

W 掺杂的 Nb 基固溶体合金的结构和氢渗透性能

唐金亮, 王仲民, 严晓锋, 王 凤, 姚青荣, 邓健秋, 周怀营

(桂林电子科技大学, 广西 桂林 541004)

摘 要: 制备了 W 掺杂的 $\text{Nb}_{100-x}\text{W}_x$ ($x=2, 5, 8, 10, 16$) 合金, 采用 XRD、SEM、Sieverts 气体吸附技术、电化学方法和三点弯曲试验研究了掺杂量对合金结构、氢化物形成焓、氢扩散系数和抗氢脆力学性能的影响。研究证实, 熔炼制备 $\text{Nb}_{100-x}\text{W}_x$ 为 Nb-bcc 结构的固溶体合金, W 掺杂引起晶体结构畸变收缩, 其畸变行为随掺杂量增大更为明显。Nb 基固溶体在匀晶转变时存在非平衡转变, 形成富 W 和贫 W 区相间分散的枝状结晶形貌。随 W 掺杂量增大, 其枝状结构趋于更加细化和致密、分界明显。W 掺杂引起合金的氢化物形成焓增大、有利于 H 原子的释放, $\text{Nb}_{84}\text{W}_{16}$ 合金样品具有最大的氢扩散系数 ($1.66 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), 约是 Nb_{98}W_2 合金的 1.8 倍。W 掺杂提高 $\text{Nb}_{100-x}\text{W}_x$ 固溶体合金的抗氢脆性能, $\text{Nb}_{84}\text{W}_{16}$ 合金膜有最大的临界载荷值 (78.4 N) 和最大位移量 (0.83 mm), 分别是 Nb_{98}W_2 合金膜的 1.9 倍和 1.8 倍, 力学性能的改善与其枝状结晶结构有关。

关键词: Nb 固溶体; W 掺杂; 氢渗透; 氢扩散系数; 抗氢脆

中图分类号: TG139.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)08-2807-06

合金膜的选择性氢分离技术是解决半导体器件制造等领域对高纯度氢的需求的有效途径之一, 以钼及钼合金为代表的氢分离合金材料在氢分离领域得到广泛应用并实现了商业化^[1]。但由于钼属于贵金属, 这使得氢分离合金膜器件成本高昂, 因此, 具有低成本和氢渗透性能良好的第五副族 (VB 族) 元素 (钒、铌、钽) 及其合金被作为理想的替代材料。铌 (Nb) 金属具有优良的高温机械性能, 同时具有良好的氢亲和性, 是一类具有应用价值的氢分离膜材料。然而, 铌金属在氢化过程中存在严重的氢脆问题, 不能直接使用。相关研究证实^[2-5], 合金化是解决其氢脆问题的有效途径之一。Awakura 等^[6]开展了钨 (W)、钼 (Mo) 等组元添加对金属 Nb 的氢溶度和抗氢脆性能的研究。研究证实, 降低合金中的氢溶度能提高合金抵抗氢脆的能力, 而 Nb-W 合金随着 Mo 元素添加量增加, 合金的氢溶度随之减少。Zhang^[7]及 Yukawa^[8]等开展了 M ($M=\text{Ru}, \text{W}, \text{Mo}$) 组元添加对金属 Nb 的氢溶度和抗氢脆特性的影响, 证实 Nb-5mol%W 合金, Nb-5mol%Ru 合金, Nb-5mol%W-5mol%Mo 合金的氢溶度降低, 其抗氢脆性能得到明显提高^[6]。Zhang 等^[7]研究表明, Nb 合金添加钨 (W) 或钼 (Ru) 之后, 合金的氢扩散系数 (D_{H}) 增大。二元或多元掺杂使得 Nb 金

属的晶体微观结构随之发生变化, 固溶强化和新的相组织的生成对合金的渗氢性能和机械性能有着重要影响。Takano 等^[9]研究表明, Nb-bcc 固溶体是 Nb 基合金的主要渗氢通道, Nb-bcc 相承担着氢渗透功能, 共晶相承担着抑制氢脆的功能, 并提出了“两相共存, 功能分担”的观点。由此来看, 通过合理的元素掺杂合金化和结构调制, 可达到改善 Nb 金属氢脆问题的目的。本研究选取 W 为掺杂组元, 探讨了 W 掺杂量对 Nb 基固溶体合金结构、氢渗透性能和抗氢脆性能的影响。

1 实 验

本实验采用电弧熔炼方法制备 $\text{Nb}_{100-x}\text{W}_x$ ($x=2, 5, 8, 10, 16$) 合金。样品所用金属原料 (Nb、W) 纯度为 99.95%, 在氩气保护氛围下反复熔炼 4~5 次确保成分均匀。熔炼制备得到的合金锭用石英管真空密封后置于马沸炉中退火处理, 退火温度 1273 K, 退火时间 96 h, 后随炉冷却至室温。采用线切割方法制备合金膜片若干 (直径 16 mm, 厚度 0.6 mm)。另取 3~5 g 合金锭打磨、破碎、过筛 (200 目, 74 μm) 备用。采用 X 射线衍射仪 (XRD, Empyrean PIXcel 3D, Cu-K α) 表征合金相结构以及应用扫描电镜 (SEM, Hitachi S-4800 型) 分析其微观形貌。

收稿日期: 2019-08-16

基金项目: 国家自然科学基金 (51961010, 51901054); 广西自然科学基金 (2016GXNSFGA38001); 广西学位与研究生教育改革与发展专题 (YCSW2018144)

作者简介: 唐金亮, 男, 1991 年生, 硕士, 桂林电子科技大学材料科学与工程学院, 广西 桂林 541004, E-mail: tangjinliang2016@163.com

实验采用法国 PCT Pro2000 型 Sieverts 高压气体吸附分析仪测试合金样品的 PCT 曲线。待测合金粉末颗粒大小约为 74 μm , 质量约 0.5 g。测试样品在压力为 2 MPa 的氢气 (纯度 99.9999%), 温度 573 K 的条件下进行 5 次吸放氢循环以达到充分活化。随后分别在 573、613、653 K 下测试 PCT 曲线, 由 PCT 曲线计算平衡条件下的平台氢压 (p), 根据 Van't Hoff 公式,

$$\ln p = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{R} \quad (1)$$

绘制 $\ln p-1/T$ 曲线, 通过拟合直线的斜率计算样品的氢化物形成焓 (ΔH)。上述公式 (1) 中, R 为理想气体常数, ΔS 为熵变, p 为氢气压力。

实验采用恒电位阶跃法测试合金的氢扩散系数 (D_H)。所用电解质为 6 mol/L 的 KOH 溶液, 仪器为 Solartron SI1287 恒电位仪。实验条件: 4 次充放电, 100% 电荷状态, 阶跃电位和放电时间分别为 +600 mV 和 3600 s。阶跃后期有限扩散条件控制下的暂态电流 (i) 与时间 (t) 的关系可用公式 (2) 表述:

$$\lg i = \lg \frac{2nFSD(C_0 - C_s)}{d} - \frac{\pi^2 D}{2.303d^2} t \quad (2)$$

其中, i 为扩散电流密度 (mA/g), F 为法拉第常数 (96485 C/mol), D 为氢扩散系数 (cm^2/s), d 为合金颗粒的半径 (cm), n 为参与反应的转移电子数, S 为有效接触面积 (cm^2), C_0 为最初氢浓度 (mol/cm^3), C_s 为金属片表面氢浓度 (mol/cm^3), t 为放电时间 (s)。在电位阶跃下记录电流-时间 ($i-t$) 曲线, 用半对数坐标 $\lg i-t$ 的方式表达, 对曲线后半部分采用直线拟合, 由此得到的拟合直线的斜率标为 k , 即 $k = -0.43(\pi/d)^2 D_H$ 。有关恒电位阶跃法的详细介绍参见文献[5]。

实验采用 SHIMADZU (AGX-10) 万能试验机测试合金膜片抗弯强度, 所用样品为抛光后的厚 0.6 mm, 直径 16 mm 合金圆片, 在温度 573 K, 压力 0.2 MPa 的氢气氛围下合金膜片吸氢 30 min, 然后真空排空 30 min, 循环反复 5 次。随即冷却至室温后取出合金膜片, 装载在万能试验机试验台上, 以 $v=1 \text{ mm}/\text{min}$ 的速度加载应力, 记录载荷 (F) 和位移 (x) 曲线。在弹性范围内, 载荷 (F) 即为弯曲应力, 位移 (x) 即为挠度, 最大载荷和最大位移能够反映出合金膜片吸放氢后的抗弯性能。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Nb}_{100-x}\text{W}_x$ ($x=2, 5, 8, 10, 16$) 合金相结构

图 1 是 $\text{Nb}_{100-x}\text{W}_x$ ($x=2, 5, 8, 10, 16$) 合金样品的 XRD 精修图谱。由图 1 可知, 掺杂 W 制备的 $\text{Nb}_{100-x}\text{W}_x$ 合金样品均为单相结构 (Nb-bcc), 无其它相的衍射特

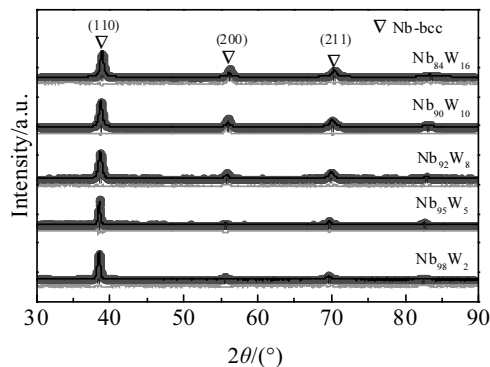


图 1 $\text{Nb}_{100-x}\text{W}_x$ 合金样品的 XRD 精修图谱

Fig.1 XRD refinement patterns of $\text{Nb}_{100-x}\text{W}_x$ alloy samples

征峰出现。随着 W 掺杂量增大, Nb 的主衍射峰向高角偏移, 掺杂后合金样品的晶间距离和晶格点阵常数都有明显的减小。

图 2 是 Nb (标准卡片 ICSD89-4760)、 $\text{Nb}_{100-x}\text{W}_x$ 合金精修后的点阵常数及晶胞体积参数。由图 2 可知, 掺杂后合金样品的晶胞体积都有明显的畸变收缩, 且晶格点阵常数 (a) 减小。Nb₈₄W₁₆ 合金的平均点阵常数 (a) 和晶胞体积分别为 0.327 56 nm 和 0.035 569 nm³, 相比纯铌分别减少了 1.08% 和 3.19%, 是系列二元 $\text{Nb}_{100-x}\text{W}_x$ 合金样品中晶格畸变程度最大的样品。W 原子半径 (0.137 nm) 比 Nb 原子半径 (0.143 nm) 小, W 元素部分替换 Nb-bcc 结构中的 Nb 原子占位会引起 Nb-bcc 晶体结构的畸变收缩^[10]。W 元素掺杂量与相应 Nb-W 固溶体的晶格畸变密切相关, 合金样品的晶格畸变收缩率随 W 掺杂量的增加而增大。因维持晶胞的结构稳定性,

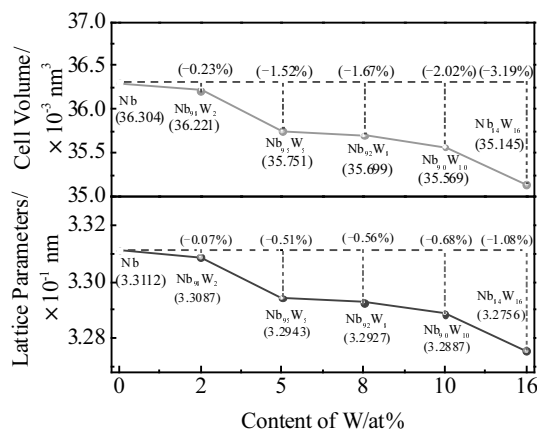


图 2 $\text{Nb}_{100-x}\text{W}_x$ 固溶体晶胞参数与 W 添加量的相互关系

Fig.2 Correlation of solid solution unit cell parameters and W addition of $\text{Nb}_{100-x}\text{W}_x$

相应的晶格参数 V 的改变要小些。该掺杂引起结构的变化问题已在我们前期的研究工作中得到了证实^[5,11-13]。

图 3 是纯 Nb 和 $\text{Nb}_{100-x}\text{W}_x$ 合金样品的 SEM 图。从图 3 中通过对比可知, W 元素掺杂引起 $\text{Nb}_{100-x}\text{W}_x$ 固溶体合金的相组织在微观结构上的明显变化。相比纯 Nb 的 SEM 图(如图 3a 所示),从图 3b 开始合金样品出现了灰/黑微区相间分布的组织结构特征,且随着 W 掺杂量的增加,灰/黑微区相间分布更趋于规则和致密。由前面的 XRD 分析可知,熔炼制备的 $\text{Nb}_{100-x}\text{W}_x$ 为 Nb 基固溶体(Nb-bcc),无其它新相生成。我们推测认为:熔炼制备合金样品时, Nb 固溶体匀晶转变时存在非平衡凝固现象,即先结晶的枝干和后结晶的枝间的成分存在差异^[10]。图 3b~3f 中呈灰白色的组织物是先结晶的富 W 的 Nb 基固溶枝晶,其呈条状或块状分布;而呈黑色的组织物是后结晶的少 W (或贫 W) Nb 基枝间固溶体,呈线状、或树枝状分散在基体上。W 掺杂量越大,则灰/黑微区相间分布的微观结构组织更加细化和致密、分界愈加明显。

2.2 $\text{Nb}_{100-x}\text{W}_x$ 合金样品 PCT 曲线及热力学分析

图 4 是 $\text{Nb}_{100-x}\text{W}_x$ ($x=2, 5, 8, 10, 16$)合金在 573、613、653 K 下的吸氢等温 PCT 曲线。如图 4 所示,随着温度升高,合金样品的 PCT 曲线向上和向左偏移,即合金吸放氢平衡时的平台氢压增大,合金的氢溶度减少^[14]。平台氢压增大,则说明温度升高后合金的氢化反应更困难,需要更大氢气压力和浓度才能达到吸

放氢动态平衡。同时,在同一个氢气压力下,合金在 613 K 下的氢溶度比 573 K 下的氢溶度小,而抵抗氢脆的能力则变大。

合金样品的热力学分析可以通过 Van't Hoff 等温式(公式(1))进行表述。合金的氢平台压取平台的前端压力(P_1)和后端压力(P_2)的中位数 $(P_1+P_2)/2$, 3 个温度下的 3 条 PCT 曲线的氢平台压对应 3 个点坐标 $(\ln p_1, 1/T_1)$ 、 $(\ln p_2, 1/T_2)$ 、 $(\ln p_3, 1/T_3)$, 通过线性拟合后得到斜率为 $k=-\Delta H/R$ 的直线。表 1 是 $\text{Nb}_{100-x}\text{W}_x$ 合金氢化过程的热力学参数。从表 1 可以看出, Nb_{98}W_2 合金的氢化物形成焓(ΔH) 小于 Nb_{95}W_5 合金的形成焓,而形成焓越大,则氢化反应放出的热量越少,氢化物越不稳定,在解吸过程中氢化物越容易分解释放出氢气。因此,氢化反应的形成焓越大,越有利于合金的氢渗透。表 1 中 $\text{Nb}_{84}\text{W}_{16}$ 合金的氢化反应的形成焓最大,表示随着 W 添加量的增大,合金的氢化物形成焓变大,更有利于合金膜的氢渗透性能。

2.3 $\text{Nb}_{100-x}\text{W}_x$ 合金的氢扩散系数计算与分析

图 5 是合金样品通过恒电位阶跃法测量的氢扩散电流-时间曲线。暂态电流(i)与时间(t)的 $\lg i-t$ 曲线分为 2 个阶段,即放电初始阶段和后期阶段。放电初始阶段中加载较大的阳极阶跃电位,合金面上电荷转移特别快,而氢浓度则急剧下降趋向零,且电流也随之下降。而后阶段则经历较长的时间,恒电位放电的速率由氢在合金膜晶格内的扩散决定,阳极电流

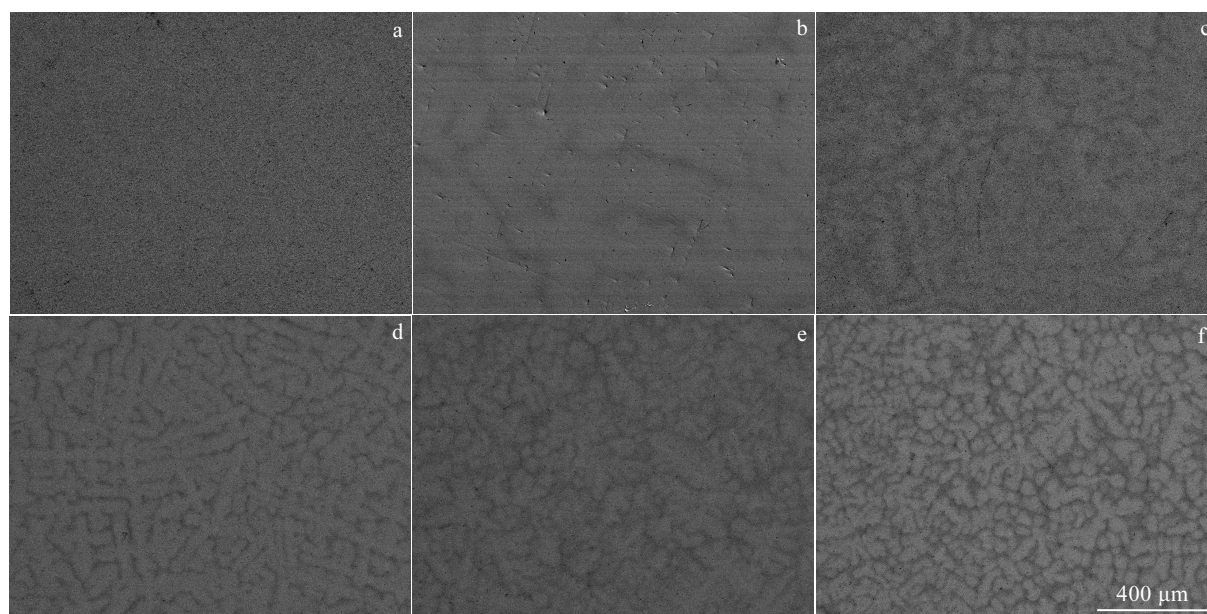


图 3 纯 Nb 和 $\text{Nb}_{100-x}\text{W}_x$ 合金样品的 SEM 图

Fig.3 SEM images of pure Nb (a) and $\text{Nb}_{100-x}\text{W}_x$ alloy samples: (b) Nb_{98}W_2 , (c) Nb_{95}W_5 , (d) Nb_{92}W_8 , (e) $\text{Nb}_{90}\text{W}_{10}$, and (f) $\text{Nb}_{84}\text{W}_{16}$

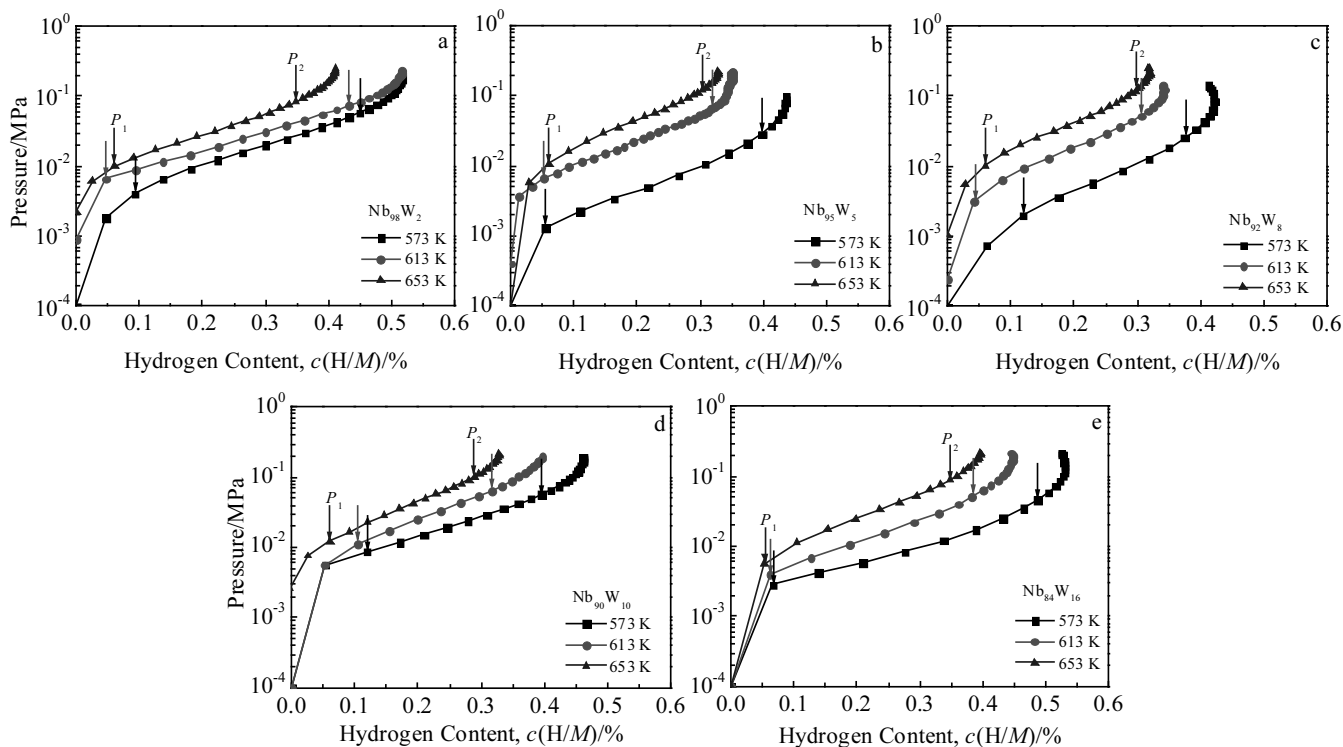


图4 Nb_{100-x}W_x ($x=2, 5, 8, 10, 16$)合金样品在不同温度下的等温 PCT 曲线

Fig.4 PCT curves of Nb_{100-x}W_x ($x=2, 5, 8, 10, 16$) alloy samples at different temperatures: (a) Nb₉₈W₂, (b) Nb₉₅W₅, (c) Nb₉₂W₈, (d) Nb₉₀W₁₀, and (e) Nb₈₄W₁₆

表 1 Nb_{100-x}W_x 合金氢化过程热力学参数

Table 1 Thermodynamic parameters of hydrogen absorption process of Nb_{100-x}W_x alloys

Nb _{100-x} W _x	$y=ax+b$	$(-\Delta H/R)/\times 10^{-3}$	$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$x=2$	$y=-4.2x+22.04$	-4.2	-34.9
$x=5$	$y=-3.96x+21.8$	-3.96	-32.9
$x=8$	$y=-3.67x+15.57$	-3.67	-30.5
$x=10$	$y=-3.35x+16.17$	-3.35	-27.8
$x=16$	$y=-3.13x+14.38$	-3.13	-26.1

下降趋向缓和, $\lg i$ 和 t 间有着较好的线性关系。基于球形电极扩散理论, 氢扩散系数 (D_H) 可以从 $\lg i-t$ 曲线后期阶段拟合直线的斜率计算, 结果如表 2 所示。由表 2 可知, Nb₉₈W₂ 合金的 D_H 为 $0.93\times 10^{-9} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$, Nb₉₅W₅ 合金的 D_H 为 $1.07\times 10^{-9} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$, 随着 W 添加量的增加, 合金样品的氢扩散系数也随之增加, Nb₈₄W₁₆ 合金的 D_H 为 $1.66\times 10^{-9} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$, 几乎是 Nb₉₈W₂ 合金的 1.8 倍。由氢化反应的形成焓计算可知, W 掺杂的 Nb_{100-x}W_x 合金的氢化物形成焓越大, 其氢化物越不稳定, 越易于 H 的释放, 因此 H 在其中的扩散速率得到提高^[15]。故同纯 Nb 相比, W 掺杂的 Nb 基固溶体合金的氢渗透性能得到了改善^[16]。

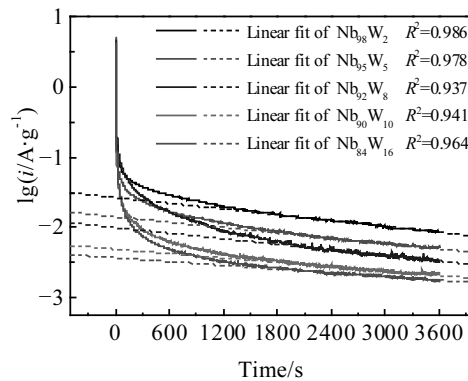


图5 Nb_{100-x}W_x 合金氢扩散电流-时间曲线

Fig.5 Current-time curves of Nb_{100-x}W_x alloys in hydrogen diffusion

表 2 Nb_{100-x}W_x 合金的氢扩散系数

Table 2 Hydrogen diffusion coefficient of Nb_{100-x}W_x alloys

Nb _{100-x} W _x	Fitted formula	$D_H/\times 10^{-9} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$
$x=2$	$y=-8.1\times 10^{-5}x-2.13$	0.93
$x=5$	$y=-9.36\times 10^{-5}x-2.37$	1.07
$x=8$	$y=-10.24\times 10^{-5}x-2.31$	1.17
$x=10$	$y=-12.59\times 10^{-5}x-1.85$	1.44
$x=16$	$y=-14.5\times 10^{-5}x-1.97$	1.66

2.4 Nb_{100-x}W_x 合金的抗弯力学性能分析

图 6 是 Nb_{100-x}W_x ($x=2, 5, 8, 10, 16$) 合金三点弯曲试验的载荷-位移曲线。在三点弯曲测试中, 合金膜正面受载荷应力 (F), 产生垂直膜片正面的位移 (L), 通过比较合金膜承受的最大载荷 ($F_{\max}$) 和最大位移量 ($L_{\max}$), 从而表征不同 W 掺杂量对合金膜改性的力学差异。表 3 是合金样品的最大载荷与最大位移的数据。图 6 和表 3 的结果表明, 随着 W 添加量增大, 合金膜承受的最大载荷和位移随之增大。当 W 掺杂量 (x) 为 10 时, Nb₉₀W₁₀ 合金膜承受的最大载荷和最大位移增大明显, 是 Nb₉₈W₂ 合金膜的 1.6 倍。当 W 掺杂量为 16 时, Nb₈₄W₁₆ 合金膜有最大的临界载荷值和最大位移量, 分别为 78.4 N 和 0.83 mm, 其数值分别是 Nb₉₈W₂ 合金膜的 1.9 倍和 1.8 倍。试验分析表明, Nb 固溶体合金膜承受最大载荷和最大位移与 W 的掺杂量密切相关, 即 W 掺杂量越大, 则相应合金膜承受的最大载荷和最大位移也越大。可能的原因有三: 其一, W 元素掺杂替换引起的固溶体晶格畸变收缩起到了固溶强化效果, 提高了合金膜的强度和硬度; 其二, W 掺杂形成的规则、致密的灰/黑微区相间分布组织结构特征起到了削弱晶格膨胀引起的内应力、抑制氢化物相 (β 相) 生成的效果; 其三, W 掺杂降低了 Nb 固溶体氢化物的氢溶度, 改善了合金膜的抗氢脆性能。

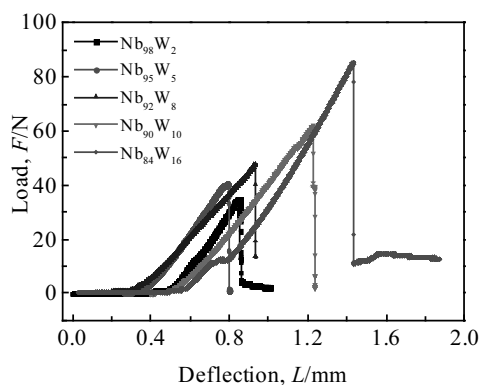


图 6 Nb_{100-x}W_x 合金三点弯曲测试的载荷-位移曲线

Fig.6 Load-displacement curves of three-point bending test for Nb_{100-x}W_x alloy

表 3 Nb_{100-x}W_x 合金三点弯曲试验数据

Table 3 Three-point bending test data of Nb_{100-x}W_x alloy

Nb _{100-x} W _x	$F_{\max}/N$	$L_{\max}/mm$
$x=2$	41.76	0.46
$x=5$	47.64	0.55
$x=8$	51.76	0.61
$x=10$	66.09	0.76
$x=16$	78.4	0.83

总之, 随着 W 掺杂量增大, Nb 基固溶体合金膜的抗弯曲力学性能和抗氢脆能力得到了提高。

3 结 论

1) 熔炼制备的 Nb_{100-x}W_x 合金为体心立方 (bcc) 结构的 Nb 基固溶体。W 掺杂引起 Nb-bcc 晶体结构畸变收缩, 随 W 掺杂量的增大, 其晶格畸变现象更为明显。

2) Nb 基固溶体在匀晶转变时存在非平衡转变, 形成富 W 区 (灰白色) 和贫 W 区 (黑色) 相间分散的枝状结晶组织形貌。随 W 掺杂量增大, 其灰/黑区相间分散的组织结构更加细化和致密、分界愈加明显。

3) 温度越高, Nb_{100-x}W_x 合金样品的氢溶度越小, 其氢平台压越大, 抵抗氢脆能力越强。高的 W 掺杂量引起合金的氢化物形成焓增大, 其氢化物稳定性降低, 有利于 H 原子的释放。

4) 随 W 掺杂量的增加, Nb_{100-x}W_x 固溶体合金的氢扩散性能得到明显改善。Nb₈₄W₁₆ 合金样品具有最大的氢扩散系数, D_H 数值达到 $1.66 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 约是 Nb₉₈W₂ 合金的 1.8 倍。

5) W 掺杂提高 Nb_{100-x}W_x 固溶体合金的抗氢脆性能。W 掺杂量越大, 则相应合金膜承受的最大载荷和最大位移也越大。Nb₈₄W₁₆ 合金膜有最大的最大载荷值 (78.4 N) 和最大位移量 (0.83 mm), 分别是 Nb₉₈W₂ 合金膜的 1.9 倍和 1.8 倍。

参考文献 References

- [1] Basile A, Gallucci F, Tosti S *et al.* *Membrane Science and Technology*[J], 2008, 13: 255
- [2] Yan Erhu, Min Ruonan, Huang Haoran *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2019, 44(31): 16684
- [3] Ohtsu N, Ishikawa K, Kobori Y *et al.* *Applied Surface Science* [J], 2016, 360: 566
- [4] Liu Fei, Xu Zejun, Wang Zhongmin *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 756: 26
- [5] Xu Zejun, Wang Zhongmin, Tang Jinliang *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 740: 810
- [6] Awakura Y, Nambu T, Matsumoto Y *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2011, 509S(2): 877
- [7] Zhang G X, Yukawa H, Nambu T *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2010, 35(3): 1245
- [8] Yukawa H, Nambu T, Matsumoto Y *et al.* *Materials Transactions*[J], 2008, 49(10): 2202
- [9] Takano T, Ishikawa K, Matsuda T *et al.* *Materials Transactions* [J], 2004, 45(12): 3360
- [10] Hu Gengxiang(胡庚祥), Cai Xun(蔡 珣), Rong Yonghua(戎

- 咏华) *et al. Fundamentals of Materials Science*(材料科学基础)[M]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press, 2010: 42, 263
- [11] Xu Zejun(许泽君), Wang Zhongmin(王仲民), Tang Jinliang(唐金亮) *et al. Journal of Guangxi University: Natural Science Edition*(广西大学学报: 自然科学版)[J], 2017(2): 639
- [12] Wu Yang, Wang Zhongmin, Wang Dianhui *et al. Scientific Reports*[J], 2017, 7(1): 1
- [13] Wu Yang, Wang Zhongmin, Wang Dianhui *et al. Applied Sciences*[J], 2018, 8(12): 2466
- [14] Suzuki A, Yukawa H, Nambu T *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2014, 39(15): 7919
- [15] Iwaoaka H, Ide T, Arita M *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2017, 42(38): 24176
- [16] Suzuki A, Yukawa H, Nambu T *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 645(S1): 107

Structure and Hydrogen-Permeation Properties of W-Doped Nb-Based Solid Solutions

Tang Jinliang, Wang Zhongmin, Yan Xiaofeng, Wang Feng, Yao Qingrong, Deng Jianqiu, Zhou Huaiying
(Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: The phase structure, hydride formation enthalpy, hydrogen diffusion coefficient (D_H) and mechanical properties of W-doped $Nb_{100-x}W_x$ ($x=2, 5, 8, 10, 16$) alloys were investigated by XRD, SEM, PCT analysis, electrochemical method and three-point bending test. The results indicate that melting-prepared $Nb_{100-x}W_x$ samples are Nb-based solid solutions with bcc structure. W-doping will induce the lattice distortion and shrink, and the distortion behavior is more obvious with the increase of W-doping content. Non-equilibrium transformation microstructure is observed in these $Nb_{100-x}W_x$ samples, which presents dendritic morphology with W-poor region dispersed in W-rich matrix. Dense and refined dendritic morphology is observed obviously in $Nb_{100-x}W_x$ ($x=10, 16$) samples. W-doping results in the increase of the value of hydride-formation enthalpy, and benefits H-release of corresponding hydride. Higher H-diffusion coefficient ($D_H=1.66 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) is obtained in $Nb_{84}W_{16}$ sample, which is about 1.8 times that of $Nb_{98}W_2$ sample. W-doping also improves the anti-hydrogen embrittlement capacity, and $Nb_{84}W_{16}$ sample has the largest critical load (78.4 N) and maximum displacement (0.83 mm), which is about 1.9 and 1.8 times that of $Nb_{98}W_2$ sample, respectively, indicating that the improvement of mechanical properties is related to its microstructure.

Key words: Nb-based solid solution; W-doping; hydrogen-permeation properties; H diffusion coefficient; anti-hydrogen embrittlement

Corresponding author: Wang Zhongmin, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, P. R. China, Tel: 0086-773-2291434, E-mail: zmwang@guet.edu.cn