

氢分离合金冷轧成膜组织演变及透氢性能研究进展

杨波^{1,2}, 陈修^{1,2}, 唐柏林^{1,2}, 孟野^{1,2}, 顾亦诚^{1,2}, 史晓斌^{1,2}, 江鹏³, 宋广生^{1,2}

(1. 安徽工业大学 材料科学与工程学院, 安徽 马鞍山 243032)

(2. 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, 安徽 马鞍山 243032)

(3. 常州大学 机械与轨道学院, 江苏 常州 213164)

摘要: VB族难熔金属(Nb、V、Ta)与商用Pd相比,不但具有较高的氢渗透率而且价格低廉,成为备受青睐的新一代可替代Pd的新型氢分离膜材料。为了规模化制备高通量的氢分离合金膜,研究者们对铸锭合金先进行冷轧变形以获得大尺寸平面膜,然后通过退火处理提高渗透率从而达到提升合金膜通量效率的目的。从合金的冷轧成形性、轧态及后续退火态组织演变以及透氢性能3方面的研究进展进行综述,分析了冷轧成膜的成分效应,阐述铸态、冷轧态和退火态的微观组织与渗透率的关系。讨论了通过轧制结合后续退火改善组织结构,进而开发高通量氢分离合金膜研究所面临的问题,最后对通过冷轧成膜及后续退火实现低成本可规模化制备低厚度、高渗透率氢分离合金膜的前景进行展望。

关键词: 氢分离合金膜; 冷轧; 退火; 渗透率; 高通量

中图分类号: TB383; TQ116.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)07-2612-11

氢能因能量密度大、无毒无味无腐蚀、安全稳定等优点,同时具备燃烧值高而碳排放特性,是21世纪最具发展潜力的清洁能源,将在推动落实“双碳”目标、加快绿色低碳转型中发挥关键作用。氢是二次能源,可以通过不同方式进行制取,例如化石燃料制氢、含氢尾气副产物氢回收及电解水制氢等^[1]。相比于化石燃料和工业副产气制备的氢(灰氢),电解水制备的氢气(绿氢)纯度($\geq 99.7\%$)更高^[2-5],但仍然无法满足半导体和燃料电池对氢气纯度($\geq 99.999\%$)的要求^[6]。因此,氢气的分离和提纯就显得十分重要。

氢分离和提纯技术^[7]主要有变压吸附法(pressure swing adsorption, PSA)、深冷分离法及膜分离法。变压吸附法和深冷分离法耗能高,且得到的氢气纯度不高,不符合成本效益原则^[8];而膜分离法因具有易操作、能耗低、成本低等特点而备受青睐。金属膜分离法由于具有优异热稳定性能、高的氢选择性及耐腐蚀等优点而成为学者们研究的热点,其中Pd-Ag合金膜因其高氢选择性(纯度大于7N($>99.99999\%$),远高于燃料电池和半导体对氢纯度的要求)和优良的催化性能而得到应用^[9-12]。然而,由于Pd价格昂贵阻碍了其广泛应用,因此迫切需要开发低成本、最好不含钯的氢渗透合金膜^[10, 13-16]。V、Nb和Ta具有较高的氢

渗透性、自然丰富资源和较低的价格,被认为是Pd基氢分离合金膜潜在替代品^[17]。

目前,Nb、V、Ta基合金膜制备主要有铸锭切片和机械轧制2种方法,铸锭切片法制膜不论厚度还是二维平面尺寸均受限制,不宜进行大规模工业化应用。相比而言,机械轧制法易制造更大尺寸、更薄的平面合金膜,尤其室温冷轧制备合金薄膜更具有广阔发展前景。业已报道,Nb₃₅Mo₅Ti₃₀Ni₃₀^[18]、Nb₄₀Ti₃₀Co₃₀^[19]、(V₉₅Cr₅)₇₀Cu₃₀^[20]等铸态合金经过冷轧及后续退火,不仅厚度减薄,其渗透率也恢复到铸态水平,从而获得高通量合金膜。Nb₄₀Ti₃₀Co₃₀氢通量与膜状态及厚度的关系见图1^[19],铸态合金经冷轧减薄,其氢通量普遍比铸态低,但冷轧膜经退火后,氢通量迅速升高。当膜厚度约120 μm时,冷轧-退火态合金膜的氢通量约为铸态的7倍,这些信息都表明未来冷轧及后续退火是实现大规模制备Nb、V、Ta基合金膜有效的工艺手段。然而,冷轧成形性能也受组织影响,冷轧及退火过程中渗透率和组织也会发生显著变化。所以本文以高通量冷轧-退火态合金膜为主题,综述和分析了冷轧成形性能的影响因素,以及冷轧和退火过程中组织的演变及渗透率变化的原因,指出大尺寸平面膜制备存在的问题,并对高通量非Pb合金膜未来发展趋势进行展望。

收稿日期: 2022-05-25

基金项目: 国家自然科学基金(51875002, 51705038)

作者简介: 杨波,男,1997年生,硕士生,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

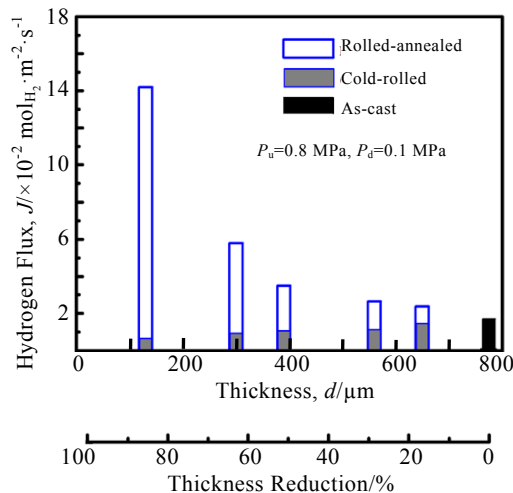


图 1 673 K 时 $\text{Nb}_{40}\text{Ti}_{30}\text{Co}_{30}$ 膜氢通量与膜厚度及减薄率的关系
Fig.1 Hydrogen permeation flux (J) at 673 K as a function of the thickness (d) and thickness reduction of the $\text{Nb}_{40}\text{Ti}_{30}\text{Co}_{30}$ membranes^[19]

1 合金膜高通量原理

1.1 高通量影响因素

膜分离气体基本原理是根据混合气体中各组分在压力的推动下通过膜的传递速率不同,从而达到分离目的^[21]。目前常见气体通过膜的分离机理有 2 种^[22]:其一,气体通过多孔膜的微孔扩散机理;其二,气体通过非多孔膜的溶解-扩散机理。一般情况下,金属膜中氢的渗透过程遵循溶解-扩散机理^[23-24]。式 (1) 表达了合金膜的渗氢原理^[25-27]:

$$J = DK \frac{P_u^{0.5} - P_d^{0.5}}{L} = \Phi \frac{\Delta P^{0.5}}{L} \quad (1)$$

式中, J 为氢通量; $\Phi = DK$, Φ 为合金膜的渗透率, D , K 分别为氢的扩散系数和溶解系数; $\Delta P^{0.5} = P_u^{0.5} - P_d^{0.5}$, P_u 、 P_d 分别为合金膜的进气段和出气段的气压; L 为合金膜的厚度。

由式(1)可知,在 $\Delta P^{0.5}$ 恒定时,为获得更高的氢通量 J ,一方面要求合金膜的厚度 L 尽可能更薄,另一方面要求合金膜的渗透率 Φ 更高。为使合金膜的厚度更薄,可以通过冷轧实现合金薄膜的制备(见图 2^[28])。虽然冷轧是制造更大尺寸、更薄的平面合金膜的方法,但合金本身的塑变成形性能却是获得更薄合金膜的关键,通常与成分和组织密切相关。此外,铸态合金经过冷轧后组织会发生显著变化,而渗透率 Φ 由材料成分和组织决定,这直接导致渗透率 Φ 改变进而影响到氢通量 J 大小。

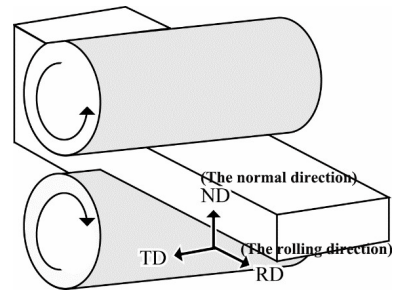


图 2 轧制备合金薄膜的试样形状和轧制方向示意图

Fig.2 Schematic illustration for the shape of the rolling sample and the rolling direction during alloys membranes fabrication^[28]

1.2 双相组织的渗透率

基于“多相构成,功能分担”设计理念^[29]提出的由渗氢相和抗氢脆相构成的合金膜双相组织中,抗氢脆相的渗透率远低于渗氢相,其相的形态和分布严重影响氢的渗透率。

图 3 展示了双相合金膜 3 种组织方式下相的形态与分布,每种方式下氢渗透方向均垂直于 Pd 层,图 3a 中渗氢相和抗氢脆相混合分布,图 3b 和图 3c 中两相组织的取向分别与氢渗透方向垂直、平行。 Φ_m 、 Φ_n 、 Φ_p 分别表示图 3a~3c 3 种合金膜的渗透率,借助有效介质理论的复合准则理论公式^[14,16,27], Φ_m 、 Φ_n 、 Φ_p 可分别表示为:

$$\Phi_m = \frac{\Phi_a V_a + \Phi_b V_b \frac{3\Phi_a}{2\Phi_a + \Phi_b}}{V_a + V_b \frac{3\Phi_a}{2\Phi_a + \Phi_b}} \quad (2)$$

$$\Phi_n = \frac{1}{\frac{V_a}{\Phi_a} + \frac{V_b}{\Phi_b}} \quad (3)$$

$$\Phi_p = \Phi_a V_a + \Phi_b V_b \quad (4)$$

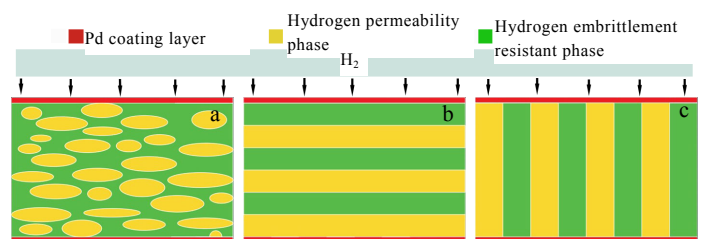


图 3 双相合金膜中相的形态与分布

Fig.3 Morphology and distribution of phases in dual-phase alloy membranes

式 (2)、(3)和(4)中, Φ_a 、 Φ_b 分别为合金膜中抗氢脆相、渗氢相的渗透率, $\Phi_a \ll \Phi_b$; V_a 、 V_b 分别为抗氢脆相、渗氢相的体积分数, 各膜的 V_a 、 V_b 相等, $V_a + V_b = 1$ 。式(2)~(4)表明: V_a 、 V_b 一定时, $\Phi_n < \Phi_m < \Phi_p$ 。由此可知, 相的形态和分布显著影响合金膜的渗透率, 对组织进行适当地控制, 有助于提高合金膜渗透率。

2 铸态合金冷轧成形性能

铸态合金通过冷轧减薄需要其本身具有良好的塑性成形性能。在氢分离合金的实验^[14,30]中, 研究者利用硬度间接反映塑性成形的能力, 而直接反映合金塑性成形性能的参数指标是轧制压下率。

硬度是材料在一定条件下抵抗本身不会发生残余变形的物体压入的能力, 就被测材料而言, 硬度是在一定的压头和试验力的作用下反映出材料的弹性、塑性、强度和韧性等一系列综合力学性能的指标^[31]。在静态力硬度试验方法中, 维氏硬度试验常用来测定一些小、薄试样的硬度^[32-33], 这正是用维氏硬度仪来测定小、薄氢分离合金试样硬度的原因^[14,34-36], 也是薄板基本成形性研究的参数之一^[37]。

直接反映合金膜轧制成形性能好坏的指标—压下率表达式如式(5)^[38-40]:

$$r = \frac{t_0 - t}{t} \quad (5)$$

式中, r 为压下率, t_0 为原始合金试样厚度, t 为经过轧制的合金试样的厚度。在轧制过程中肉眼观察到试样表面裂纹之前的最大压下率称为最大轧制压下率^[14], 反映了板材在成形过程中体现的极限抗塑性破裂能力。

2.1 多相合金的冷轧成形性能

同一合金体系中, 组元之间的相对含量直接决定着铸态合金的轧制压下率, 对冷轧成形性能产生很大影响。如图 4 铸态合金 Nb-Ti-Ni 系因元素含量的不同导致最大冷轧压下率(r_u)发生变化, 这与组织密切相关。就 r_u 值大小而言, 图 4 中◎、○表示的合金成形性较高, 而▲、■、●表示的合金成形性较低。其中, 较大 r_u 值的合金位于与共晶和初生相成分连线对应的 $Ti_{50}Ni_{50}$ 和 $Nb_{85}Ti_{15}$ 成分线附近, 这与研究结果^[14,41] (在共晶与初生相成分连线附近的 Nb-Ti-Ni 合金具有较大的可塑性)一致。并且, 文献[42]中的铸态 $Nb_{40}Ti_{30+x}Ni_{30-x}$ ($x=0, 2, 4$) 合金塑性也符合此研究结果。具有与 Nb-Ti-Ni 合金类似组织(初生固溶体相+共晶相)的 Nb-Hf-Co^[23,26,43-44]、Nb-Ti-Co^[45-47] 合金是否具有类似规律, 这方面需要实验支持和理论探讨。另外, 合金的 r_u 值较低的原因是其含有大量的脆性化合物, 如贫 Ti 侧的 $NbNi_3$ 、 Nb_7Ni_6 及富 Ti 侧的 $NiTi_2$ ^[14,48],

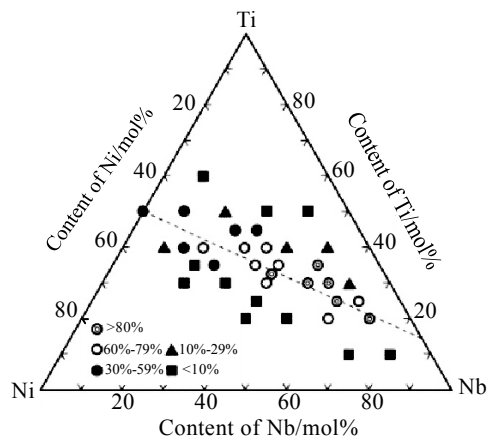


图 4 不同成分的 Nb-Ti-Ni 合金最大冷轧压下率统计

Fig.4 Statistic of ultimate cold rolling reduction rate (r_u) of Nb-Ti-Ni alloys (the r_u of alloys located near line connecting B2-TiNi and bcc-Nb are higher)^[14]

其极易造成裂纹的产生与扩展, 如 V-Ti-Ni 合金冷轧过程中裂纹从脆性 $NiTi_2$ 相中萌生(图 5)^[39]。由此可见, 脆性相的存在不利于铸态合金的冷轧成形。相比而言, 在热轧开裂的 $V_{90}Fe_5Al_5$ 合金中引入 Cu, 具有良好塑性的 Cu 以偏晶形式存在进而使铸态合金即使进行冷轧也具有很好的塑性成形性能, 且随 Cu 含量的增加, 铸态合金冷轧成形性能变得更好(图 6)^[10]。因此, 为保证铸态合金良好的冷轧成形性能, 应引入塑性较好的相, 避免大量脆性相存在。考虑到 Nb-Cu、V-Cu 相图中 Cu 可以以偏晶形式存在^[20,49], 因此引入 Cu 可以作为提高铸态 Nb 基、V 基合金冷轧成形性能的手段, 进而促进冷轧氢分离薄膜的大规模制备。

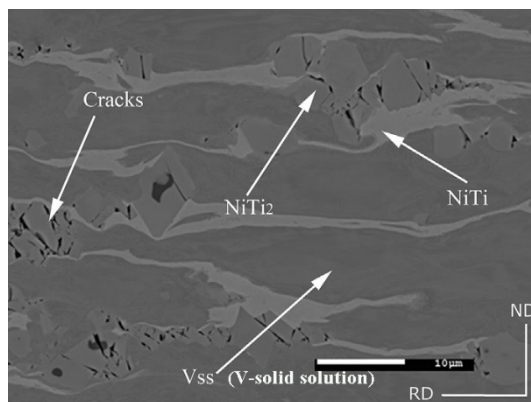


图 5 铸态 $V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ 合金经冷轧后的 SEM 形貌

Fig.5 SEM morphology of as-cast $V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ alloy after cold rolling^[39]



图6 $(V_{90}Fe_5Al_5)_{100-x}Cu_x$ ($x=0, 10, 15$) 合金铸锭的轧制箔
Fig.6 Rolled foils of $(V_{90}Fe_5Al_5)_{100-x}Cu_x$ ($x=0, 10, 15$) as-cast ingots^[10]

2.2 单相合金的冷轧成形性能

单相固体中的溶质原子种类和含量对变形行为有着不同作用。Kim 等人^[30]用维氏硬度值间接评估单相铸态 $V_{100-2x}Fe_xAl_x$ ($x=2.5, 5, \text{at}\%$) 合金及单相合金 $V-M_x$ ($M=Fe, Al; x=5, 10, \text{at}\%$) 的冷轧成形性能, 硬度值较低的样品被认为更具延展性, 各单相铸态 V 基合金的维氏硬度值见图 7。对于各相同体系的 V 基合金, 铸态合金硬度值随着元素含量增加而变大, 这是由于更多溶质元素的引入使晶格畸变的程度增大而导致硬化。但有趣的是, 对于相同含量的 Fe 和 Al 元素时, Fe 的固溶硬化效果更显著, 即使向 V 中引入 10% 的 Al, 其硬度也远低于 V-5Fe 合金, 这意味着 V-Al 合金的冷轧成形性能比 V-Fe 合金更好。这可能是由于 Fe 的引入使 Fe-V 之间电子重叠数和 V 所带电荷数远大于 Al-V 合金中 Al-V 之间电子重叠数和 V 所带的电荷数, 这意味着 V-Fe 体系中的原子间结合强度更大, 从而使体系在特定晶向的内聚力更大, 造成材料塑性降低^[50]。此外, 原子间结合力增大, 滑移系更难开动, 这应该是 V-Fe 合金难以冷轧成形的本质。表 1 给出了各铸态氢分离合金的 r_u 值和维氏硬度值。

目前, 对于含不同合金化元素的单相合金冷轧成形性能的差异的原因难以直接分析, 需要更多借助第一性原理计算进行深层次的机理研究。比如马明光和贾瑞瑞^[50,52]分别借助第一性原理计算分析了 α -Fe 氢脆的原因以及 Cu 和 Nb 的存在对 Sanicro 25 钢塑性的影响。此外, 也可以根据固体与分子经验电子理论 (empirical electron theory, EET)^[53-54]来分析材料的塑性, 促进氢分离合金冷轧成形性能的研究, 有助于氢分离合金膜的大规模制备。

3 冷轧态组织及渗透率

研究者们^[14,18,19,55-57]对铸态合金进行轧制, 发现轧制态合金的渗透率显著降低。并且, 目前已知一些铸态合金冷轧膜性能结果^[14,18,19,55]都表明冷轧会使合金膜的渗透率降低。一些研究也表明, 随着冷轧压下量

的增加, 合金的厚度虽然得到降低, 但渗透率的降低却更明显^[14, 19], 这直接导致氢通量的损失。究其原因是, 冷轧合金膜渗透率的降低与晶界、位错和各向异性组织(相的形态与分布)等有着很大的关系。

3.1 晶界、位错及对渗透率的影响

自 Nb、V、Ta 基合金膜研究以来, 由于“多相构成, 功能分担”设计思想的提出, 双相合金成为了研究的热点, 力学性能较好的共晶相起到抗氢脆作用, 固溶体相作为主要的渗氢通道, 这使研究者们忽视了对单相氢分离合金膜的研究。因此, 单相氢分离合金膜的冷轧很少见到报道。为了排除相的形态与分布对冷轧态合金膜渗透率的影响, 进而简单地分析位错和晶界导致冷轧态合金膜渗透率下降的原因, 现对冷轧态单相 V 基合金膜的渗透率降低的原因进行分析。

单相铸态 V-15Ni(质量分数, %)合金的位错密度为 $0.27 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, 经过冷轧后位错密度变为 $1.08 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, 单位体积的晶界面积从 7.2 mm^{-1} 变为 330 mm^{-1} , 合金膜厚度方向的渗透率显著降低, 晶粒沿着轧制方向被拉长(图 8b)^[51], 渗透率的降低显然与位错和晶界有关。但另一方面, 位错有可能促进扩散, 这取决于氢渗透方向和位错之间的取向关系。1965 年, Bauer^[58]指出位错对扩散的影响应该考虑溶质原子沿着与位错线平行的方向运动, 他认为沿着平行于位错线方向运动具有较小的扩散激活能, 而沿垂直方向运动则具有较大的扩散激活能。铸态 V-15Ni 合金经过冷轧后, 形成大量位错, 其可能垂直或近似垂直于氢渗透方向(膜厚度方向), 从 Bauer 的理论出发, 这不利于氢的渗透。所以, 冷轧形成的高密度位错、空位等缺陷会沿着晶界附近分布^[51,59], 这些高密度缺陷与氢原子相互作用, 产生了捕获氢原子的氢陷阱^[19], 反过来又阻止氢原子的填充, 阻止氢原子扩散的进行。从晶界的角度分析, 冷轧使铸态合金中高角度随机晶界转变成特殊晶界, 这类随机晶界有大量过剩的自由体积^[59], 冷轧使溶解和扩散的自由体积减少, 导致合金

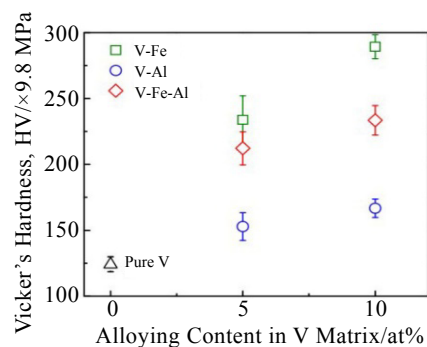


图7 铸态 V 基合金的维氏硬度

Fig.7 Vickers hardness of as-cast V-based alloys^[30]

表 1 铸态氢分离合金的最大冷轧压下率及维氏硬度

Table 1 Ultimate cold rolling reduction (r_u) and Vickers hardness of as-cast hydrogen separation alloys				
Alloy	$r_u/\%$	Vickers hardness, HV/ $\times 9.8$ MPa	Microstructure	Ref.
Nb ₄₀ Ti ₃₀ Ni ₃₀	64.95	-	bcc-(Ni,Ti)+{ bcc-(Ni,Ti)+B2-TiNi}	[34]
Nb ₄₀ Ti ₂₈ Zr ₂ Ni ₃₀	53.90	-	-	
Nb ₄₀ Ti ₂₆ Zr ₄ Ni ₃₀	56.66	-	-	
Nb ₄₀ Ti ₂₄ Zr ₆ Ni ₃₀	60.65	-	-	
Nb ₄₀ Ti ₂₂ Zr ₈ Ni ₃₀	55.74	-	-	
Nb ₄₀ Ti ₂₀ Zr ₁₀ Ni ₃₀	71.86	-	bcc-(Nb, Ti, Zr)+B2-(Ti, Zr)Ni	
Nb ₄₀ Ti ₁₈ Zr ₁₂ Ni ₃₀	70.17	-	bcc-(Nb, Ti, Zr)+B2-(Ti, Zr)Ni+ZrNi	
Nb ₄₀ Ti ₁₇ Zr ₁₃ Ni ₃₀	36.70	-	-	
Nb ₄₀ Ti ₁₆ Zr ₁₄ Ni ₃₀	14.89	-	-	
Nb ₄₀ Ti ₁₅ Zr ₁₅ Ni ₃₀	24.11	-	bcc-(Nb, Ti, Zr)+B2-(Ti, Zr)Ni+ZrNi	
Nb ₄₀ Ti ₁₃ Zr ₁₇ Ni ₃₀	29.02	-	-	
Nb ₄₀ Ti ₁₂ Zr ₁₈ Ni ₃₀	6.45	-	-	
Nb ₄₀ Ti ₁₀ Zr ₂₀ Ni ₃₀	13.67	-	-	[42]
Nb ₄₀ Ti ₂₆ Ni ₃₄	44.97	-	-	
Nb ₄₀ Ti ₂₈ Ni ₃₂	51.99	-	bcc-(Nb, Ti)+B2-TiNi+rhombohedral-NbNi	
Nb ₄₀ Ti ₃₀ Ni ₃₀	71.99	-	bcc-(Nb, Ti)+B2-TiNi	
Nb ₄₀ Ti ₃₂ Ni ₂₈	82.05	-	-	
Nb ₄₀ Ti ₃₄ Ni ₂₆	71.06	-	bcc-(Nb, Ti)+B2-TiNi	
Nb ₄₀ Ti ₃₆ Ni ₂₄	64.97	-	-	[14]
Nb ₄₀ Ti ₃₀ Ni ₃₀	>80	-	bcc-(Nb, Ti)+B2-TiNi	
V-15wt%Ni	≥83.33	-	bcc-(V, Ni)	[51]
V	-	123.72	bcc-V	[30]
V ₉₅ Al ₅	-	153.25	bcc-(V, Al)	
V ₉₀ Al ₁₀	-	167.19	bcc-(V, Al)	
V ₉₅ Al _{2.5} Fe _{2.5}	-	212.44	bcc-(V, Al, Fe)	
V ₉₀ Al ₅ Fe ₅	-	233.86	bcc-(V, Al, Fe)	
V ₉₅ Fe ₅	-	234.24	bcc-(V, Fe)	
V ₉₀ Fe ₁₀	-	289.94	bcc-(V, Fe)	

膜的渗透率降低。同时，多晶材料中晶界的连通性是决定晶界输运性能的关键因素^[60]。冷轧使晶界平行于轧制方向，导致合金膜厚度方向的晶界的连通性降低，也不利于厚度方向的氢原子扩散。因此，这些因素共同导致冷轧态的 V-15Ni 的渗透率显著低于铸态水平。

但是，考虑到在平行于冷轧方向的晶界的连通性更高，以及相对于膜厚度方向的位错的取向又会发生改变，这些会对冷轧方向的渗透率有何影响，需要进一步研究。此外，一些氢陷阱属于可逆陷阱。虽然在高压下合金膜的溶解度会提高，当缺陷中氢原子的数量增多时形成了氢压，促进扩散，但冷轧态合金膜厚度方向的渗透率依然很低^[18,61]。

3.2 相组成及对渗透率的影响

合金膜的渗透率不仅受冷轧过程中产生的位错影响，同时相的形态与分布的变化也影响合金膜的渗透率。与冷轧态单相合金膜相比，由于双相合金膜中存在双相组织，使得冷轧态合金膜的各向异性更加突出。所以，分析冷轧过程中相的形态与分布的变化对合金膜渗透率影响极其重要。组织为“初生固溶体渗氢相+共晶相”的合金(如 Nb₄₀Ti₃₀Ni₃₀^[14,28]、Nb₃₅Hf_{32.5}Co_{32.5}^[23]、Nb₁₅Hf_{42.5}Ni_{42.5}^[62])，以及组织为“固溶体渗氢相+Cu 基固溶体相”的合金(如(V₉₅Cr₅)₇₀Cu₃₀^[20])为已报道的氢分离双相合金。这 2 种冷轧态双相合金的相形态与分布对渗透率的影响具有相似性，所以下面仅以组织为“固溶体相+共晶相”的合金来分析相的形态与分布对冷轧态合金渗透率的影响。

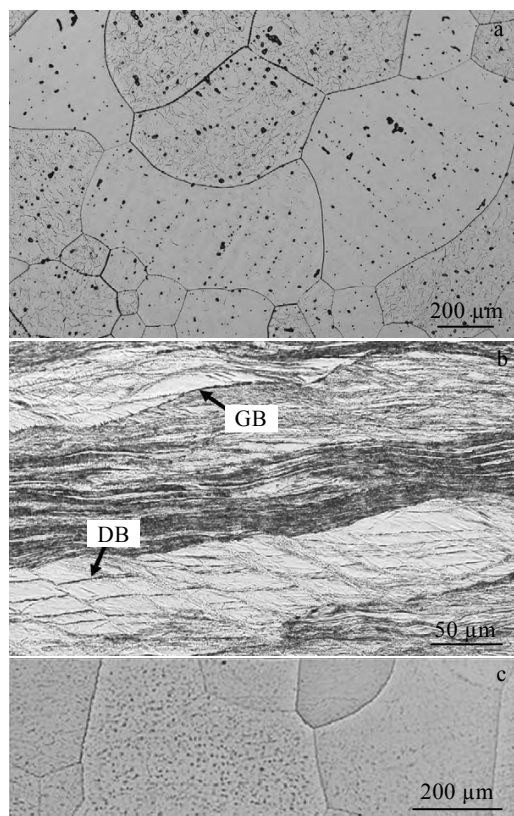


图8 铸态、冷轧态和轧制-退火态 V-15Ni (质量分数, %) 合金的 OM 组织

Fig.8 OM microstructures of as-cast (a), cold rolled (b), and rolled-annealed (c) V-15Ni alloys^[51]

1.2 节的复合准则理论地解释了冷轧态膜中相的形态和分布及其与氢渗透方向取向关系对合金膜渗透率的影响, 但事实是否如此, 可以借助热锻-热轧态 $\text{Nb}_{40}\text{Ti}_{30}\text{Ni}_{30}$ 合金组织^[28]进一步进行讨论。 $\text{Nb}_{40}\text{Ti}_{30}\text{Ni}_{30}$ 合金经过热锻和热轧后, 仍保留着与冷轧态 $\text{Nb}_{40}\text{Ti}_{30}\text{Co}_{30}$ 合金^[19]形貌相似的组织, 见图9。在 673 K 下进行渗氢测试, 结果表明: 沿 RD、ND 方向的氢渗透率分别 4.4×10^{-8} 、 $0.4 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2}$, 沿 RD 的渗透率是铸态的 2.5 倍, 大于沿 TD 和 ND 方向的渗透率(图9中的 ND、TD、RD 与图2中的 ND、TD、RD 相对应)。此外, 由于 $\text{Nb}_{40}\text{Ti}_{30}\text{Ni}_{30}$ 铸锭的热锻-热轧的温度为 1173 K, 此温度基本处于退火使冷轧态 $\text{Nb}_{40}\text{Ti}_{30}\text{Ni}_{30}$ 合金^[14]的硬度恢复到铸态合金硬度的温度水平。这表明样品在此条件下位错等缺陷已大量消除, 甚至可能具有接近于铸态的位错密度水平, 进而排除位错等缺陷对渗透率的影响, 说明在冷轧态合金膜厚度方向上, 相的形态与分布是导致合金膜渗透率降低的主要原因。并且, $\Phi_{\text{ND}} < \Phi_{\text{铸态}} < \Phi_{\text{RD}}$, 这与复合准则分析的结果 ($\Phi_{\text{n}} < \Phi_{\text{m}} < \Phi_{\text{p}}$) 完全一致。

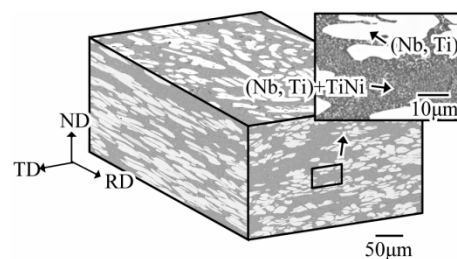


图9 热锻-热轧态 $\text{Nb}_{40}\text{Ti}_{30}\text{Ni}_{30}$ 合金试样的三维组织

Fig.9 3D-dimensional microstructure of hot forging-rolling $\text{Nb}_{40}\text{Ti}_{30}\text{Ni}_{30}$ alloy^[28]

以上内容分析了相的形态与分布及其与渗氢方向的取向关系对渗透率的影响, 与铸态合金膜相比, 轧制态合金膜厚度方向的轧制面渗透率更低。在不考虑位错等缺陷的影响下, 冷轧方向的渗透率更高, 这是一个值得注意的地方。但是, 由于冷轧态合金膜轧制方向的横截面积有限, 即使具有高渗透率, 也无法满足大规模高通量合金膜的制备。

4 退火态组织及渗透率

冷轧导致组织的变化, 恶化了合金膜的渗透性能, 但一些研究^[14,19,34,56]表明, 冷轧态合金膜经后续退火可以提高其渗透率, 并恢复到铸态水平。但也存在冷轧态合金膜经后续退火后渗透率显著低于或高于未冷轧前的现象^[42,63]。这些现象主要与位错、晶界等缺陷以及相的变化有关。

4.1 位错、晶界及对渗透率的影响

与双相合金膜相比, 研究退火导致冷轧态单相合金膜渗透率变化的原因更简单, 只需要分析位错和晶界对其影响。冷轧态单相 V-15Ni 合金膜在 1523 K 退火 30 min 后, 渗透率恢复到铸态水平^[51]。根据上述位错和晶界对渗透率影响的分析, 这与位错密度的降低和晶界的改善有关。首先, 铸态 V-15Ni 合金的晶粒尺寸为 277 μm , 冷轧及后续退火后晶粒尺寸为 265 μm , 晶粒大小恢复到铸态水平, 且晶界之间的连通性恢复到铸态水平, 没有化合物的析出(图8c); 其次, 如前面所述, 冷轧过程中产生不利于氢渗透取向的位错会捕获氢原子, 而后续退火使位错密度显著低于铸态水平, 捕获氢原子的陷阱减少。这些原因使冷轧态 V-15Ni 合金膜经过退火后渗透率恢复到铸态水平。

4.2 相组成及对渗透率的影响

冷轧态双相合金膜经退火后渗透率回升, 且大部分恢复到铸态水平^[10,14,19,34,56], 但也存在渗透率显著低于铸态水平的情况^[63]。这是因为渗氢率除了与晶体缺陷

有关之外,还与渗氢相的含量及连续性相关。例如,渗氢相体积分数发生了变化:铸态合金样品在水冷铜坩埚中冷却非常快,易形成过饱和固溶体,冷轧态合金膜经后续退火,固溶体相中可能会析出第二相,使渗氢相的体积分数变低,从而降低渗透率。

对报道的双相合金,按组织特性分为 2 类: (1) 组织为“初生固溶体渗氢相+共晶相”的合金; (2) 组织为“完全共晶相”的合金。对于铸态组织为“固溶体渗氢相+共晶相”的合金,其渗透率应来自初生固溶体渗氢相和共晶渗氢相的贡献。但经冷轧及后续退火的 Nb₄₀Ti₃₀Ni₃₀ 合金^[14],原层片状共晶区的渗氢相转变成颗粒,并镶嵌于共晶 NiTi 基体中,造成共晶渗氢相的不连续(图 10c),致使这部分的贡献无法发挥。但初生固溶体的形态发生改变,连续性增强,甚至强于铸态的连续性,构成更多渗氢通路网络,这促进了合金膜渗透率的升高。此外,退火使冷轧态合金膜中的渗氢相连续性变强也可见于 Nb₄₀Ti₃₄Ni₂₆ 合金^[42]、Nb₄₀Ti₃₀Co₃₀ 合金^[19]、(V₉₅Cr₅)₇₀Cu₃₀^[20]。并且这些合金中的渗氢相的体积分数又未明显减小加之位错等缺陷的消除,所以这些冷轧态合金经过后续退火后,其渗透率恢复到甚至高于铸态水平。这表明适当退火可以使这类冷轧态双相合金膜的渗透率恢复到铸态水平。

然而,铸态 Nb₁₉Ti₄₀Ni₄₁ 共晶合金^[63]经过冷轧及后续退火,渗透率($0.12 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2}$)未恢复到铸

态水平($1.0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2}$),反而比冷轧态渗透率($0.62 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2}$)更低。同样,这与 bcc-(Nb, Ti) 渗氢相之间的连续性密切相关。铸态合金膜的组织是由 bcc-(Nb, Ti) 固溶体(白色)和 B2-TiNi(黑色)组成的层片状共晶组织,冷轧-退火态合金膜中白色 bcc-(Nb, Ti) 固溶体与黑色 B2-TiNi 相混乱分布,其中, bcc-(Nb, Ti) 固溶体作为渗氢相,见图 11。铸态共晶合金膜进行氢渗透时,氢渗透方向与共晶中层片相的排列方向平行,类似图 3c 的情况;冷轧-退火态合金膜的两相混合分布,类似图 3a 的情况。其渗透率可以借助复合准则的式(4)和式(2)分别表示为 Φ_p 和 Φ_m 。因此,组织为层片状共晶的铸态 Nb₁₉Ti₄₀Ni₄₁ 合金经过冷轧及后续退火,相形态与分布的变化不利于渗透率的升高。图 11b 明显表明: Nb₁₉Ti₄₀Ni₄₁ 合金经过冷轧及后续退火,合金中白色的渗氢相 bcc-(Nb, Ti) 连续性明显降低,阻碍氢的渗透。同样,具有层片状共晶组织的铸态 Nb₃₀Hf₃₅Co₃₅ 合金^[64]、铸态 Nb₁₉Ti₄₀Ni₄₁ 合金^[16, 63]经过退火后的组织与冷轧-退火态 Nb₁₉Ti₄₀Ni₄₁ 合金的组织形貌一样,均呈现渗氢相球化并镶嵌于抗氢脆相基体中,使氢原子扩散受阻,导致渗透率大幅度降低。由此可见,共晶组织无论铸态还是轧态,退火处理均会造成渗氢相溶解断开,被基体包围从而失去连续性。因此,完全具有层片状共晶的铸态合金,或定向凝固制备的取向组织合金^[65-69],高温退火反而不利于渗透率的提升。

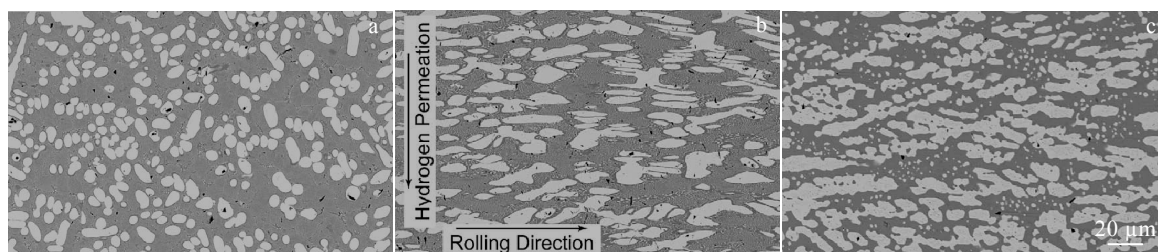


图 10 铸态、冷轧态及轧制-退火态的 Nb₄₀Ti₃₀Ni₃₀ 合金的 SEM 组织

Fig.10 SEM microstructure of the as-cast (a), cold-rolled (b), and rolled-annealed (c) Nb₄₀Ti₃₀Ni₃₀ alloys^[14]

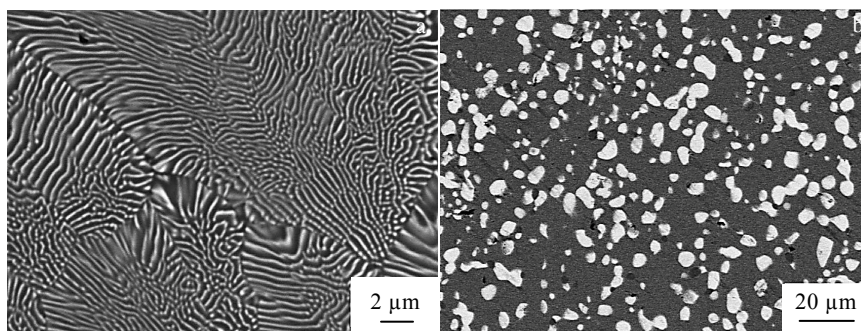


图 11 铸态及冷轧-退火态的 Nb₁₉Ti₄₀Ni₄₁ 合金的 SEM 组织

Fig.11 SEM microstructure of as-cast (a) and cold-rolled-annealed (b) Nb₁₉Ti₄₀Ni₄₁ alloys^[63]

对于冷轧态合金膜而言,垂直于轧制面进行氢的渗透,位错和晶界等缺陷会使渗透率降低。此外,冷轧态合金膜中特殊取向的相分布也不利于以轧制面为透氢方向的渗透。退火可以消除冷轧态合金膜中位错,改善晶界。此外,适当的退火也可提高冷轧态双相合金膜中渗氢相之间的连续性。所以,冷轧态双相合金膜经过适

当退火后,渗透率会升高,并达到铸态水平。近十多年的大量实验结果也表明:冷轧态合金膜经退火可以使其渗透率恢复到铸态水平,而氢通量又由于冷轧减薄而更高,如表 2 所示。然而,铸态层片状共晶合金膜和定向凝固制备的合金膜会因为退火导致渗氢相之间的连续性明显减弱而使渗透率显著降低(见表 2),所以对其无

表 2 不同加工状态合金膜的渗透率和氢通量

Table 2 Permeability (Φ) and hydrogen flux (J) of alloy membranes after different processing

Alloy	Technology	Microstructure	$\Delta P/\text{MPa}$	Thickness/mm	$\Phi_{673\text{ K}}/\times 10^{-8}$ $\text{mol}_{\text{H}_2}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-0.5}$	$J/\times 10^{-2}$ $\text{mol}_{\text{H}_2}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$	Year
$\text{Nb}_{40}\text{Ti}_{18}\text{Zr}_{12}\text{Ni}_{30}$ [34]	As-cast slice	bcc-(Nb, Ti, Zr)+{ bcc-(Nb, Ti, Zr)+B2-(Ti, Zr)Ni }	0.7	-	2.85	-	2007
	Cold rolling			-	≤ 1.425	-	
	Cold rolling followed by annealing			-	3.23	-	
$\text{Nb}_{40}\text{Ti}_{34}\text{Ni}_{26}$ [42]	As-cast slice	bcc-(Ni, Ti)+{ bcc-(Ni, Ti)+B2-TiNi }	-	-	1.9	-	2008
	Cold rolling			-	-	-	
	Cold rolling followed by annealing			-	5.0	-	
$\text{Nb}_{40}\text{Ti}_{30}\text{Ni}_{30}$ [14]	As-cast slice	bcc-(Ni, Ti)+{ bcc-(Ni, Ti)+B2-TiNi }	0.7	0.75	1.8	1.3	2009
	Cold rolling			0.38	057	0.87	
	Cold rolling followed by annealing			0.12	1.7	8.0	
$\text{Nb}_{40}\text{Ti}_{30}\text{Co}_{30}$ [19]	As-cast slice	bcc-(Ni, Ti)+{ bcc-(Ni, Ti)+B2-TiCo }	0.7	0.78	2.25	1.67	2016
	Cold rolling			0.39	0.72	1.1	
	Cold rolling			0.13	0.146	0.65	
	Cold rolling followed by annealing			0.39	2.43	3.5	
	Cold rolling followed by annealing			0.13	3.19	14.2	
$\text{V}_{55}\text{Ti}_{30}\text{Ni}_{15}$ [56]	As-cast slice	bcc-V+TiNi+TiNi ₂	-	-	9.54	-	2017
	Cold rolling			-	8.1	-	
	Cold rolling followed by annealing			-	9.89	-	
$(\text{V}_{95}\text{Cr}_5)_{70}\text{Cu}_{30}$ [20]	As-cast slice	bcc-(V)+fcc-(Cu)	0.7	0.6	3.89	3.75	2017
	Cold rolling			-	-	-	
	Cold rolling followed by annealing			0.1	3.98	23	
$(\text{V}_{90}\text{Fe}_5\text{Al}_5)_{90}\text{Cu}_{10}$ [10]	As-cast slice	bcc-(V)+fcc-(Cu)	0.7	0.6	6.24	6.01	2019
	Cold rolling			-	-	-	
	Cold rolling followed by annealing			0.12	5.51	27	
$(\text{V}_{90}\text{Fe}_5\text{Al}_5)_{85}\text{Cu}_{15}$ [10]	As-cast slice	bcc-(V)+fcc-(Cu)	0.7	0.6	4.54	4.38	2019
	Cold rolling			-	-	-	
	Cold rolling followed by annealing			0.12	3.80	18.3	
$\text{Nb}_{19}\text{Ti}_{40}\text{Ni}_{41}$ [63]	As-cast slice	Lamellar eutectic structure bcc-(Ni, Ti)+B2-TiNi	-	-	1.0	-	2019
	Cold rolling			-	0.62	-	
	Cold rolling followed by annealing			-	0.12	-	

法通过冷轧及后续退火来大规模制备高通量合金膜。此外,单相合金膜不必考虑相的变化对渗透率的影响,仅需分析位错、晶界等缺陷对渗透率的影响,这表明单相合金膜更可能成为商业化 Pd 基合金膜的潜在替代品。

5 结论与展望

本文以冷轧及后续退火制备高通量合金膜为主题,对铸态合金冷轧成形性能的影响因素以及冷轧、退火过程中组织演变对渗透率的影响进行了综述。根据综述的内容,总结得出以下几点,并在最后对冷轧及后续退火规模化制备低厚度、高渗透率氢分离合金膜进行展望。

1) 脆性相不利于铸态合金冷轧减薄,而塑性良好的相有利于塑性成形,获得更薄冷轧态合金膜。为了提高铸态合金膜的冷轧成形性能,可引入 Cu 发生偏晶反应,使铸态 Nb 基、V 基合金更易冷轧减薄。

2) 位错和晶界等缺陷会阻碍冷轧态合金膜厚度方向氢的渗透,使渗透率降低,这可能与位错和晶界作为氢原子捕获陷阱有关。并且,冷轧过程中相的形态和分布的变化也会使膜厚度方向的渗透率降低。

3) 通过后续退火,可使冷轧态合金中的位错消除,有利于氢的渗透。并且对于组织为初晶+共晶的双相合金,适当的退火不仅能消除各向异性组织,而且会使渗氢相之间的连续性变强,促进渗透率的提高。所以对双相合金而言,冷轧及后续适当的退火可以作为大规模制备高通量合金膜的方法。

4) 对于铸态层片状共晶合金和定向凝固制备的共晶合金而言,虽然冷轧态合金膜经过后续退火可以消除位错等缺陷,但却很大程度地降低了渗氢相之间的连续性,使渗透率明显降低。所以,对于这种共晶双相合金,并不适合通过冷轧及后续退火来大规模制备高通量合金膜,这也突出单相合金膜的优点。

从合金膜制备角度出发,冷轧易制造更大尺寸、更薄的平面合金膜;而适当退火又可以使冷轧态合金膜的渗透率恢复到铸态水平,从而获得高通量合金膜。因此,冷轧和后续退火是很有希望成为大规模制备高通量合金膜的方法。此外,当双相合金膜中抗氢脆相体积分数减少到零,其越趋近于单相合金膜,渗透率很低的抗氢脆相对渗透率的影响也逐渐减弱。而对于单相合金膜,就不必考虑双相合金膜在铸态、冷轧态及冷轧-退火态时抗氢脆相对氢原子传输的阻碍作用,凭借百分百含量的导氢固溶体相的高渗透率,以及冷轧-退火组织,单相合金薄膜在制备高通量氢分离膜方面应该具有更好的发展潜力。再者,考虑晶界促进氢原子扩散,若能将单相合金中晶粒细化到纳米级别,

则合金膜的扩散通道增多,晶界的连通性也得到增强,渗透率将会大幅度升高,而且膜的强韧性也可能由于晶粒细化而提高。此外,晶粒的细化也会使裂纹难以扩展,这有助于提高合金膜的抗氢脆性能,最终获得强韧性优良、具有良好抗氢脆性能以及高通量的单相合金膜。因此,单相合金膜更具有替代商业化 Pd 基合金膜的潜力,实现高通量合金膜的大规模制备。

参考文献 References

- [1] Li Xingguo(李星国). *Chinese Science Bulletin*(科学通报)[J], 2022, 67(4-5): 425
- [2] Wang Yanzhe(王彦哲), Ou Xunmin(欧训民), Zhou Sheng(周胜). *Climate Change Research* (气候变化研究进展)[J], 2022, 18(3): 283
- [3] Meng Fan(孟凡), Zhang Huiling(张惠铃), Ji Shanshan(姬姗姗) et al. *Journal of Natural Science of Heilongjiang University* (黑龙江大学自然科学学报)[J], 2021, 38(6): 702
- [4] Fan Xinchuan(范新川), Xue Xueru(薛雪如), Wang Shanshan(王姗姗). *Coal Processing & Comprehensive Utilization*(煤炭加工与综合利用)[J], 2022(3): 61
- [5] Sun Qiang(孙强), He Yugang(贺玉刚), Yan Dazhou(严大洲) et al. *Advances in Fine Petrochemicals*(精细石油化工进展)[J], 2020, 21(3): 42
- [6] Li Zhongyu(李忠宇), Huang Wei(黄伟), Zhang Chufan(张楚璠). *Energy Chemical Industry*(能源化工)[J], 2020, 41(5): 1
- [7] Adhikari S, Fernando S. *Industrial & Engineering Chemistry Research*[J], 2006, 45(3): 875
- [8] Jiang Peng(江鹏), Yu Yandong(于彦东), Song G S et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(4): 868
- [9] Ishikawa K, Takano T, Matsuda T et al. *Applied Physics Letters*[J], 2005, 87(8): 081 906
- [10] Li X Z, Huang F F, Su Y Q et al. *Journal of Membrane Science*[J], 2019, 591: 117 325
- [11] Li X Z, Liang X, Liu D M et al. *Scientific Reports*[J], 2017, 7(1): 209
- [12] Melendez J, de Nooijer N, Coenen K et al. *Journal of Membrane Science*[J], 2017, 542: 329
- [13] Palumbo O, Trequattrini F, Pal N et al. *Progress in Natural Science: Materials International*[J], 2017, 27(1): 126
- [14] Ishikawa K, Tokui S, Aoki K. *Intermetallics*[J], 2009, 17(3): 109
- [15] Lu Y L, Wang Y, Wang Y F et al. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2021, 70: 83
- [16] Wang W, Ishikawa K, Aoki K. *Journal of Membrane*

- Science*[J], 2010, 351(1-2): 65
- [17] Jiang P, Huang H C, Sun B L *et al. Materials Today Communications*[J], 2020, 24: 101 112
- [18] Liu D M, Li X Z, Geng H Y *et al. Journal of Membrane Science*[J], 2018, 553: 171
- [19] Li X Z, Liu D M, Liang X *et al. Journal of Membrane Science*[J], 2016, 514: 294
- [20] Li X Z, Huang F F, Liu D M *et al. Journal of Membrane Science*[J], 2017, 524: 354
- [21] Yan Erhu(闫二虎), Sun Lixian(孙立贤), Xu Fen(徐 芬) *et al. Materials Reports(材料导报)*[J], 2015, 29(9): 86
- [22] Lin Gang(林 刚), Chen Xiaohui(陈晓惠), Jin Shi(金 石) *et al. Low Temperature and Specialty Gases(低温与特气)*[J], 2003(02): 13
- [23] Liu W, Yan E H, Wang H *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2021, 46(29): 156 09
- [24] Chen Yuncan(陈运灿), Yan Erhu(闫二虎), Di Chongbo(狄 翀博) *et al. Materials Reports(材料导报)*[J], 2020, 34(21): 210 01
- [25] Zhu K J, Li X Z, Zhu Z F *et al. Journal of Membrane Science*[J], 2019, 584: 290
- [26] Yan E H, Min R N, Zhao P *et al. Journal of Membrane Science*[J], 2020, 595: 117 531
- [27] Yan E H, Chen Y C, Zhang K X *et al. Separation and Purification Technology*[J], 2021, 257: 117 945
- [28] Tokui S, Ishikawa K, Aoki K. *MRS Online Proceedings Library (OPL)*[J], 2006, 980: 1105
- [29] Hashi K, Ishikawa K, Matsuda T *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2004, 368(1-2): 215
- [30] Kim K H, Park H C, Lee J *et al. Scripta Materialia*[J], 2013, 68(11): 905
- [31] Yu Weiliang(虞伟良). *Physical Testing and Chemical Analysis (Part A: Physical Testing)(理化检验: 物理分册)* [J], 2003, 39(8): 401
- [32] Ma Zhenlan(马真兰), Cong Hongmei(丛红梅), Chen Hua(陈 华) *et al. Metallurgical Standardization & Quality(冶金标准化与质量)*[J], 2005, 43(1): 6
- [33] Zhao Jie(赵 杰). *Brand & Standardization(品牌与标准化)*[J], 2009(10): 62
- [34] Tang H X, Ishikawa K, Aoki K. *Materials Transactions*[J], 2007, 48(9): 2454
- [35] Jiang P, Yu Y D, Song G S *et al. Materials & Design*[J], 2014, 63: 136
- [36] Jiang Peng(江 鹏), Yu Yandong(于彦东). *Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2013, 49(9): 1105
- [37] Zhao Guangdong(赵广东), Kang Haijun(康海军), Lv Zhongping(吕忠萍). *Physical Testing and Chemical Analysis, Part A: Physical Testing(理化检验, 物理分册)*[J], 2007, 43(5): 232
- [38] Huang Huanchao(黄焕超), Liu Meijuan(刘美娟), Sun Ming(孙 明) *et al. Heat Treatment of Metals(金属热处理)*[J], 2021, 46(3): 153
- [39] Jiang P, Liang D, Kellam M *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 728: 63
- [40] Ishikawa K, Tokui S, Aoki K. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2017, 42(16): 11 411
- [41] Luo W M, Ishikawa K, Aoki K. *Materials Transactions*[J], 2005, 46(10): 2253
- [42] Kato T, Ishikawa K, Aoki K. *Materials Transactions*[J], 2008, 49(10): 2214
- [43] Wang H, Yan E H, Wang X Y *et al. Materials Today Communications*[J], 2021, 29: 102 951
- [44] Yan E H, Sun L X, Xu F *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2016, 41(3): 1391
- [45] Hashi K, Ishikawa K, Matsuda T *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2006, 425(1-2): 284
- [46] Luo W M, Ishikawa K, Aoki K. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2012, 37(17): 127 93
- [47] Yan E H, Huang H R, Sun S H *et al. Journal of Membrane Science*[J], 2018, 565: 411
- [48] Jiang Peng(江 鹏), Yuan Tongxin(袁同心), Xiao Sijin(肖思进) *et al. Chinese Journal of Rare Metals(稀有金属)*[J], 2018, 42(12): 1260
- [49] Guo Qingwei(郭青蔚), Wang Guisheng(王桂生), Guo Gengchen(郭庚辰). *Phase Atlas of Commonly Used Nonferrous Metal Binary Alloys(常用有色金属二元合金相图集)*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009: 60
- [50] Ma Mingguang(马明光), Kang Shijiang(亢世江), Zhang Hongling(张红玲) *et al. Hot Working Technology(热加工工艺)*[J], 2015, 44(14): 96
- [51] Song G, Kellam M E, Liang D *et al. Journal of Membrane Science*[J], 2010, 363(1-2): 309
- [52] Jia Ruirui(贾瑞瑞), Dong Nan(董 楠), Wang Jian(王 剑) *et al. Journal of Atomic and Molecular Physics(原子与分子物理学报)*[J], 2021, 38(3): 142
- [53] Wei Yameng(魏亚蒙), Lv Zhigang(吕志刚), He Liangju(何良菊) *et al. Scientia Sinica (Technologica)(中国科学: 技术科学)*[J], 2017, 47(4): 411
- [54] Wang Xinglong(王兴隆), Peng Yan(彭 艳). *Materials Science and Technology(材料科学与工艺)*[J], 2015, 23(4):

- 30
- [55] Sasaki T, Ueno T, Kabutomori T *et al.* *The Journal of the Japan Institute of Metals and Materials*[J], 2008, 72(12): 1021
- [56] 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
- [57] Fleury E, Suh J Y, Kim D *et al.* *Current Applied Physics*[J], 2012, 12(4): 1131
- [58] Bauer C L. *Philosophical Magazine*[J], 1965, 11(112): 827
- [59] Oudriss A, Creus J, Bouhattate J *et al.* *Acta Materialia*[J], 2012, 60(19): 6814
- [60] Chen Shanhua(陈善华), Wu Jie(吴 杰), Guan Denggao(管登高) *et al.* *Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2006, 31(3): 1
- [61] Zhong Bin(钟 彬), Chen Yiqing(陈义庆), Gao Peng(高 鹏) *et al.* *Journal of Iron and Steel Research*(钢铁研究学报)[J], 2020, 32(1): 81
- [62] Shi F, Wang X D. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2021, 46(1): 1330
- [63] Ishikawa K, Saeki Y, Miyajima Y *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2019, 44(41): 23 101
- [64] Yan E H, Sun L X, Xu F *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2016, 41(3): 1401
- [65] Kishida K, Yamaguchi Y, Tanaka K *et al.* *Intermetallics*[J], 2008, 16(1): 88
- [66] Yan Erhu(闫二虎), Li Xinzhong(李新中), Tang Ping(唐 平) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2014, 50(1): 71
- [67] Li X Z, Liang X, Liu D M *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2015, 40(30): 9026
- [68] Yan E H, Huang H R, Min R N *et al.* *Materials Chemistry and Physics*[J], 2018, 212: 282
- [69] Wang H, Yan E H, Liu W *et al.* *Journal of Physics: Conference Series*[J], 2021, 2079: 012 013

Research Progress on Microstructure Evolution and Hydrogen Permeability of Cold-Rolled Hydrogen Separation Alloy Membranes

Yang Bo^{1,2}, Chen Xiu^{1,2}, Tang Bolin^{1,2}, Meng Ye^{1,2}, Gu Yicheng^{1,2}, Shi Xiaobin^{1,2}, Jiang Peng³, Song Guangsheng^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan 243032, China)

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

(3. School of Mechanical Engineering and Rail Transit, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: The VB group refractory metals (Nb, V, Ta) have higher hydrogen permeability and lower price than commercial Pd, so they have become a new generation of preferred hydrogen separation membrane materials to replace palladium. In order to prepare high flux hydrogen separation alloy membrane on a large scale, the ingot alloy is firstly cold rolled to obtain large size flat membrane, and then the flux efficiency of alloy membrane is improved by annealing treatment to improve permeability. In this paper, research progress on cold rolling formability, microstructure evolution and hydrogen permeability of alloys during rolling and subsequent annealing are reviewed, the composition effect of cold rolling film formation is analyzed, and the relationships between microstructures and permeability of cast, cold rolled and annealed alloys are described. The problems of developing high flux hydrogen separation alloy membranes by rolling and subsequent annealing are discussed. Finally, the future of cold rolling and subsequent annealing for realizing the large-scale production of low thickness and high permeability hydrogen separation alloy membranes at low cost is prospected.

Key words: hydrogen separation alloy membrane; cold rolling; annealing; permeability; high flux

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