在 Al 含量为 5at% 时,铸态 V₉₅Al₅ 合金的抗拉强度为 236 MPa,比纯 V 的抗拉强度 (211 MPa) 提高了 12%; 此时的延伸率为 12%,相比纯 V 略有降低。当 Al 元素含量达到 10at% 时,合金抗拉强度下降,合金延伸率小于 1%,表现出极差的塑性。

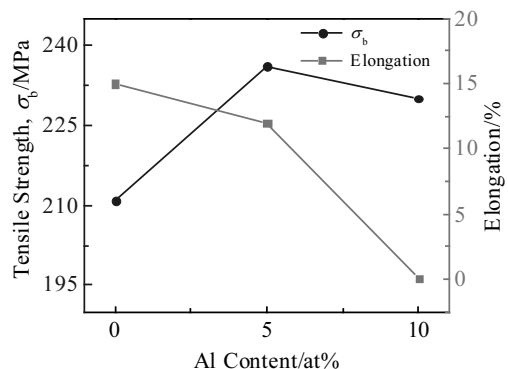
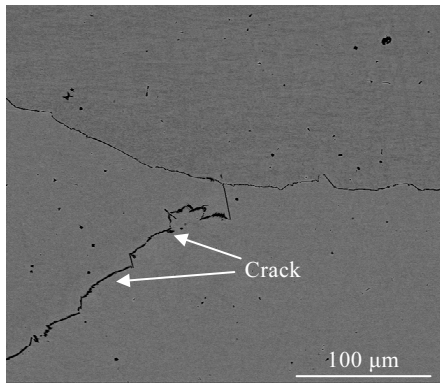


图 7 Al 含量对 V-Al_x 合金抗拉强度及延伸率的影响

Fig.7 Effects of Al content on the tensile strength and elongation of V-Al_x alloys

图 8 铸态 V₉₀Al₁₀ 合金的晶界裂纹Fig.8 Grain boundary crack of as-cast V₉₀Al₁₀ alloy

合金的力学性能与基体晶粒大小以及第二相的性质(形态、尺寸、分布和体积分数等)密切相关。由 Hall-Petch 公式可知,晶粒越细,强度越大,结合 V-Al_x 合金晶粒尺寸变化趋势,由于 Al 元素含量的增加使合金晶粒细化,产生了细晶强化;Al 原子进入 V 晶格为固溶强化;在拉伸过程中, V₉₅Al₅ 合金中由于沿晶界析出的极细小 Al₂O₃ 粒子的存在,Al₂O₃ 粒子钉扎位错和晶界,使得位错开动时阻力增大,位错移动困难致使塑性降低,同时需要更大的应力才能使合金断裂,从而提高了合金抗拉强度。当 Al 含量为 10at% 时合金抗拉强度下降,延伸率急剧下降,其原因在于尽管 V₉₀Al₁₀ 合金得到细晶强化和固溶强化,但由于第二相粒子发生粗化,分布在晶界上的第二相粒子严重降低了晶界强度,并在铸态组织的晶界上观察到了晶界裂纹(如图 8 所示),在拉伸过程中,裂纹沿第二相粒子与晶界界面处扩展,从而降低了合金强度。

3 结 论

1) 铸态 V-Al_x (x=5, 10, 20, 30, at%) 合金组织主要由 V 基固溶体和少量 Al₂O₃ 粒子组成。随着 Al 元素的含量增加,合金基体晶粒逐渐细化,合金中析出的 Al₂O₃ 粒子随 Al 含量增加逐渐粗化。

2) Al 含量在 5at%~30at% 范围内,随 Al 含量增加合金的硬度呈线性上升,抗拉强度和延伸率均随之下降。高 Al 合金 (Al>10at%) 表现出极差的强度和塑

性,不适合作为氢分离合金膜材料。

3) 在本实验合金组分中,含 5at% Al 时合金的抗拉强度和延伸率分别达到 236 MPa 和 12%,强度比纯 V 高出 12%,延伸率略低。为了满足 V-Al 合金塑性成形性而又保持较高的固溶强度,添加的 Al 含量应控制在 5at% 以获得良好的综合性能。

参考文献 References

- [1] Yun S, Oyama S T. *Journal of Membrane Science*[J], 2011, 375(1-2): 28
- [2] Yoshida H, Konishi S, Naruse Y. *Journal of the Less Common Metals*[J], 1983, 89(2): 429
- [3] Buxbaum R E, Marker T L. *Journal of Membrane Science*[J], 1993, 85(1): 29
- [4] Adhikari S, Fernando S. *Industrial and Engineering Chemistry Research*[J], 2006, 45(3): 875
- [5] Jiang Peng(江 鹏), Yu Yandong(于彦东), Song Guangsheng(宋广生) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(4): 868
- [6] Dolan M D, Kellam M E, McLennan K G et al. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2013, 38(23): 9794
- [7] Lee Y S, Ouyang C, Suh J Y et al. *Journal of Membrane Science*[J], 2012, 423-424: 332
- [8] Zhang Y, Ozaki T, Komaki M et al. *Scripta Materialia*[J], 2002, 47(9): 601
- [9] Nishimura C, Ozaki T, Komaki M et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2003, 356: 295
- [10] Jeon S I, Park J H, Magnone E et al. *Current Applied Physics* [J], 2012, 12(2): 394
- [11] Fleury E, Suh J Y, Kim D I et al. *Current Applied Physics*[J], 2012, 12(4): 1131
- [12] Jiang Peng(江 鹏), Song Guangsheng, Liang Daniel et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(3): 857
- [13] Okamoto H. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*[J], 2012, 33(6): 491
- [14] Keller J G, Douglass D L. *Oxidation of Metals*[J], 1991, 36(5-6): 439
- [15] Ma H F, Huang Z, Chen B et al. *Science China Physics, Mechanics and Astronomy*[J], 2010, 53(7): 1239

Effect of Al Content on Microstructure and Mechanical Properties of As-cast V-Al_x Alloy

Sun Bolin¹, Jiang Peng^{1,2}, Peng Guosheng¹, Shi Xiaobin¹, Zhang Shihong¹, Song Guangsheng¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Key Laboratory of Green Fabrication and Surface Technology of Advanced Metal Materials, Ministry of Education, Anhui University of Technology, Maanshan 243032, China)

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

Abstract: V-Al alloy membrane has good resistance to hydrogen embrittlement and high hydrogen permeability, which is expected to become a substitute material for replacing Pd alloy membrane in the future. The microstructure of V-Al alloy affects not only the hydrogen separation performance, but also the strength and plastic forming properties. A series of binary alloys of V-Al_x ($x=5, 10, 20, 30$, at%) were prepared by vacuum non-consumable arc melting. The effect of Al content on microstructure evolution and mechanical properties of as-cast V-Al_x alloy was investigated by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), Vickers hardness tester and tensile testing machine. The results show that the solidification microstructure of these V-Al_x alloys is composed of V-based solid solution and Al₂O₃ particles. The addition of Al element results in grain refinement, and causes the reduction of grain size with the increase of the Al content. When the content of Al element is 5at%, the elongation of the alloy slightly reduces, but the tensile strength reaches a maximum of 236 MPa, which is 12% higher than that of pure V. This is attributed to the combined effect of both solid-solution hardening and precipitation strengthening. When the content of Al element reaches 10at% or more, the Al₂O₃ particles coarsen, the tensile strength of the alloy decreases, the elongation decreases sharply, and the alloy loses plasticity.

Key words: V-Al binary alloys; Al content; microstructure; mechanical properties

Corresponding author: Song Guangsheng, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Key Laboratory of Green Fabrication and Surface Technology of Advanced Metal Materials, Ministry of Education, Anhui University of Technology, Maanshan 243032, P. R. China, E-mail: song_ahut@163.com