

## 退火温度对铪棒组织与性能的影响

蔡文博<sup>1</sup>, 武宇<sup>1,2</sup>, 姚修楠<sup>1</sup>, 赵鸿磊<sup>1,2</sup>, 陈昊<sup>1</sup>, 杨娟<sup>1</sup>, 朱波<sup>3</sup>

(1. 西安诺博尔稀贵金属材料股份有限公司, 陕西 西安 710065)

(2. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

(3. 西安汉唐分析检测有限公司, 陕西 西安 710065)

**摘要:** 采用热轧加冷旋锻的方式将  $\phi 60$  mm 铪棒坯加工至  $\phi 13.3$  mm, 然后分别在 440、600、740、900、1 040 °C 下保温 1 h 进行真空退火处理, 对比研究了不同退火温度下铪棒的显微组织、室温及高温拉伸性能、高温拉伸断口形貌。结果表明, 随着退火温度的升高, 晶粒逐渐长大, 但孪晶组织并不会随着退火温度升高而完全消失, 相反, 在高温退火时铪棒组织中容易形成退火孪晶; 铪棒的抗拉强度、屈服强度随着退火温度的升高逐渐降低, 抗拉强度的降速出现了先慢后快的现象, 屈服强度反之。440、600、740 °C 高温拉伸断口形貌为多韧窝态的韧性断裂, 韧窝大小、密度略有不同, 而 900、1 040 °C 退火后, 断口形貌存在解理台阶并有河流状花纹, 为脆性断裂。

**关键词:** 铪棒; 退火孪晶; 拉伸性能; 解理台阶

中图分类号: TG146.4<sup>+</sup>14

文献标识码: A

文章编号: 1009-9964(2020)05-031-05

## Effects of Annealing Temperature on Microstructure and Properties of Hafnium Bars

Cai Wenbo<sup>1</sup>, Wu Yu<sup>1,2</sup>, Yao Xiunan<sup>1</sup>, Zhao Honglei<sup>1,2</sup>, Chen Hao<sup>1</sup>, Yang Juan<sup>1</sup>, Zhu Bo<sup>3</sup>

(1. Xi'an Nobel Rare Metal Materials Co., Ltd., Xi'an 710065, China)

(2. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

(3. Xi'an Hantang Analysis and Testing Co., Ltd., Xi'an 710065, China)

**Abstract:** The  $\phi 60$  mm hafnium billet was processed to  $\phi 13.3$  mm by hot rolling and cold rotary forging, and then vacuum annealing was carried out at 440, 600, 740, 900 and 1 040 °C for 1 h respectively. The microstructure, room temperature and high temperature tensile properties, high temperature tensile fracture morphology of the hafnium bars under different annealing temperatures were studied comparatively. It is shown that with the increase of annealing temperature, the grain gradually grows, but the twin structure does not completely disappear with the increase of annealing temperature, in contrast, annealed twins are easily developed in the hafnium bar at high temperature; the tensile strength and yield strength of the hafnium bar gradually decrease with the increase of the annealing temperature, with a slow and then fast decline of the tensile strength while the yield strength is otherwise. The tensile fracture morphologies at 440, 600 and 740 °C present ductile fracture feature with many dimples, whose fracture size and density are slightly different. However, after annealing at 900 °C and 1 040 °C, the fracture morphologies appear as cleavage steps and river-like pattern, which are brittle fractures.

**Key words:** hafnium bars; annealing twin; tensile property; cleavage step.

金属铪作为钛、锆同族的金属, 属于密排六方晶体结构<sup>[1,2]</sup>, 具有加工性能优异、高温耐腐蚀性好、抗氧化性好和吸气能力强等优点<sup>[3-5]</sup>。铪综合

性能优越因此用途广泛, 可作为导弹及喷气式发动机中的结构材料; 制造喷管、阀门及其他一些耐高温零件<sup>[6,7]</sup>。铪也可以作为超耐热不锈钢及高熔点材料的合金元素, 用于提升其抗蠕变性能、延展性和强度<sup>[8,9]</sup>。相较于金属铪的其他性能, 其核性能非常突出, 因此主要用途是作为控制棒材料用于各种

收稿日期: 2020-04-03

基金项目: 国防基础科研计划资助项目(XNJK19-07)

通信作者: 蔡文博(1989—), 男, 工程师。

堆型<sup>[10]</sup>。

铪的力学性能受织构、应变速率、温度、化学成分和应力状态等多种因素的影响<sup>[11]</sup>，其中退火温度是一个重要的指标。除力学性能外，退火温度对其他各项性能也有很大影响。基于上一阶段研究了加工方式对铪棒综合性能的影响<sup>[12]</sup>，此次实验研究铪棒性能随退火温度的变化规律。根据铪的熔点  $T_m \approx 2\,227\text{ }^\circ\text{C}$ ，推测高纯铪的再结晶温度为  $556 \sim 780\text{ }^\circ\text{C}$ 。实验选取  $440$ 、 $600$ 、 $740$ 、 $900$ 、 $1\,040\text{ }^\circ\text{C}$  5 个温度点，研究退火温度对铪的金相组织、拉伸性能、高温断口形貌的影响，探索各项性能的演变规律，探寻制备反应堆用优良性能铪棒的退火制度。

## 1 实验

实验原料为电子束熔炼制备的  $\phi 160\text{ mm}$  高纯铪锭，铪的质量分数大于  $99.95\%$ 。将铪锭在  $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$  下保温  $1.5\text{ h}$ ，经过锻造得到  $\phi 60\text{ mm}$  铪棒坯，随后将  $\phi 60\text{ mm}$  铪棒坯在  $800\text{ }^\circ\text{C}$  下保温  $1.5\text{ h}$ ，采用横列式热轧机经过 8 道次热轧至  $\phi 18\text{ mm}$ ，然后采用旋锻机多道次冷旋锻得到  $\phi 13.3\text{ mm}$  的铪棒。将得到的铪棒样品平均分为 5 份，分别在  $440$ 、 $600$ 、 $740$ 、 $900$ 、 $1\,040\text{ }^\circ\text{C}$  下保温  $1\text{ h}$  进行真空退火处理。最终得到加工态(R)及 5 种温度退火处理后的样品。

采用 GX51 倒置金相显微镜进行金相组织观察。

采用 INSTRON 1185 万能材料试验机进行室温及高温力学性能测试。采用 JSM-6460 扫描电镜进行高温拉伸断口形貌观察。

## 2 结果与讨论

### 2.1 显微组织

图 1、图 2 为不同退火温度处理后铪棒的纵向与横向显微组织。从图 1a、图 2a 可以看到，加工态试样的晶粒被破碎压扁，呈纤维状，晶界模糊。经过  $440\text{ }^\circ\text{C}$  退火后(图 1b、图 2b)，组织形态相较加工态未发生明显变化，属于回复阶段，因此在退火温度不大于  $440\text{ }^\circ\text{C}$  时，可以对铪棒进行消应力处理，不影响其组织。经过  $600\text{ }^\circ\text{C}$  退火后，晶粒已经完全再结晶，但未完全形成等轴晶，而经过  $740\text{ }^\circ\text{C}$  退火后，纵、横向的加工态纤维状组织均完全消失，形成新的无畸变等轴晶，晶粒度为 10 级。 $600\text{ }^\circ\text{C}$  和  $740\text{ }^\circ\text{C}$  退火后，组织中仍然存在孪晶组织，但数量很少。 $900\text{ }^\circ\text{C}$  和  $1\,040\text{ }^\circ\text{C}$  退火后，可以看到晶粒明显长大， $900\text{ }^\circ\text{C}$  退火后晶粒度为 6 级， $1\,040\text{ }^\circ\text{C}$  退火后晶粒度为 3.5 级。由于晶粒粗大，可以明显观察到大量孪晶组织。郑刚等人<sup>[13]</sup>研究中发现，孪晶组织在经过  $600 \sim 760\text{ }^\circ\text{C}$  退火后逐渐消失，与本实验基本相符。但随着退火温度继续升高，孪晶组织又再次大量出现。

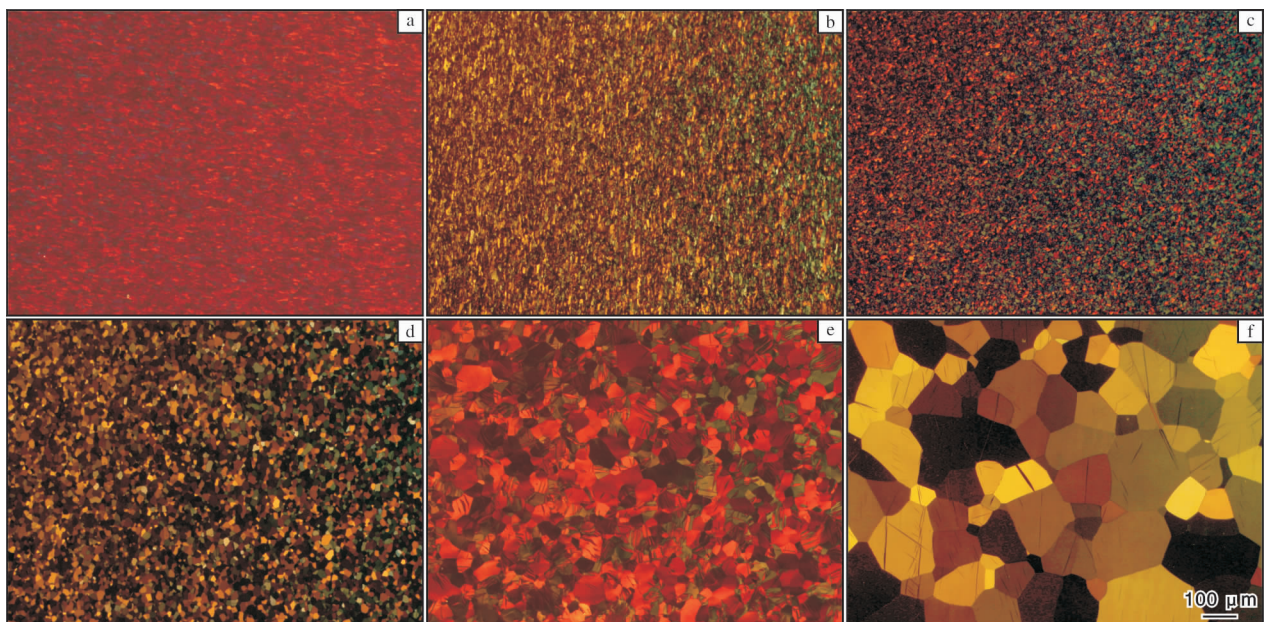


图 1 不同退火温度处理后铪棒的纵向显微组织

Fig. 1 Longitudinal microstructures of hafnium bars after annealing at different temperatures: (a) R state; (b)  $440\text{ }^\circ\text{C}$ ; (c)  $600\text{ }^\circ\text{C}$ ; (d)  $740\text{ }^\circ\text{C}$ ; (e)  $900\text{ }^\circ\text{C}$ ; (f)  $1\,040\text{ }^\circ\text{C}$



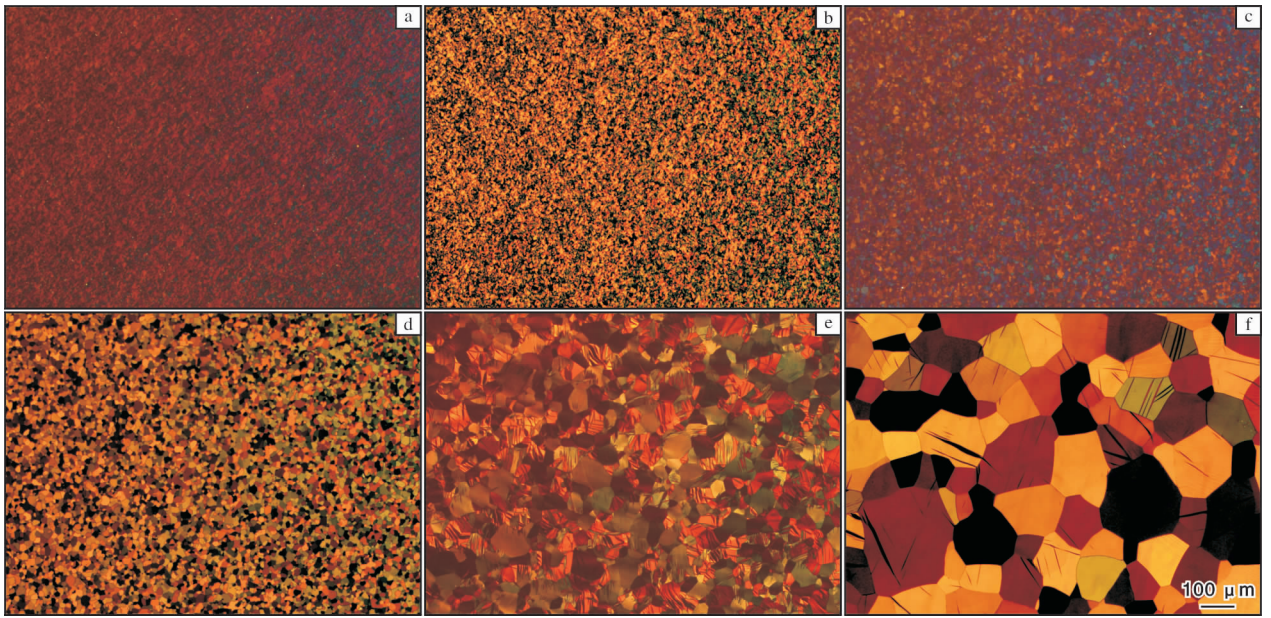


图2 不同退火温度处理后铅棒的横向显微组织

Fig. 2 Transverse microstructures of hafnium bars after annealing at different temperatures: (a) R state; (b) 440 °C; (c) 600 °C; (d) 740 °C; (e) 900 °C; (f) 1 040 °C

一般认为退火孪晶是晶粒在生长过程中形成的，当晶粒通过晶界移动生长时，原子层在晶界角处的堆垛顺序偶然堆错，会出现一共格的孪晶界并随之在晶界角处形成退火孪晶<sup>[14]</sup>。从图2e、f可以清楚的看到2种数量多且明显的退火孪晶，一种是整体贯穿晶粒的退火孪晶，另一种是未完全贯穿晶粒的不完整退火孪晶。还有一种是数量较少的形态为穿过2个晶粒，但未贯穿各自晶粒的退火孪晶。总体上，各种形态的退火孪晶都与晶界相关联，从一定程度上证明了退火孪晶的形成主要与晶界有关。

## 2.2 拉伸性能

不同退火温度处理后铅棒的室温拉伸性能如图3所示。从图3可以看到，440 °C退火后，铅棒的抗拉强度从642 MPa降低至595 MPa，屈服强度从591 MPa降低至452 MPa，延伸率从10.5%上升至16%。在此退火温度下，加工过程中产生的残余应力得到了消除，抗拉强度、屈服强度降低，塑性提高，并且可以看到在回复阶段屈服强度降速要明显快于抗拉强度的降速。

一般对于金属材料而言，抗拉强度与晶粒尺寸的平方根成反比，因此随着晶粒的长大，材料的抗拉强度减小。实际结果也是随着温度的升高，晶粒在逐步长大，抗拉强度逐渐降低，与理论预测一致。对于屈服比而言，加工态的为0.92，440 °C退火态

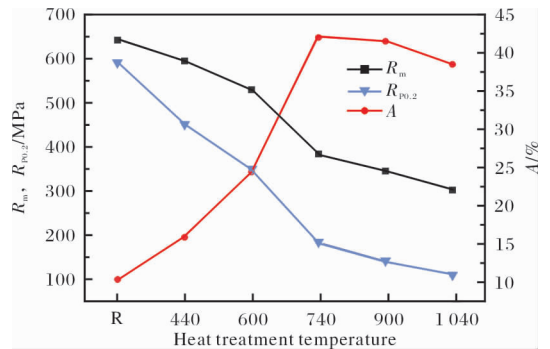


图3 不同退火温度处理后铅棒的室温拉伸性能  
Fig. 3 Room temperature tensile properties of hafnium bars after annealing at different temperatures

为0.76，600 °C退火态为0.66，740 °C退火态为0.48，900 °C退火态为0.41，1 040 °C退火态为0.37。根据Hall-Petch关系( $\delta = \delta_0 + k_y d^{-1/2}$ ， $d$ 表示平均晶粒尺寸， $\delta_0$ 、 $k_y$ 分别表示单晶体的屈服强度和屈服常数)<sup>[15]</sup>，屈服强度随晶粒尺寸的增大而降低，然而随着退火温度的升高，屈服比在不断的降低，此现象说明屈服强度和抗拉强度的降速是不一致的。以740 °C为界限，低于740 °C屈服强度的降速明显要高于抗拉强度降速，而高于740 °C时，屈服强度的降速则比抗拉强度降速要慢。

对于屈服比的变化特征，分析认为，随着退火温度的升高，晶粒的尺寸逐步变大，退火孪晶的密

度也随之变大,退火孪晶组织从个体变为群体,所以这种组织对材料性能的影响从忽略不计变为明显影响。从表象来看,退火孪晶对屈服强度的影响更大。

图4为不同退火温度处理后钎棒的高温拉伸性能。从图4可以看到,320℃高温拉伸性能与室温拉伸变化趋势类似,依然存在屈服强度降速与抗拉强度降速相比先快后慢的现象,屈服强度总体降速比抗拉强度要高。

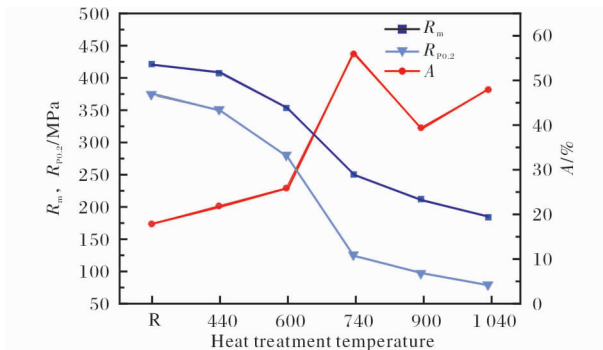


图4 不同退火温度处理后钎棒的320℃高温拉伸性能

Fig. 4 High temperature tensile properties at 320 °C of hafnium bars after annealing at different temperatures

从钎棒退火后的拉伸性能来看,若用作控制棒材料,适宜的退火温度在600~740℃之间。

### 2.3 高温拉伸断口形貌

解理裂纹萌生理有Stroh位错塞积理论、Cottrell位错反应理论及Smith理论。解理台阶的形成可用螺位错与解理面交截来解释。不同高度的两个解理面的分离有2种形式,第1种是沿次生解理面解理形成台阶,第2种是通过撕裂形成台阶<sup>[16]</sup>。

经不同温度退火后钎棒的高温拉伸断口形貌见图5。从图5a~c可以看出,退火温度为400、600、740℃时,断口皆均匀分布有不同密度的韧窝,伴有明显的延伸线、涟漪。从宏观拉伸试样上看,有明显的颈缩现象,因此在退火温度 $\leq 740$ ℃时拉伸断裂形式都是韧性断裂。对比740℃退火后的断口形貌(图5d),900、1040℃时断口上的韧窝和延伸线消失(图5e、f),断裂面上形成不同高度的解理台阶,并可以看到明显的撕裂棱,表面伴有河流状花样。结合宏观拉伸试样无明显颈缩现象,拉伸试样表面严重起皱,说明断裂前拉伸试样整体发生了塑性变形,但断裂的瞬间为脆性断裂,属于第2种解理面分离形式,即通过撕裂形成台阶。

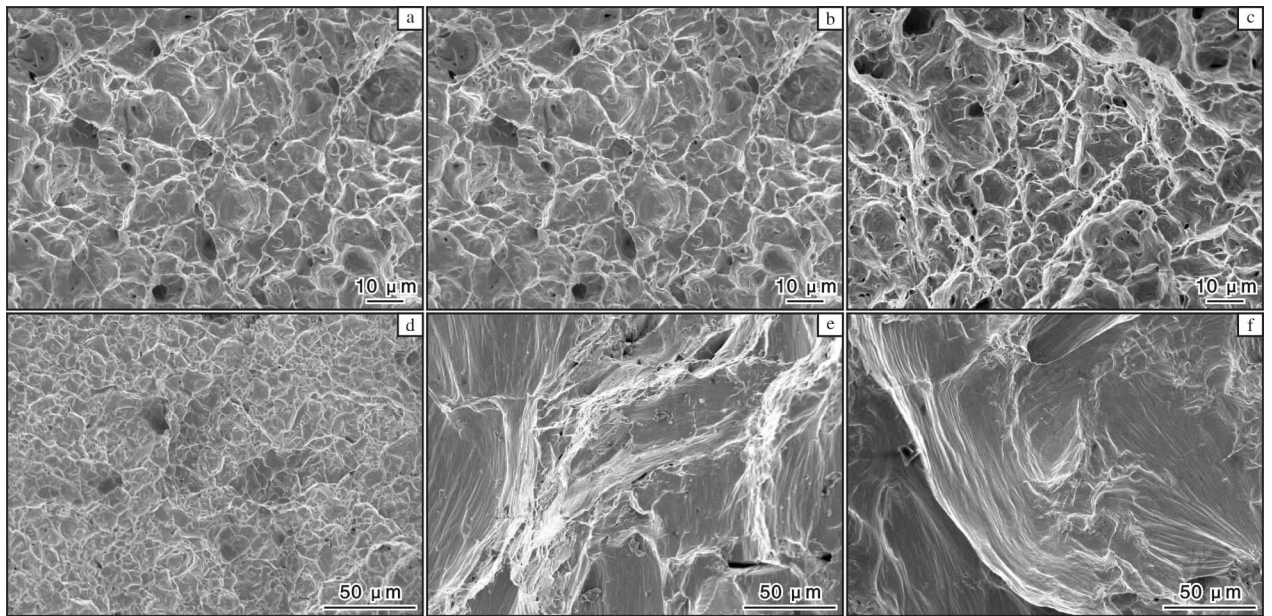


图5 不同退火温度处理后钎棒的高温拉伸断口形貌

Fig. 5 High temperature tensile fracture morphologies of hafnium bars after annealing at different temperatures: (a)440 °C, 1 000 ×; (b)600 °C, 1 000 ×; (c)740 °C, 1 000 ×; (d)740 °C, 200 ×; (e)900 °C, 200 ×; (f)1 040 °C, 200 ×

## 3 结论

(1)随着退火温度的升高,钎棒组织晶粒逐渐

长大,但退火孪晶组织并不会随着温度升高而完全消失,相反,在高温状态时钎棒组织中也容易形成退火孪晶,且大部分形态的退火孪晶的形成都与晶



界相关。当退火温度 $\leq 440$  °C时，可以对铅棒进行消应力退火，不会引发铅棒组织的变化。

(2) 铅棒的抗拉强度、屈服强度随着退火温度的升高逐渐降低，在此过程中，当温度低于740 °C时，屈服强度比抗拉强度的降速要快，当温度高于740 °C时，屈服强度比抗拉强度的降速要慢，此现象可能与铅棒中的退火孪晶组织有关。

(3) 退火温度 $\leq 740$  °C时，铅棒高温拉伸断裂形式均为韧性断裂。退火温度在900 °C以上时，高温拉伸的断口形成了高度不等的解理台阶，存在明显的撕裂棱，表面伴有河流状花样，断裂瞬间为脆性断裂。

#### 参考文献

- [1] 肖林. 密排六方金属的塑性变形[J]. 稀有金属材料与工程, 1995, 24(6): 21-28.
- [2] 稀有金属材料加工手册编写组. 稀有金属材料加工手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1982: 161-167.
- [3] Shikov A K, Bocharov O V, Arzhakova V M, et al. Use of hafnium in control elements of nuclear reactors and power units[J]. Metal Science and Heat Treatment, 2003, 45(7/8): 300-303.
- [4] 柳旭, 王力军, 陈松, 等. 金属铪的制备方法研究进展[J]. 稀有金属, 2013, 37(2): 312-319.
- [5] Ralph H N. Hafnium and hafnium compounds[J]. Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2005, 6(17): 191-202.
- [6] Opeka M M, Talmy I G, Wuchina E J. Mechanical, thermal, and oxidation properties of refractory hafnium and zirconium compounds[J]. Journal of the European Ceramic Society, 1999, 19(13): 2405-2414.
- [7] Jiang D W, Zheng L J, Zhou L, et al. High temperature tensile properties of directionally solidified Ni-43Ti-4Al-2Nb-2Hf alloy[J]. Rare Metals, 2012, 31(4): 328-331.
- [8] Gu Y, Chao Y S, Zhang Y H. Soft magnetic properties of amorphous Fe<sub>52</sub>Co<sub>34</sub>Hf<sub>7</sub>B<sub>6</sub>Cu<sub>1</sub> alloy treated by pulsed magnetic field and annealing[J]. Chinese Physics B, 2012, 21(12): 477-480.
- [9] Willim G, Fahrenholt Z, Gregory E, et al. Refractory diborides of zirconium and hafnium[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2007, 90(5): 1347-1364.
- [10] 温亚捷. 金属铪的纯度对其显微组织及力学性能的影响研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2019.
- [11] Cerreta E, Yablinsky C, Grayiii G, et al. The influence of grain size and texture on the mechanical response of high purity hafnium[J]. Materials Science & Engineering A, 2007, 456(1): 243-251.
- [12] 蔡文博, 姚修楠, 武宇, 等. 加工方式对铅棒组织与性能的影响[J]. 钛工业进展, 2020, 37(3): 29-35.
- [13] 郑刚, 徐广胜, 王凯旋, 等. 真空退火温度对冷加工态铅棒组织性能和力学性能影响[J]. 钛工业进展, 2016, 33(2): 42-44.
- [14] 杨钢, 孙利军, 张丽娜, 等. 形变孪晶的消失与退火孪晶的形成机制[J]. 钢铁研究学报, 2009, 21(2): 39-43.
- [15] 邹章雄, 项金钟, 许思勇. Hall-Petch关系的理论推导及其适用范围讨论[J]. 物理测试, 2012, 30(6): 13-17.
- [16] 钟群鹏, 赵子华, 张铮. 断口学的发展及微观断裂机理研究[J]. 机械强度, 2005, 27(3): 358-370.

#### 行业动态

## 日本大阪钛科技公司 2020 年 4—6 月结算速报

日本大阪钛科技公司 2020 年 4—6 月营业额为 66.12 亿日元，较 2019 年同期的 94.65 亿日元下降了 30.1%；营业利润为 -1.68 亿日元。钛事业部的销售额为 58.52 亿日元，较 2019 年同期下降了 33.7%。

表 1 日本大阪钛科技公司各部门销售额统计(百万日元)

部 门	2020 年 4—6 月	2019 年 4—6 月	增长率/%	
钛事业部	国内	1 922	3 274	-41.3
	出口	3 929	5 554	-29.3
	小计	5 852	8 829	-33.7
高性能材料事业部	595	409	45.4	
其他	164	226	-27.5	
合 计	6 612	9 465	-30.1	

注：其他销售额来自多晶硅库存的销售。

何蕾编译自大阪钛公司官网