

# 退火处理对 V-5Cr-5Ti 合金微观组织和硬度的影响

Effect of Annealing on the Microstructure and Hardness of V-5Cr-5Ti Alloy

黄姝珂, 周丹晨, 李昌安, 李敬民, 刘 宝

(中国工程物理研究院 机械制造工艺研究所, 四川 绵阳 621900)

HUANG Shu-ke, ZHOU Dan-chen, LI Chang-an, LI Jing-min, LIU Bao

(Institute of Machinery Manufacturing Technology, China

Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, Sichuan, China)

**摘要:** 研究了拉伸变形后 V-5Cr-5Ti 合金硬度和微观组织随退火温度的变化, 并对微量杂质元素的影响进行了深入分析。在真空炉中进行退火, 利用万能实验机和维氏硬度计进行拉伸变形和硬度测试, 采用 X 射线衍射 (XRD) 分析相结构, 扫描电镜 (SEM) 和光学显微镜 (OM) 观察微观组织。研究结果表明, 拉伸变形后 V-5Cr-5Ti 合金的硬度明显增加, 在 700~1000℃ 范围内退火时, 随着温度的升高, 硬度逐渐下降, 在 900℃ 和 1000℃ 达到最低值; 经过 1100℃ 油冷处理后硬度没有降低反而明显升高, 并且部分晶粒出现异常长大, 微观组织变得不均匀。

**关键词:** V-5Cr-5Ti; 退火; 微观组织; 硬度; 沉淀相

**中图分类号:** TG146.4<sup>+</sup>13 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2011)03-0032-04

**Abstract:** The variations of hardness and microstructure with annealing temperature of V-5Cr-5Ti alloy, and the effect of minor impurity elements were studied. The annealing was done in vacuum heat treatment furnace. The tensile deform and hardness were tested using universal material testing machine and Vickers hardness tester. The phase structure was identified using X-ray diffraction (XRD). The microstructure was observed using scanning electronic microscope (SEM) and optical microscope (OM). The results indicated that the hardness of deformed V-5Cr-5Ti alloy is improved obviously. The hardness decreases with annealing temperature increasing from 700℃ to 1000℃, and reach minimum value at 900℃ and 1000℃. After oil-quenching at 1100℃, the hardness is not descending but to higher value, and the microstructure is non-homogeneous where some grains grow up abnormally.

**Key words:** V-5Cr-5Ti; annealing; microstructure; hardness; precipitation

钒基合金具有优良的抗中子辐照稳定性、低活化特性、耐液态金属腐蚀、高温强度高优点, 因此在聚变反应堆的第一壁、包层和偏滤器等结构设计中, 以及在航空航天、高温等领域都具有广阔的应用前景<sup>[1]</sup>。

早在 20 世纪 60 年代, 美国、前苏联、日本等国家就开始了钒基合金的研究工作, 比如其抗辐照性能、高温性能等<sup>[2-5]</sup>。我国则是在 20 世纪 90 年代后期才开始对钒基合金进行相关研究, 主要集中在少数学校和研究院所<sup>[6, 7]</sup>。整体来说, 国内关于钒基合金的研究起步较晚, 还不够成熟和系统, 如果想在工程中得到广泛应用, 仍有大量工作要做。

根据当前的文献资料报道, 国外更多关注的是钒基合金在反应堆条件下(比如中子辐照、氦环境等)材

料的性能演变和寿命等方面, 而对于合金制备和加工过程的研究报道则很有限。钒基合金主要由活性很高的 V, Cr, Ti 合金元素组成, 价格昂贵, 较高温度下极易和 O, H, C 等杂质元素发生反应, 因此其制备和加工过程要求很高。本工作针对综合性能最好的 V-5Cr-5Ti 合金, 研究了真空退火温度和冷却方式对其微观组织和硬度的影响, 并对杂质元素在基体中的演变机理进行了深入分析。

## 1 实验材料及方法

实验合金以金属钒、金属铬、海绵钛为原料, 在真

空自耗电电极电弧炉中经过二次熔炼制得。铸锭经包套处理后锻造开坯, 多次热锻成约 10mm 厚的板材, 热锻温度为 1200℃, 最后经过 950℃ 长时间退火。实验合金的化学成分分析结果如表 1 所示。

表 1 V-5Cr-5Ti 合金的化学成分(质量分数/%)

Table 1 Chemical composition of V-5Cr-5Ti alloy (mass fraction/%)

V	Cr	Ti	H	O	N	C
Bal	4.57	5.26	0.0013	0.13	0.0057	0.002

采用 100mm × 10mm × 2mm 的长条试样进行 25% 拉伸变形, 然后截成 10mm × 10mm × 2mm 大小的方块进行后续处理。真空炉冷退火温度范围为 700~1000℃, 保温时间 20min; 真空油冷处理温度为 1100℃, 保温时间均为 40min。所有处理真空度均小于  $5 \times 10^{-2} \text{Pa}$ 。

采用维氏硬度仪测试合金硬度 HV5, 试验力为 49.03N。物相分析采用 Philip X' Pert Pro MPD 型 X 射线衍射仪(XRD)。金相试样经甘油+ 硝酸+ 氢氟酸(体积比 1: 1: 1)溶液中浸蚀后, 在 JSM-5900LV 扫描电子显微镜和光学显微镜上进行微观组织观察。

2 实验结果

图 1 是 V-5Cr-5Ti 合金的 X 射线衍射图谱。从中可以看出, V-5Cr-5Ti 合金为单相固溶体结构(bcc), 无其他相杂峰出现。

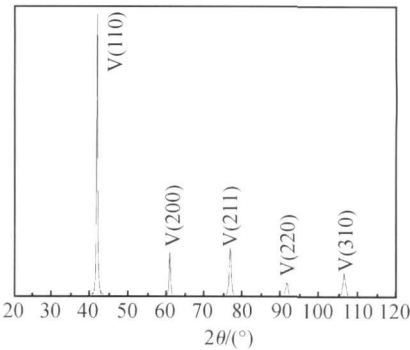


图 1 V-5Cr-5Ti 的 X 射线衍射图谱  
Fig. 1 X-ray diffraction spectrum of V-5Cr-5Ti alloy

图 2 是 25% 拉伸变形前后板料纵截面(平行于锻压方向)、横截面(垂直于锻压方向)的微观组织。从中可以看出, 变形前后的板料微观组织都呈现各向异性。由于变形前试样受到锻压变形力的影响, 纵截面晶粒呈现“扁长”形态, 而横截面晶粒呈现“等轴”形态, 平均

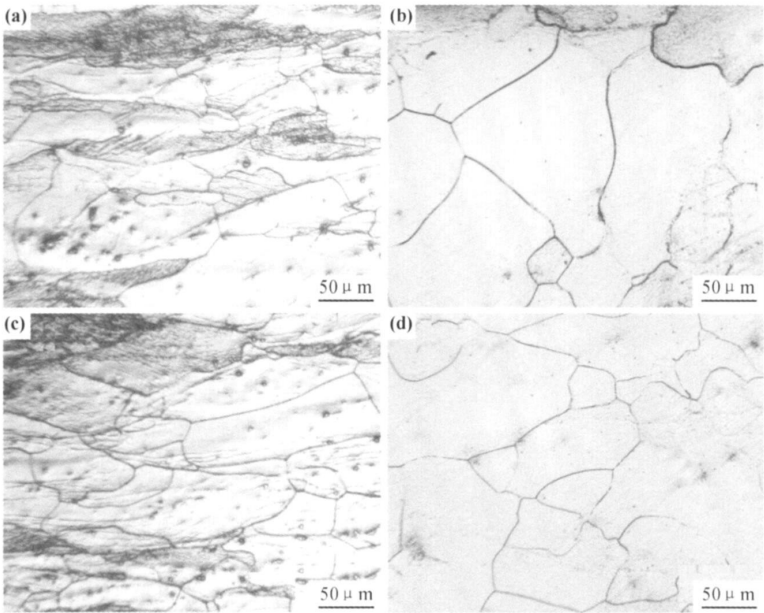


图 2 V-5Cr-5Ti 合金的微观组织  
(a) 拉伸变形前纵截面; (b) 拉伸变形前横截面; (c) 拉伸变形后纵截面; (d) 拉伸变形后横截面  
Fig. 2 Microstructure of V-5Cr-5Ti alloy  
(a) longitudinal-section before deformation; (b) cross-section before deformation;  
(c) longitudinal-section after deformation; (d) cross-section after deformation

大小约为 50~120 $\mu\text{m}$ 。拉伸变形后试样晶粒形态与之类似,只是由于拉伸力的作用,纵截面晶粒“扁长”程度略大于变形前试样。

图 3 是 V-5Cr-5Ti 合金拉伸变形后试样硬度随退火温度的变化曲线。从中可以看出,拉伸变形前板料硬度为 176HV,经过 25% 拉伸变形后硬度增加到 201HV。随后,在 700~1000 $^{\circ}\text{C}$  范围内退火后,硬度随着温度的升高而降低,在 900~1000 $^{\circ}\text{C}$  达到最低值 184HV。另外,从图中还可以看出,变形试样经过 1100 $^{\circ}\text{C}$  油冷处理后,硬度大幅度提高,达到 220HV。

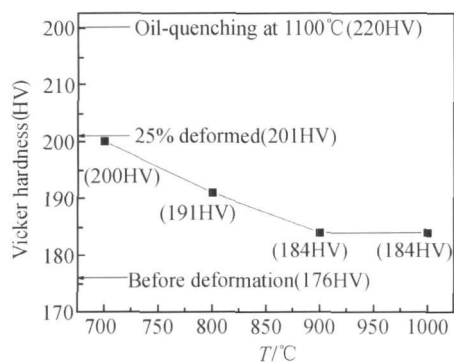


图 3 V-5Cr-5Ti 合金拉伸变形试样硬度随退火温度的变化

Fig.3 Variation of Vickers hardness with annealing temperature of deformed V-5Cr-5Ti alloy

图 4 是 V-5Cr-5Ti 合金经过 1100 $^{\circ}\text{C}$  油冷处理后的微观组织。同图 2 对比可知,处理后的晶粒大小很不均匀,局部晶粒出现了异常长大。

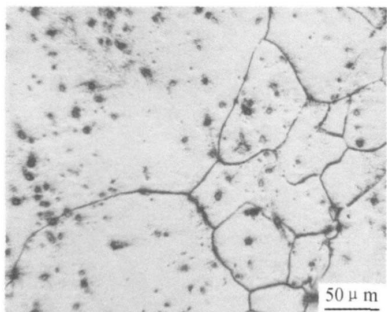


图 4 V-5Cr-5Ti 合金经过 1100 $^{\circ}\text{C}$  处理后的微观组织

Fig.4 Microstructure of V-5Cr-5Ti alloy after oil-quenching at 1100 $^{\circ}\text{C}$

### 3 分析讨论

根据前人的研究可知, V-5Cr-5Ti 合金的再结晶温度在 950~1000 $^{\circ}\text{C}$  之间<sup>[2,3]</sup>。实验合金锻压后在 950 $^{\circ}\text{C}$  进行了充分的退火处理,基本消除了合金中的加

工硬化现象,使硬度降到了 176HV (图 3)。但从横截面和纵截面的微观照片可以看出(图 2(a) 和 (b)),合金没有发生充分的再结晶,锻压的纤维组织仍然存在。

沿着纵向对 V-5Cr-5Ti 合金进行 25% 拉伸变形后,纵截面的纤维组织更加明显(图 2(c)),而横截面的晶粒形貌没有太大变化(图 2(d))。由于变形引入了大量的位错、空位等缺陷,使晶体点阵发生畸变,造成了加工硬化,因此合金硬度明显升高到 201HV (图 3)。在 700 $^{\circ}\text{C}$  退火,合金内部冷变形造成的位错等大量缺陷不会发生变化,因此硬度基本不变。当退火温度为 800 $^{\circ}\text{C}$  和 900 $^{\circ}\text{C}$  时,回复开始发生,取向有利的位错会产生滑移,缺陷密度逐渐下降,硬度呈现降低趋势。而当温度达到 1000 $^{\circ}\text{C}$  时,进入了 V-5Cr-5Ti 合金的再结晶温度范围,理论上冷变形加工硬化会得到更加彻底的恢复。但从图 3 看出,硬度并没有恢复到变形前,而是和 900 $^{\circ}\text{C}$  相当,这主要是由于退火时间较短 (20min) 造成的。

当对拉伸变形合金进行 1100 $^{\circ}\text{C}$  油冷处理后,硬度剧烈增加到 220HV,这一反常现象主要是由于合金中的杂质元素(C, O, N 等)造成的。理论上讲,纯净的 V-5Cr-5Ti 合金为单一的钒基固溶体(体心立方)相结构,无第二相存在,变温过程也不会发生相变。但目前很多研究都表明<sup>[1]</sup>,因为 V, Ti, Cr 都是强碳、氧、氮等化合物形成元素,而合金制备过程中不可避免会存在少量杂质元素(表 1),因此会在基体中存在间隙杂质原子和第二相颗粒。图 5 是拉伸试样纵截面的 SEM 图片,从中可以看出,在晶界处分布着很多第二相颗粒。通过能谱分析,发现这些颗粒主要含 Ti, C, O, N 元素,是一种复杂结构的 Ti(CON) 颗粒<sup>[2,3]</sup>。这些第二相颗粒在 1000 $^{\circ}\text{C}$  以内是可以稳定存在的,但在 1100 $^{\circ}\text{C}$  下会部分固溶进合金基体,使基体间隙原子(C, O, N 等)含量增加,形成固溶强化。因此,经过 1100 $^{\circ}\text{C}$  处理后的合金硬度大幅提高(图 3)。

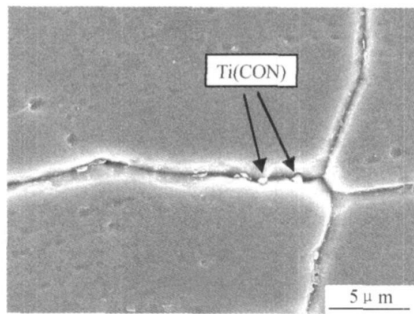


图 5 V-5Cr-5Ti 拉伸试样纵截面 SEM 照片

Fig.5 SEM image of longitudinal section of deformed V-5Cr-5Ti alloy

一般来讲,再结晶完成后,随着温度的升高合金的晶粒会均匀地持续长大,但如果晶界处分布有第二相颗粒时,就会阻碍晶间的迁移,进而阻止晶粒的长大。由于 V-5Cr-5Ti 合金的第二相颗粒 Ti(CON) 会在 1100℃处理后部分发生固溶,因此对部分晶界的钉扎阻碍作用就会减弱或消失,导致这些晶粒不断长大,而有第二相颗粒钉扎的晶粒则无明显变化。最终,形成了不均匀的微观组织(图 4),这种组织会降低材料的综合性能,需尽量避免。

## 4 结论

(1) V-5Cr-5Ti 合金经过拉伸变形后,由于位错等缺陷的引入,硬度明显增加。随后在 700~1000℃范围内退火时,由于回复和再结晶作用,硬度随着温度的升高而逐渐降低,在 900℃和 1000℃时达到最低值。

(2) V-5Cr-5Ti 合金制备过程中不可避免地存在微量的 C, O, N 等杂质元素,会在晶界形成 Ti(CON) 第二相颗粒。经过 1100℃油冷处理后,部分 Ti(CON) 颗粒会固溶进基体, C, O, N 间隙元素会造成固溶强化,使合金强度明显提高。同时,由于部分 Ti(CON) 颗粒固溶后,对晶粒长大阻碍作用会减弱,导致合金部分晶粒异常长大,出现不均匀组织。

## 参考文献

[1] MUROGA T, NAGASAKA T, ABE K, et al. Vanadium alloys-

overview and recent results[J]. Journal of Nuclear Materials, 2002, 307-311: 547-554.

[2] HEO N J, NAGASAKA T, MUTOGA T. Recrystallization and precipitation behavior of low-activation V-Cr-Ti alloys after cold rolling[J]. Journal of Nuclear Materials, 2004, 325: 53-60.

[3] NISHIMURA A, IWAHORIA A, HEO N J, et al. Effect of precipitation and solution behavior of impurities on mechanical properties of low activation vanadium alloy[J]. Journal of Nuclear Materials, 2004, 329-333: 438-441.

[4] TYUMENTSEV A N, KOROTAEV A D, PINZHIN Y P, et al. Effect of internal oxidation on the microstructure and mechanical properties of vanadium alloys[J]. Journal of Nuclear Materials, 2007, 367-370: 853-857.

[5] GELLES D S. Microstructural examination of V-(3-6%) Cr-(3-5%) Ti irradiated in the Atr-A1 experiment[J]. Journal of Nuclear Materials, 2000, 283-287: 344-348.

[6] 李增德, 崔舜, 林晨光, 等. 聚变用 V-Cr-Ti 合金的研究现状与展望[J]. 稀有金属, 2007, 31(6): 840-846.

[7] 黄维刚, 涂铭旌, 谌继明. V-4Cr-4Ti 合金的氧化特性及氧化物的形成[J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(5): 695-697.

基金项目: 国家自然科学基金资助(50901069)

收稿日期: 2010-06-03; 修订日期: 2010-11-25

作者简介: 黄姝珂(1980—), 男, 博士, 工程师, 从事钒基合金、阻尼合金、形状记忆合金等方面研究工作, 联系地址: 四川绵阳中国工程物理研究院机械制造工艺研究所(621900), E-mail: huangshuke@163.com

(上接第 31 页)

[4] LEONG C K, CHUNG D D L. Carbon black dispersions as thermal pastes that surpass solder in providing high thermal contact conductance[J]. Carbon, 2003, 41(13): 2459-2469.

[5] EASTMAN J A, PHILLPOT S R, CHOI S. Thermal transport in nanofluids[J]. Annual Rev Mater Res, 2004, 34: 219-246.

[6] DAS S K, PUTRA N, THIESEN P W, et al. Temperature dependence of thermal conductivity enhancement for nanofluids[J]. Heat Transfer, 2003, 125: 567-574.

[7] XUAN Y, LI Q, HU W. Aggregation structure and thermal conductivity of nanofluids[J]. AIChE, 2003, 49(6): 1038-1043.

[8] ZHU D S, LI X F, WANG N. Dispersion behavior and thermal conductivity characteristics of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O nanofluids[J]. Current Applied Physics, 2009, 9(1): 131-139.

[9] MURSHED S M S, LEONG K C, YANG C. Enhanced thermal conductivity of TiO<sub>2</sub>-water based nanofluids[J]. International Journal of Thermal Sciences, 2005, 44: 367-373.

[10] TANG F Q, HUANG X X, ZHANG Y F. Study on rheological properties of nano size zirconia suspension[J]. Materials Science and Engineering, 1999, 17(9): 8-11.

[11] JIA C Z, FAN Y Q, QI H, et al. Study on the dispersion of nano-ZrO<sub>2</sub> in water[J]. Chemical Engineering, 2005, 33: 47-49.

[12] LI X F, ZHU D S, WANG X J. Evaluation on dispersion behavior of the aqueous copper nano-suspensions[J]. colloid and interface science, 2007, 310(3): 456-463.

[13] WILLIAM E. Role of Brownian motion hydrodynamics on nanofluid thermal conductivity[J]. Applied Physics Letters, 2006, 88(9): 116-120.

[14] JANG S P, SERPHEN U S. Role of Brownian motion in the enhanced thermal conductivity of nanofluids[J]. Applied Physics Letters, 2004, 84(21): 116-121.

[15] 谢华清, 奚同庚, 王锦昌. 纳米流体介质导热机理初探[J]. 物理学报, 2003, 52(6): 1144-1148.

收稿日期: 2010-01-08; 修订日期: 2010-12-05

作者简介: 庞晋山(1974—), 男, 博士, 研究方向为纳米非晶体材料的开发和应用, 联系地址: 广东江门新会紫华路 13 号(529100), E-mail: pjs-gd@163.com