

文章编号:2095-0411(2016)01-0018-05

轧制工艺对氢分离 $V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ 合金显微组织的影响

江 鹏, 吴王平, 王知鸢, 华同曙, 李晓艳, 苏少航
(常州大学 机械工程学院, 江苏 常州 213164)

摘要:采用扫描电镜、透射电镜技术,研究轧制工艺对氢分离 $V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ 合金显微组织的影响。轧制前的热处理和轧制温度对轧制态合金显微组织和性能有很大影响。研究表明:热处理提高了合金的单道次极限轧制率,不同轧制温度单道次极限轧制率相比于铸态合金提高量均在 30% 以上。合金在中温下轧制其组织发生软化,随温度升高轧制变形抗力降低,单道次轧制压下量增加,钒基体和 NiTi 相的塑性随之提高,变形后显微组织更加均匀。

关键词:轧制;显微组织; $V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ 合金;氢分离

中图分类号:TG 337

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2016.01.004

Effect of Rolling Processing on Microstructures of $V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ Alloys for Hydrogen Separation

JIANG Peng, WU Wangping, WANG Zhizhi, HUA Tongshu, LI Xiaoyan, SU Shaohang
(School of Mechanical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: The effect of rolling processing on microstructures of $V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ alloys for hydrogen separation has been investigated by using scanning electron microscopy and transmission electron microscopy. Heat treatment before rolling and rolling temperature has a great influence on the rolled microstructures and properties of $V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ alloys. The percent reductions in thickness per pass of the alloys have been improved by heat treatment, the values of percent reduction in thickness of the heat-treated alloys were up to 30% higher than those of the as-cast alloys at different rolling temperatures. Rolling deformation resistance decreases and rolling reduction per pass increases with increasing temperature due to microstructure softening when the alloys have been warm rolling, and the deforming abilities of V-matrix and NiTi phases has been improved, microstructures are more uniform after deformation.

Key words: rolling; microstructure; $V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ alloy; hydrogen separation

氢气目前主要用于冶金、化工、半导体和燃料电池等行业。半导体工业及燃料电池所采用的是高纯度氢气,氢中的杂质会严重影响其使用性能。然而目前绝大部分氢气是从碳氢化合物的水蒸气改质中生成的,这种方法得到的气体除氢气之外还含有 CH_4 、 CO_2 、 CO 、 H_2O 等杂质,因此将氢气从这些混

合气体中分离出来是制取纯氢的一个重要步骤^[1-2]。随着氢能源的普及,大规模、低成本地制备高纯氢是未来氢能源应用领域的重要课题^[1]。金属膜分离法具有抗氧化性好、热稳定性优异、氢选择性高等一系列优点,是一种比较有效的高纯氢的提纯方法^[3-4]。目前商业化应用的是 Pd-Ag 合金膜。Pd-

收稿日期:2015-03-18。

基金项目:常州大学科研启动基金资助项目(ZMF14020068);江苏省自然科学基金项目(BK20150268)。

作者简介:江鹏(1986—),男,安徽桐城人,博士,讲师,主要从事有色金属塑性成形研究。

Ag 合金膜的主要缺点是钯和银的价格高,导致其使用成本非常高,亟待开发廉价、高性能的非钯基氢分离合金膜。

第5族元素 V、Nb、Ta 具有 bcc(体心立方)结构,对氢表现出非常高的渗透率^[5-6],且机械强度高,价格比 Pd 金属低。但这几种金属吸氢后易导致氢脆。合金化与控制相组成仍然是提高膜的综合性能的有效途径^[7]。金属 V 比 Nb、Ta 能在更广的合金成分范围内保持 bcc 结构固溶体,因此受到广泛关注。Song 等^[8]对 $V_{85-x}Ti_xNi_{15}$ 系列合金的氢渗透性能进行研究,发现包含 NiTi 和 NiTi₂ 相的 $V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ 多相合金表现出很高的氢渗透率($1.01 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1/2}$)和较好的抗氢脆性能,其氢溶解度高于纯钒,而纯钒在此条件下发生严重氢脆,说明含有 NiTi 的多相组织能够使合金结构稳定。

合金膜的氢渗透通量与膜厚成反比,因此减小合金膜厚度可提高氢渗透通量,广泛应用于金属薄膜制造的轧制工艺可用来成形合金薄膜,减小膜的厚度,提高氢渗透通量。轧制分为冷轧(常温)和热轧(较高温度)。冷轧比较简单,但是由于加工硬化增加了材料硬度,需要在冷轧过程中间进行多次退火处理,以减少制成的金属膜中的缺陷。冷轧是被认为最适合金属膜的大规模制造。氢分离合金膜要达到所要求厚度,必须进行多次的冷轧和退火处理,这也必然导致加工成本的增加。热轧虽然能够增加合金的延展性,能制造出更薄的金属膜,但是需要在惰性气体中进行或轧制后进行抛光,才能减少氧化物的形成。由于氢分离钒基合金高温易氧化,高温轧制需要气体保护或特殊处理才能进行,成本很高。另外,V-Ti-Ni 多相合金包含较多的 NiTi₂ 脆性相,轧制过程易破碎产生裂纹,成形较困难。

作者之前的工作^[9],研究了热处理对 $V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ 合金的显微组织和硬度的影响,发现 800℃/18h 热处理工艺下合金的硬度最低,有利于合金的轧制成形。本文将对 $V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ 合金进行热处理后再进行中低温的轧制,研究 $V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ 合金膜的轧制工艺,分析合金轧制过程中显微组织演变规律,提高合金膜的性能。

1 实验部分

$V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ 合金用高纯的(99.9%)V、Ti 和 Ni 原料在真空电弧熔炼炉中制备。铸锭经多次翻转

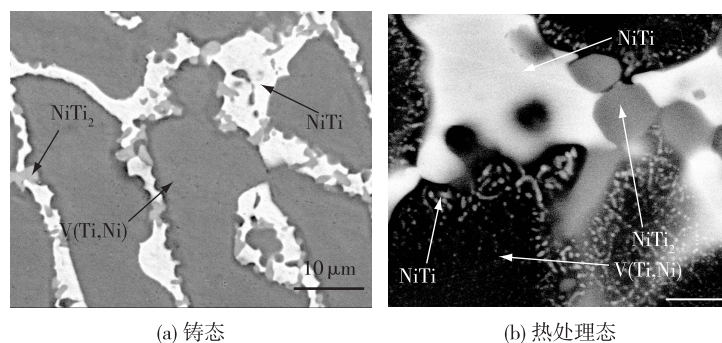
重熔以确保成分均匀。将熔炼后合金铸锭用线切割工艺切割成所需样品。由于 V-Ti-Ni 合金高温易氧化,因此本文合金热处理是在氩气保护下进行。试样放置于管式气氛(氩气)炉中在 800℃保温 18h,之后随石英管被取出于空气中冷却。分别在不同温度下对合金进行轧制。轧制温度为:室温、300、500、700℃。每个试样保温 10min 后快速取出进行轧制。轧机辊径为 70mm,轧制速度为 0.5m/s。

试样进行抛光后无需腐蚀,利用带能谱(EDS)的扫描电子显微镜(SEM)观察合金中显微组织形貌。透射电镜样品采用离子减薄仪进行减薄。离子减薄的工艺参数为:初始时离子束的射角为 8°,电压为 4.4kV,电流为 0.02mA。当试样中心出现微孔时,将入射角降低至 6°,并再减薄 20min。显微组织观察在 JEM-2100 型高分辨电镜上进行,加速电压为 200kV。

2 结果与讨论

2.1 合金铸态与热处理态显微组织

图1是 $V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ 合金铸锭及 800℃热处理 18h 后的背散射电子 SEM 图像。从图 1(a)中可以看出,铸态 $V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ 合金具有典型的枝晶凝固组织,有初生的枝晶相和两种枝晶间相存在于合金中。据以前的工作^[9]可知,初生的枝晶相为溶有 Ti、Ni 的 V 基固溶体,白色相为溶有少量 V 的 NiTi 化合物,另一微量相为溶有少量 V 的 NiTi₂ 化合物。图 2(b)是铸态 $V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ 合金在 800℃热处理 18h 后的显微照片,从图中可以看出有大量白色的粒子从 V 基固溶体中析出,粒子直径约为 100nm,据之前的工作可知,此析出粒子为溶有少量 V 的 NiTi 相(B2-CsCl 结构)。合金凝固时,由于成分过冷,液/固界面以树枝状向液体中长大,V 熔点高于合金元素 Ti 和 Ni 熔点,V(Ti, Ni)固溶体先凝固成树枝状骨架,同时向周围液相排出溶质原子,随后富集有溶质原子的液相凝固成枝晶外层部位,填充在枝晶之间形成枝晶间 NiTi 和 NiTi₂ 化合物,形成图 1(a)所示的显微组织。这种先后凝固的方式会造成合金溶质成分不均匀,形成偏析。另外,由于合金在水冷铜盘上熔炼,冷却速率较高导致 $V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ 合金初生相是过饱和的钒基固溶体。当合金在 800℃热处理 18h 时,温度升高,原子扩散加剧,导致细小的 NiTi 粒子从过饱和固溶体中脱溶析出。

图 1 不同状态的 $V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ 合金背散射电子 SEM 图像Fig.1 BSE-SEM images of $V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ alloys under different states

2.2 均匀化热处理对合金单道次极限轧制率的影响

不同温度下铸态和均匀化态 $V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ 合金单道次极限轧制率如图 2 所示。从图 2 可以看出, $V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ 合金的单道次极限轧制率随温度升高而升高,同时均匀化热处理对合金轧制成形能力有很大影响。

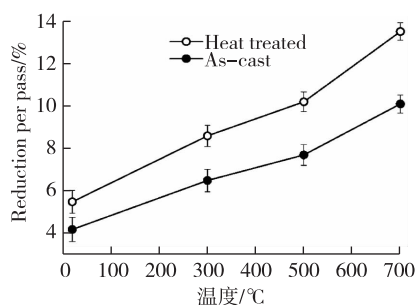
图 2 铸态和热处理态 $V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ 合金单道次极限轧制率与温度之间的关系Fig.2 Relationship of reduction per pass and rolling temperature for as-cast and homogenized $V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ alloys

表 1 列出了不同轧制温度下均匀化热处理合金

单道次极限轧制率及提高量。从表中可以看出,均匀化热处理提高了合金的单道次极限轧制率,不同轧制温度单道次极限轧制率相比于铸态合金提高量均达到 30% 以上,说明热处理制度(800℃热处理 18h)是合理的,能够提高合金的塑性和轧制成形能力。

表 1 均匀化热处理合金不同温度下的轧制率

Table 1 Rolling reduction per pass at various temperature

温度/℃	合金单道次极限轧制率		轧制率增加量/%
	铸态/%	热处理态/%	
室温	4.2	5.5	30.95
300	6.5	8.6	32.31
500	7.7	10.2	32.46
700	10.1	13.5	33.66

2.3 均匀化热处理对合金轧制组织的影响

从图 2 可知均匀化热处理对 $V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ 合金轧制性能在一定程度上有很大提高。合金性能取决于合金微观组织。图 3 呈现的是铸态和热处理态的合金在室温下轧制压下量 70% 时的电子背散射图片(水平方向为合金轧制方向)。

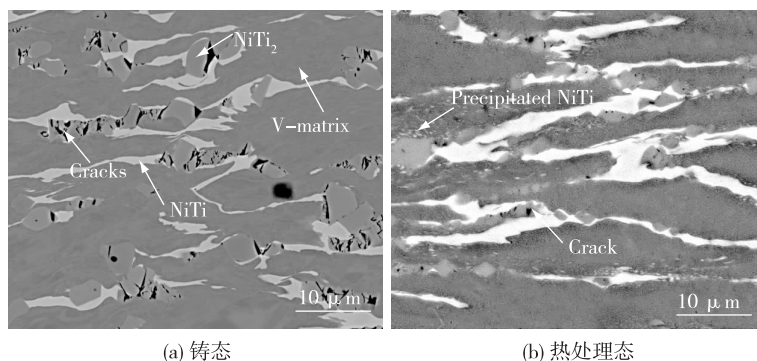


图 3 不同状态的合金在室温下轧制压下量 70% 的背散射电子显微组织

Fig.3 BSE-SEM images of 70% of rolling reduction for different state alloys rolled at room temperature

从图3明显可看出,在轧制过程中,铸态合金中硬脆不易变形的 $NiTi_2$ 相破裂情况严重,几乎每个 $NiTi_2$ 相都有裂纹(图3(a)),而热处理态合金中只有少量的 $NiTi_2$ 相产生裂纹(图3(b))。图2的曲线显示铸态合金的单道次轧制极限压下量低于热处理态合金,若超过极限压下量轧制, $NiTi_2$ 相裂纹将会扩展至钒基固溶体和 $NiTi$ 相,从而产生宏观裂纹。

铸态 $V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ 合金由于冷却速度较快使得钒基固溶体硬度非常高,塑性较低。在轧制变形过程中,钒基固溶体与 $NiTi_2$ 相界面变形难以协调,位错运动受阻后产生高的应力集中,容易在其界面形成裂纹,同时硬脆的 $NiTi_2$ 相受到压应力很大,造成其碎裂。 $V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ 合金在 $800^{\circ}C$ 、18h 制度下热处理后细小 $NiTi$ 粒子析出降低了钒基固溶体的硬度^[8],塑性得到很大提高。因此钒基固溶体的塑性提高,变形能力增强, $NiTi_2$ 相受到的作用力降低,碎

裂程度极大降低。

2.4 轧制温度对合金组织的影响

图4为 $V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ 合金在不同温度轧制压下量达到70%时的显微组织(水平方向为合金轧制方向)。从图中可以看出,70%轧制压下量下合金的显微组织均呈现出明显的流变特征,随着轧制温度的增加,合金的显微组织变得更加均匀,钒基体和 $NiTi$ 相变形量增大。当轧制温度在 $500^{\circ}C$ 及以上时,可以看到大部分不变形的 $NiTi_2$ 相被变形后的 $NiTi$ 相包围, $NiTi$ 相绕过 $NiTi_2$ 相继续变形拉长。图5为合金在室温下轧制,钒基体析出的 $NiTi$ 粒子的TEM图像。从图5中可以看出,轧制前的圆形 $NiTi$ 析出粒子在轧制后变形,沿轧制方向被拉长。析出的 $NiTi$ 粒子与钒基体的界面为共格界面^[9],它们能保持总体协调变形。

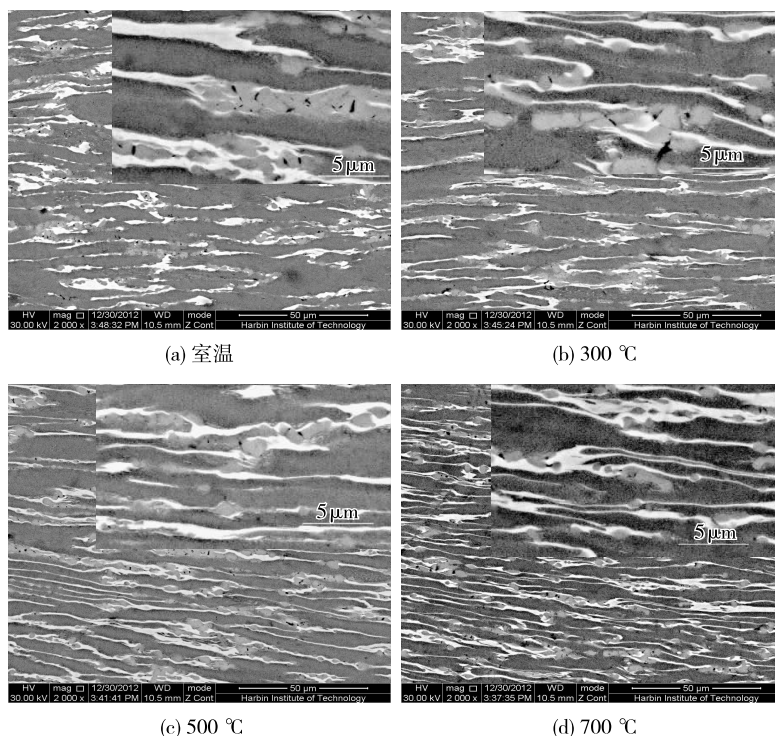


图4 $V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ 合金在不同温度下轧制压下量70%的显微组织

Fig.4 BSE-SEM images of 70% rolling reduction $V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ alloys rolled at various temperatures

合金在室温下轧制时,随着变形程度的增加,位错的密度不断增加,位错运动相互交割从而产生塞积和缠结等障碍,这些障碍阻碍了位错的进一步运动,使得合金变形的抗力增大,硬度升高,使得钒基体和 $NiTi$ 相此时变形不均匀。随着轧制温度升高,合金在产生加工硬化的同时发生软化,增殖的位错与回复消灭的位错呈动态平衡。因此合金中的位错

密度随轧制温度升高而有所降低,位错缠结程度降低。

因此,由于合金在中温下轧制发生软化,轧制变形抗力降低,单道次轧制压下量增加,钒基体和 $NiTi$ 相的塑性随之提高,变形更加均匀。轧制温度升高,位错密度降低,合金加工硬化程度降低,轧制后硬度也会随之降低。

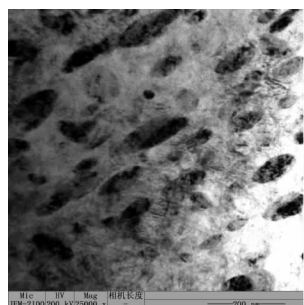


图5 室温下轧制钒基体中析出的NiTi粒子TEM图像

Fig.5 TEM image of NiTi particles rolled at room temperature

材料在热变形过程中,一般要同时发生2个过程:一是由于滑移变形使位错密度增加,引起加工硬化;二是回复和再结晶过程引起软化。本实验中,由于合金在温轧下变形,变形过程中只发生了加工硬化和软化。温度控制自扩散速率,自扩散速率又影响合金软化程度,因此随着轧制温度的增加,合金变形后的显微组织更加均匀。

3 结 论

1) $V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ 合金的单道次极限轧制率随着温度升高而升高,同时热处理提高了合金的单道次极限轧制率,不同轧制温度单道次极限轧制率相比于铸态合金提高量均在30%以上。 $V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ 合金在热处理后塑性得到很大提高,变形能力增强,轧制过程中NiTi₂相受到的作用力降低,碎裂程度极大降低。

2) 随着轧制温度的增加,合金的显微组织变得更加均匀,钒基体和NiTi相变形量增大。NiTi析出粒子在轧制后变形,沿轧制方向被拉长。

3) 合金在中温下轧制组织发生软化,随温度升高位错密度降低,轧制变形抗力降低,单道次轧制压下量增加,钒基体和NiTi相的塑性随之提高,变形更加均匀。

参考文献:

- [1] 丁红瑜,姚可夫.非晶合金透氢性能研究进展[J].稀有金属材料与工程,2014,43(7):1787-1792.
- [2] LUBITZ W, TUMAS W. Hydrogen: an overview[J]. Chemical Reviews, 2007, 107(10): 3900-3903.
- [3] SIRCAR S, GOLDEN T C. Purification of hydrogen by pressure swing adsorption[J]. Separation Science and Technology, 2000, 35(5): 667-687.
- [4] CHENG Y S, PENA M A, FIERRO J L, et al. Performance of alumina, zeolite, palladium, Pd-Ag alloy membranes for hydrogen separation from Towngas mixture[J]. Journal of Membrane Science, 2002, 204(1): 329-340.
- [5] BUXBAUM R E, KINNEY A B. Hydrogen transport through tubular membranes of palladium-coated tantalum and niobium[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1996, 35(2): 530-537.
- [6] WIPF H. Solubility and diffusion of hydrogen in pure metals and alloys [J]. Physica Scripta, 2001, 2001 (T94): 43-51.
- [7] PHAIR J W, DONELSON R. Developments and design of novel (non-palladium-based) metal membranes for hydrogen separation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, 45(16): 5657-5674.
- [8] SONG G, DOLAN M D, KELLAM M E, et al. V-Ni-Ti multi-phase alloy membranes for hydrogen purification [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(38): 9322-9328.
- [9] 江鹏,于彦东.热处理工艺对透氢 $V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ 合金的显微组织和硬度的影响[J].金属学报,2013,49(9): 1105-1112.

(责任编辑:李艳)