

# 热处理对石油管材用 Ti-6Al-4V-0.5Ni-0.05Ru 钛合金组织和性能的影响

刘 强<sup>1</sup>, 赵密锋<sup>2</sup>, 祝国川<sup>1</sup>, 李 宁<sup>2</sup>, 谢俊峰<sup>2</sup>,  
汪蓬勃<sup>1</sup>, 于 洋<sup>3</sup>, 宋生印<sup>1</sup>, 尹成先<sup>1</sup>

(1. 中国石油集团石油管工程技术研究院 石油管材及装备材料服役行为与结构安全国家重点实验室, 陕西 西安 710077)

(2. 油气工程研究院 塔里木油田分公司, 新疆 库尔勒 841000)

(3. 有研科技集团有限公司 有色金属材料制备加工国家重点实验室, 北京 100088)

**摘 要:** 为了满足中国严酷的油气勘探开发环境下对石油管材的需求, 开发了新型 Ti-6Al-4V-0.5Ni-0.05Ru 钛合金, 但这种新型钛合金的加工制备和热处理工艺有待进一步研究。本实验使用光学显微镜, 力学性能测试, 电子背散射衍射分析和透射电子显微镜等手段系统研究了不同热轧工艺和热处理制度对 Ti-6Al-4V-0.5Ni-0.05Ru 钛合金组织和力学性能的影响。研究表明, 在  $\alpha+\beta$  两相区 (940 °C) 和  $\beta$  单相区 (1000 °C) 经过 80% 变形量轧制后, 该合金板材具有较好的塑性变形能力, 未发现宏观裂纹。在  $\alpha+\beta$  两相区热轧后, 单级退火处理虽一定程度上能使组织均匀化, 但晶粒仍较大, 且轧板纵横向组织仍有较大差异;  $\beta$  单相区热轧后, 显微组织比  $\alpha+\beta$  两相区 (940 °C) 热轧后晶粒更小且分布均匀, 纵横向组织形貌基本相同。对于不同的热轧温度, 采用双级退火处理都可以获得更为细小和均匀的组织, 可以在一定程度上提高强度, 但降低了板材的韧性。随着单级退火温度的升高, 不同温度下热轧板材的抗拉强度下降, 冲击功和冲击韧性逐步上升。在同样的热处理工艺下, 提高热轧温度, 即采用 1000 °C 热轧且 850 °C 单级退火工艺, 可以获得较好的强度和韧性匹配。

**关键词:** 新型 Ti-6Al-4V-0.5Ni-0.05Ru 钛合金; 石油管; 热轧; 热处理; 显微组织; 高强高韧

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)07-2557-11

随着油气勘探开发不断向深井超深井, 深水, 高温高压, 高腐蚀等非常规油气资源环境发展, 对具有高耐腐蚀性, 高力学性能的石油管材用新材料提出了更高的要求<sup>[1-4]</sup>。钛合金由于具有较高的比强度, 优异的耐腐蚀性, 低弹性模量、优异的韧性、疲劳性能和出色的力学性能, 因此在苛刻的油气开发工况条件下已成为制备高端石油管材和井口装备的热门研究材料<sup>[5-7]</sup>。

截至目前, 全世界范围内针对航空航天, 生物医学, 船舶和海洋工程等已经开发出上百种钛合金材料<sup>[8-12]</sup>, 但这些钛合金材料的服役环境与石油天然气勘探开发大不相同。国际上近 30 年来对油气开发用钛合金进行了大量的研究, Brossia 和 Cragnoilino<sup>[13]</sup>对含氯离子环境下的纯钛耐腐蚀性能进行对比研究发现, 化工产业常用的纯钛在井下 100 °C 以上时会出现严重的点蚀和缝隙腐蚀。美国的钛合金专家 Schutz 和 Oartknd 等<sup>[14-17]</sup>研究发现,

Ti-6Al-4V 以及 Ti-6Al-4V ELI 钛合金制作石油管时虽然可以承受井下高浓度的硫和二氧化碳腐蚀, 但是当井深较深带来的井下温度较高时, 会发生严重的氯化物缝隙腐蚀、较高的应力腐蚀开裂 (SCC) 以及和其他更活泼的金属耦合时将发生吸氢和氢脆问题, 这对利用这种材料制备的石油管材在使用时有很大的安全隐患。因此在各国的石油工业标准中均不推荐在勘探开发环境中使用该钛合金<sup>[18,19]</sup>。Jackie 和 Schutz<sup>[20,21]</sup>对 Beta-C 钛合金在 20 世纪 90 年代初在酸性深井和 salton Sea 地热井中作为生产管柱使用中的经验表明, 在酸性盐水环境中, 当温度超过 190 °C 时, Beta-C 钛合金会出现应力腐蚀开裂和对缝隙腐蚀敏感的问题, 限制了 Beta-C 钛合金在油气开发中的大规模应用。日本 JFE 公司的 Kitayama 等<sup>[22]</sup>研究了钛合金材料在含硫的 H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub>-Cl 油气开采环境中的腐蚀行为, 并发现在钛合金中添加 Pd 和/或 Mo 可以

收稿日期: 2020-08-18

基金项目: 国家科技重大专项 (2016ZX05020-002); 陕西省创新能力支撑计划 (2018KJXX-046)

作者简介: 刘 强, 男, 1983 年生, 博士, 高级工程师, 中国石油集团石油管工程技术研究院, 陕西 西安 710077, 电话: 029-81887814, E-mail: liuqiang030@cnpc.com.cn

有效地调高钛合金耐 SCC 性能。

中国的油气开发环境比其他国家更加恶劣，特别是中国高产油气区块如新疆地区的库车前陆冲断带和西南盆地<sup>[23,24]</sup>，已经成为中国油气生产的主要区块，但这些地区的井下环境具有高温高压、高腐蚀介质及极端复杂刻荷的特征，对石油管材的耐蚀性能要求更高。中国石油集团石油管工程技术研究院对已有的石油管材用钛合金材料在中国西部油田工况条件下的使用进行了评价，发现了已有钛合金材料的服役局限性<sup>[25]</sup>，因此开发了新一代的石油管材用钛合金材料 Ti-6Al-4V-0.5Ni-0.05Ru 系列合金<sup>[26]</sup>。但是这种钛合金的加工制备和热处理工艺有待探索，不同热处理对组织和性能的影响尚不清楚。本实验通过设计不同热轧工艺以及不同热处理制度，深入研究了其对 Ti-6Al-4V-0.5Ni-0.05Ru 合金的组织及性能的影响，为该合金工业化制备及现场应用提供参考。

### 1 实验

采用 0 级海绵钛，铝豆，Al-55V、Ni 屑和 Ru 粉为原料，分层布料预压制电极块，使用真空自耗电弧炉三次真空熔炼获得直径为 400 mm 的 Ti-6Al-4V-0.5Ni-0.05Ru 钛合金铸锭；所制备的铸锭合金成分见表 1。使用金相法测定，所设计钛合金的 β 相变点为 965 °C 左右。

铸锭扒皮去冒口机加工后，使用 1800 t 精锻机在 β 相区将铸锭锻造成直径为 100 mm 的锻棒，精锻变形量 ≥60%，制得实验用材料，金相组织见图 1。为了给后期石油管的制备加工提供参考，在热轧工艺的选择上直接参考制管企业生产 88.9 mm×8 mm 石油管的轧制工艺来确定轧制比，经过计算轧制变形量定为 80%。为了实现轧制为壁厚 8 mm、轧制比为 8 的工艺，先将 φ100 mm 锻棒锻压至 60 mm 的扁棒，然后进行热轧。为了研究不同热轧工艺对材料组织和性能的影响，热轧实验分别在 α+β 两相区（940 °C）和 β 单相区（1000 °C）进行，热轧总变形量为 86%，具体轧制工艺参数见表 2。

参考 Ti-6Al-4V 等双相钛合金的热处理工艺<sup>[27]</sup>及石油管生产设备条件和生产流程，对不同温度下热轧的轧板进行单级退火处理和双级退火处理，单级退火热处理工艺采取退火时间固定为 1 h，退火温度分别选择 750、850、900 °C 3 个典型的退火温度，退火后进行炉冷。双

表 1 实验用合金铸锭化学成分

Table 1 Chemical composition of the ingots used in the experiment (wt%)

Al	V	Ru	Ni	O	C	N	H	Ti
5.92	4.02	0.05	0.54	0.082	0.0098	0.0062	0.009	Bal.

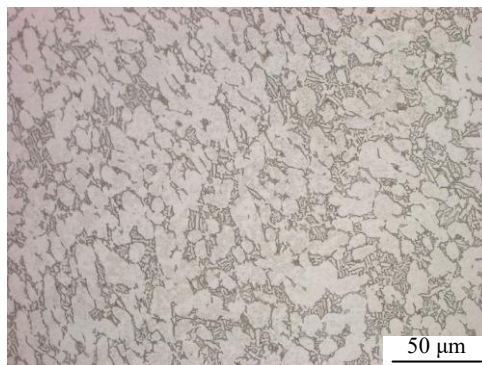


图 1 合金锻棒初始显微组织

Fig.1 Initial microstructure of titanium alloy forged rod

表 2 实验用钛合金热轧工艺

Table 2 Hot rolling process of experimental titanium alloys

Rolling temperature/ °C	Holding time/ min	Plate thickness/ mm	2 <sup>nd</sup> Plate thickness/mm	Deformation amount/%
1000	60	60~20	20~8	86
940	60			86

重退火处理采用 800 °C/1 h, AC+500 °C/4 h, AC 的工艺。

依据标准 ASTM A370-2009，在材料轧板或者锻棒上切取宽 19.1 mm 标距 50 mm 的板状拉伸试样或者直径 10 mm 棒状拉伸试样，室温下在 UH-F500KNI 拉伸试验机上进行拉伸试验，以获得试样的抗拉强度、屈服强度、断裂伸长率、断面收缩率等。依据标准 ASTM E23-2007，分别在锻棒和轧板的横向和纵向上切取夏比 V 型缺口 7.5 mm×10 mm×55 mm 冲击试样，在 JBN-300B 冲击试验机上进行冲击试验，冲击试样的冲击吸收能换算，见标准 SY/T 6896.3-2016<sup>[19]</sup>中 6.6 条的规定。

在不同热加工及热处理状态的钛合金试样上取 10 mm×10 mm×3 mm 金相样，使用 400#~2000#水砂纸磨制后，再用氢氟酸加硝酸电解抛光，采用 HF:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O=1:3:7 配比的腐蚀液对抛光后的试样表面进行腐蚀，使用 MEF3A 金相显微镜和 MEF4M 金相显微镜及图像分析系统对试样进行金相观察和分析；将金相试样或拉伸断口试样进行 10 min 超声波清洗后，使用 TESCAN-VEGAII 扫描电镜进行显微形貌的观察分析；在不同状态的钛合金试样上采用线切割切取 0.2~0.3 mm 的薄片，然后使用 1000#~5000#水砂纸磨成 40~50 μm 的薄膜，再用离子减薄穿孔后，使用 JEM-2000FX 透射电镜(TEM)进行观察分析；在不同状态的钛合金试样上切取直径为 8 mm，高为 8~10 mm 的样品，采用体积分数 5% 高氯酸+95%冰醋酸的电解液电解抛光或机械抛光去除表面应力。利用 JSM-840 型场发射扫描电镜上配置的

TSL 公司生产的电子背散射衍射仪 EBSD 进行观察分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 轧制温度对板材形貌和组织的影响

图 2 为 Ti-6Al-4V-0.5Ni-0.05Ru 钛合金分别在 940 和 1000 °C 下保温 1 h 后从 60 mm 厚轧制到 8 mm 厚的板材形貌。由图可见，合金在  $\alpha+\beta$  两相区 (940 °C) 和  $\beta$  单相区 (1000 °C) 经过 80% 变形量轧制后，板材均具有较好的塑性变形能力，通过肉眼观察 2 种板材的中间及头部均未发现宏观裂纹存在，并且板材的边部齐整无开裂，说明该合金具有较好的热变形能力。

图 3 为 Ti-6Al-4V-0.5Ni-0.05Ru 钛合金在  $\alpha+\beta$  两相区 (940 °C) 和  $\beta$  单相区 (1000 °C) 经过轧制后的板材金相组织。对比图 1 锻棒组织可知，当在  $\alpha+\beta$  两相区进行热轧后，棒材中的 20~30  $\mu\text{m}$  等轴  $\alpha$  相和  $\beta$  相转变组织经过大变形的轧制后沿轧制方向被压扁拉长，产生明显的轧制流线，轧制后的初生  $\alpha$  相长度为 35~60  $\mu\text{m}$ ，宽度为 10~20  $\mu\text{m}$ ，长宽比为 3~6。同时可以看出，仍有一定数量的近椭圆形较大  $\alpha$  相存在，尺寸为 20~30  $\mu\text{m}$ 。说明在此温度下热轧原始的等轴  $\alpha$  相没有被完全变形到位，在  $\alpha$  相间的  $\beta$  相转变组织也被压扁拉长，但尺寸变化不大。如图 3b 中所示，横向组织相比轧向差异较为

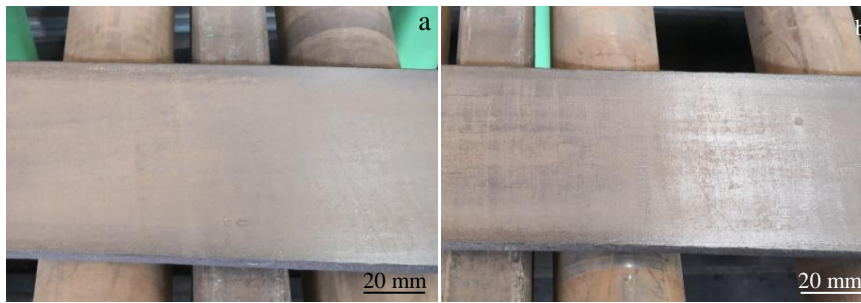


图 2 实验钛合金在不同温度热轧后的板材形貌

Fig.2 Morphologies of the Ti alloy plates after hot rolling at 940 °C (a) and 1000 °C (b)

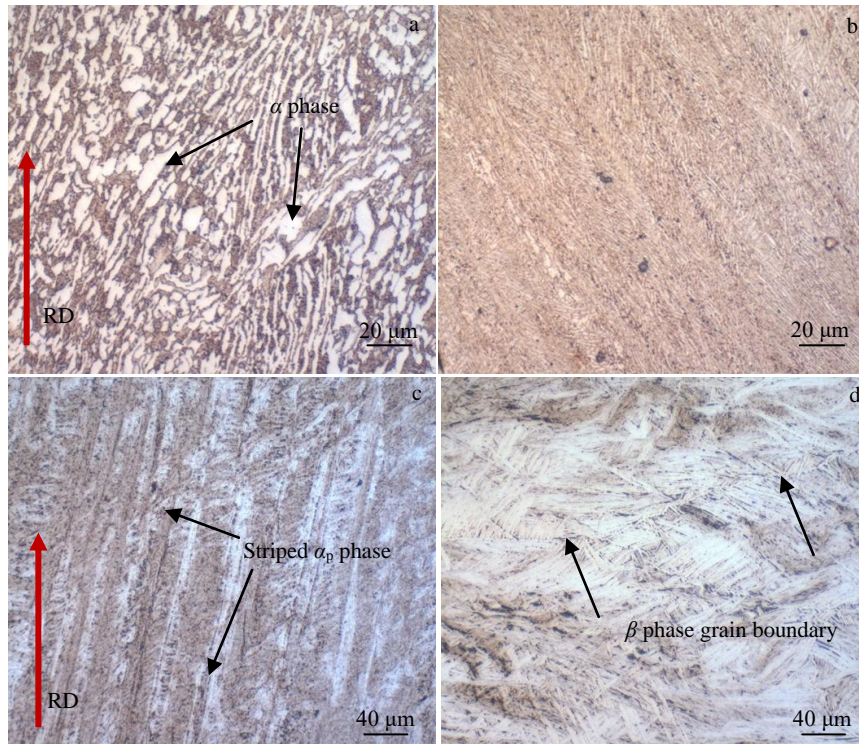


图 3 Ti-6Al-4V-0.5Ni-0.05Ru 钛合金在不同温度热轧后的板材显微组织

Fig.3 Longitudinal (a, c) and transverse (b, d) microstructures of Ti-6Al-4V-0.5Ni-0.05Ru alloy plates after hot rolling at 940 °C (a, b) and 1000 °C (c, d)

明显，晶粒更加细小， $\alpha$ 相呈短棒状，大小为 5~8  $\mu\text{m}$ 。当在较高温度  $\beta$  单相区下热轧后组织变化较大，在轧板纵向的显微组织中产生较明显的沿轧制方向流线，可看到  $\beta$  相内部分布着条状  $\alpha_p$  相，长度为 20~30  $\mu\text{m}$ ，宽度为 1~3  $\mu\text{m}$ 。而轧板横向的显微组织中能看到明显的  $\beta$  相晶界，如图 3d 中箭头所示，晶界宽 3~6  $\mu\text{m}$ 。在  $\beta$  相晶界内沿一定的晶体学位向析出板条状  $\alpha_p$  相集束，单个  $\alpha_p$  相长 20~60  $\mu\text{m}$ ，相厚度为 2~4  $\mu\text{m}$ ，板条状  $\alpha_p$  相集束的大小为 40~100  $\mu\text{m}$ ，未看到任何球化现象。

## 2.2 不同热处理工艺对合金显微组织的影响

### 2.2.1 940 °C 热轧后不同热处理工艺的组织演变

图 4 为 940 °C 轧制后单级退火热处理不同退火温度下的组织照片。与图 3 中轧制态相比，750 °C/1 h, AC 退火后，仍可见轧制流线，大块初生  $\alpha$  板条分布呈现均匀化趋势、尺寸显著降低，长度为 15~40  $\mu\text{m}$ ，厚度为 10~15  $\mu\text{m}$ ，如图 4a 中所示， $\beta$  转变组织破碎并且弥散分布在  $\alpha$  相晶界上。对比于轧制态长度降低，相尺寸更加细小；横向组织与纵向仍然区别较大，初生  $\alpha$  相晶粒较小，为 3~5  $\mu\text{m}$ ， $\beta$  转变组织细小且分布弥散均匀。随着退火温度的升高，当 850 °C 退火后，大块初生  $\alpha$  板条相数量进一步减少，细小的  $\alpha$  晶粒长大，演化为取向相同的  $\alpha$  板条，板条长 20~50  $\mu\text{m}$ ，厚度为 10~20  $\mu\text{m}$ ，大块初生  $\alpha$  板条相周围的较小板条及椭圆状  $\alpha$  相有所长大，为 5~8  $\mu\text{m}$ ，细小破碎的  $\beta$  相逐步连接起来，呈棒状形貌。横向组织相比纵向，初生  $\alpha$  相和  $\beta$  相更加细小且分布均

匀，但和 750 °C 退火态相比，晶粒有所长大；当温度升高到 900 °C 退火，由于越来越靠近  $\beta$  相变点温度，部分  $\alpha$  相转变为  $\beta$  相并经退火再次析出，此时纵向和横向组织中的  $\alpha$  板条相和  $\beta$  相均发生粗化，纵向  $\alpha$  板条长大更为明显，为 20~60  $\mu\text{m}$ ，原轧板中细小的板条及椭圆状  $\alpha$  相也长大到 8~15  $\mu\text{m}$ ，同时可见轧板纵横向组织仍有较大差异，说明只靠单级退火较难改变轧制带来的纵横向组织差异，必然会引起性能方面的不同，这将在后面性能对比中讨论。

对轧板采取 800 °C/1 h, AC+500 °C/4 h, AC 的双重退火热处理工艺后的显微组织见图 5。可以看出，与单级退火相比，两相组织均匀分布，纵向组织中  $\alpha$  相为细小的板条状及球状且分布均匀，大小为 10~30  $\mu\text{m}$ ，如图 5a 所示。同时横向显微组织与纵向差距不大，横向显微组织中的  $\alpha$  相晶粒更细小，为 5~15  $\mu\text{m}$ ，见图 5b。说明 940 °C 轧制后采用固溶+时效工艺较单级热处理具有更小的晶粒和较好的组织均匀性。

分别对热轧态和轧后经过双重退火工艺处理后的轧板进行 TEM 显微组织分析，结果见图 6。940 °C 热轧后的组织内含有数量众多、缠结在一起的位错，这些高密度的位错是由于大变形量的热轧造成的。由于热轧后空冷速度较快，原子没有充分的时间扩散，导致位错在晶内相互盘结，并且按照低能位错结构理论，高密度位错在晶内重新排列并形成了亚晶结构，如图 6a 中箭头所示。当经过固溶+时效工艺处理后，原子在高温下进行

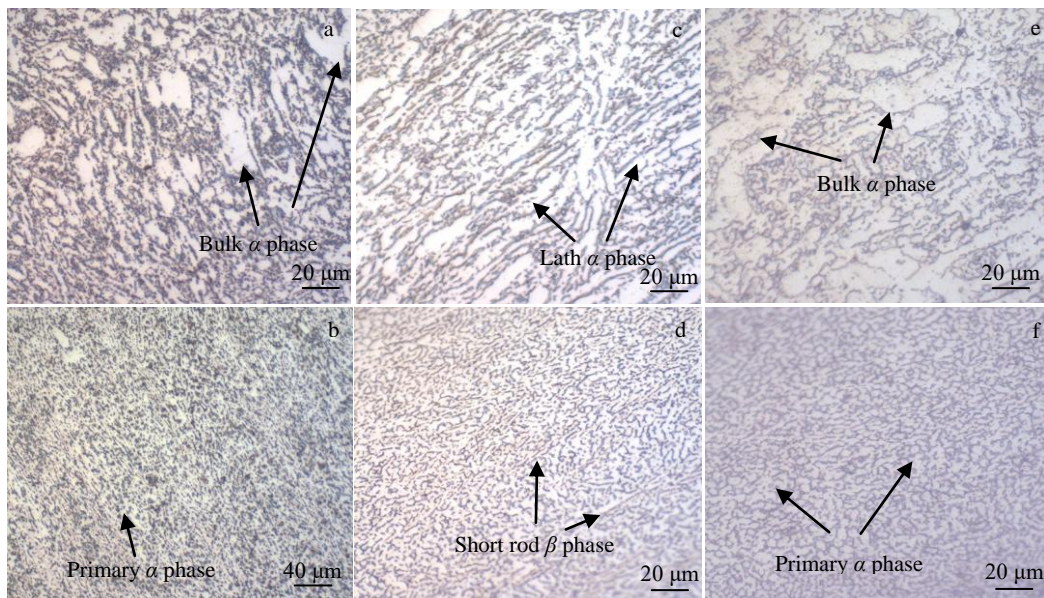


图 4 实验钛合金在 940 °C 热轧后不同温度退火后的纵横向显微组织

Fig.4 Microstructures of the alloys after hot rolling at 940 °C and annealing at 750 °C (a, b), 850 °C (c, d), and 900 °C (e, f) on longitudinal (a, c, e) and transverse (b, d, f) sides

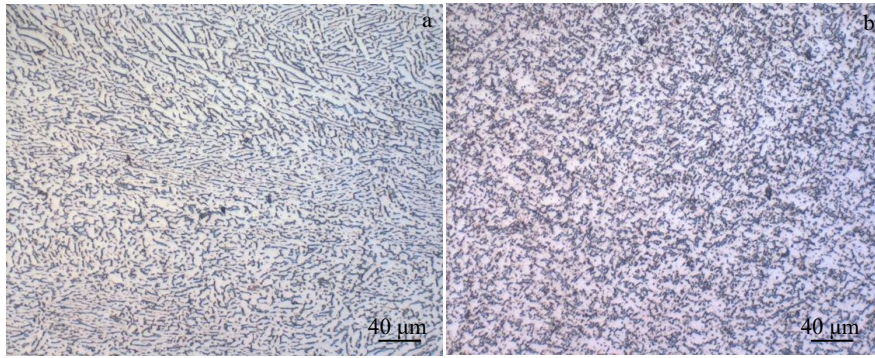


图 5 钛合金在 940 °C 热轧及双重退火后的显微组织

Fig.5 Microstructures of the alloys after hot rolling at 940 °C and double annealing: (a) longitudinal and (b) transverse

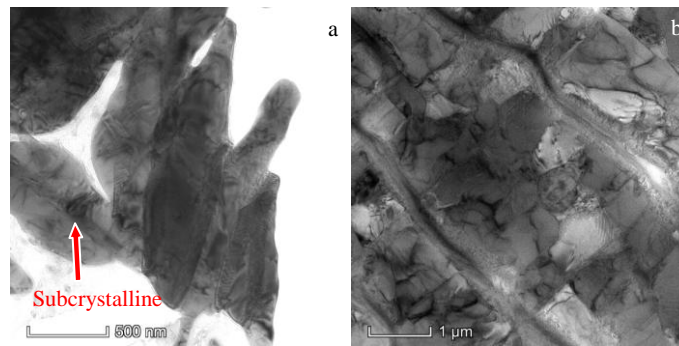


图 6 钛合金在 940 °C 热轧和双重退火后的 TEM 照片

Fig.6 TEM images of the alloys after 940 °C hot rolling (a) and double annealing treatment (b)

了扩散运动，轧制态晶粒内的一部分位错开动并相互抵消，使得晶内位错密度下降，见图 6b。同时其他的位错由于温度和释放的应力作用在亚晶界或者大角度晶界不断聚集，形成大角度晶界或/和引起晶粒的转动，逐渐形成了较为清晰的界面，从而引发了静态再结晶并细化了晶粒<sup>[28]</sup>。

### 2.2.2 1000 °C 热轧后不同热处理工艺的组织演变

对 1000 °C 轧制态和不同热处理工艺处理后的组织进行 EBSD 分析，不同热处理状态的晶粒取向成像见图 7。可以看出，热轧后的组织由于冷速较高（空冷），析出了针状的  $\alpha_p$  相，长度为 14~25  $\mu\text{m}$ ，组织中可见轧制后的流线形貌，未见明显的取向倾向性，如图 7a 所示；当采用单级退火热处理工艺时，显微组织从低温下（750 °C）退火的细小  $\alpha_p$  相随着温度的升高而不断长大，并且  $\alpha_p$  相形貌由等轴状（750 °C）演化为板条状（850 °C）和集束网篮状（900 °C）。从图中还能看出，随着退火温度的增高， $\alpha_p$  相的取向倾向性也逐步增强，当 900 °C 退火时，每个  $\alpha_p$  相集束内晶粒的取向基本相同并且集束间差距较大；当经过 800 °C/1 h, AC+500 °C/4 h, AC 的双重退火热处理工艺处理后，材料显微组织为细小的等轴状  $\alpha_p$  相，与 750 °C 退火态的组织类似，晶粒尺寸相比

稍大，且无明显的取向倾向性。

对 1000 °C 轧制态和不同热处理工艺处理后的晶粒尺寸分布进行分析，结果见图 8。从图中可见，1000 °C 轧制态的晶粒最为细小，几乎全部分布在 1~5  $\mu\text{m}$ 。其次为 750 °C 退火态，5  $\mu\text{m}$  以下的晶粒比例占 91%。固溶+时效处理态的组织大小和 750 °C 退火态相差不大，5  $\mu\text{m}$  以下的晶粒比例占到 76%，850 °C 退火态和 900 °C 退火态的晶粒尺寸要大很多，特别是 900 °C 退火态，20  $\mu\text{m}$  以上的晶粒占到 33%。这主要是由于退火温度的升高使得  $\alpha_p$  相长大造成的。

从以上结果可以看出，不同轧制温度和热处理温度对组织的形貌和晶粒大小产生了重要的影响。940 °C 热轧后，单级退火处理虽然可以在一定程度上均匀化大块初生  $\alpha$  板条相，但是不能完全消除。并且随着退火温度的升高，组织中较为细小的  $\alpha$  晶粒逐渐粗化，演化为同向的  $\alpha$  板条状组织。且轧板纵横向组织仍有较大差异，势必会引起力学性能的较大差异。双重退火处理可以有效地改善轧板纵横向组织差异， $\alpha$  相为细小的板条状及球状且分布均匀， $\alpha$  相含量相对于高温单级时效更高。对比而言，1000 °C 热轧后组织，可以发现，由于轧制温度超过了相变点，棒材中原有的初生等轴  $\alpha$  相基本消除，

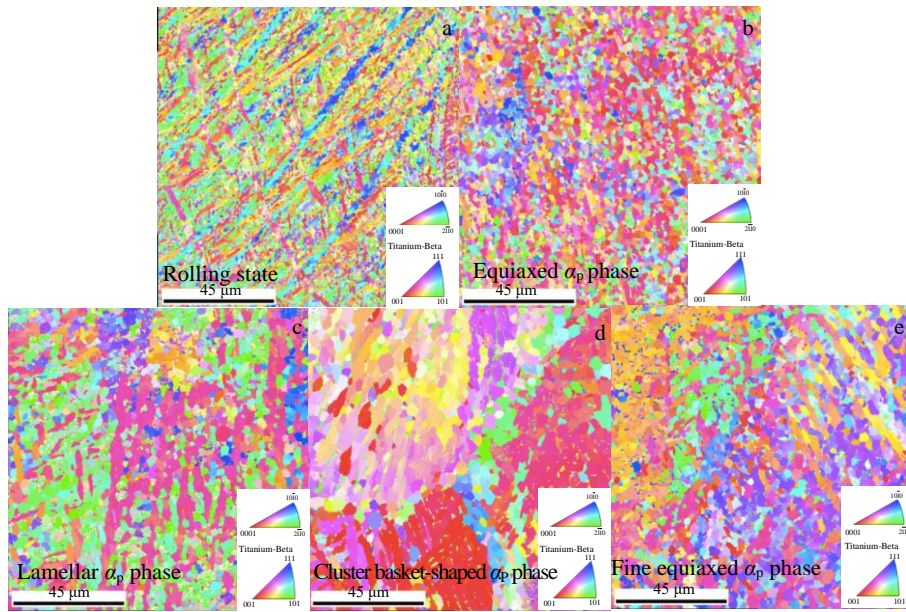


图 7 钛合金在 1000 °C 热轧及在不同工艺热处理后的晶粒取向成像图

Fig.7 Orientation imaging maps of the alloy after hot rolling at 1000 °C (a) and annealing at 750 °C (b), 850 °C (c), 900 °C (d) and double annealing (e)

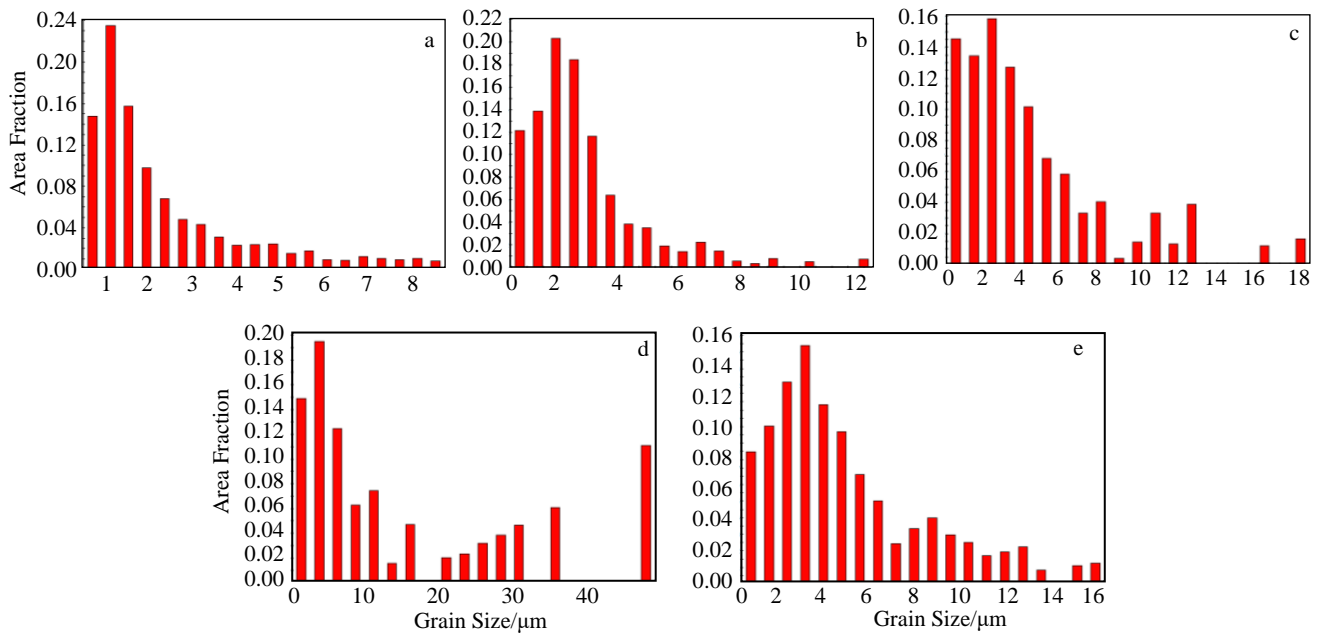


图 8 钛合金在 1000 °C 热轧及在不同工艺热处理后的晶粒尺寸分布图

Fig.8 Grain size area fraction of the alloy after hot rolling at 1000 °C (a) and annealing at 750 °C (b), 850 °C (c), 900 °C (d) and double annealing (e)

在热处理中析出次生  $\alpha$  相呈针状。

### 2.3 不同热处理工艺对合金力学性能的影响

#### 2.3.1 940 °C 热轧后热处理工艺对性能影响

图 9 为 Ti-6Al-4V-0.5Ni-0.05Ru 钛合金在 940 °C 轧制

态和在不同工艺热处理后的拉伸性能。可以看出，轧制态的强度最高，屈服强度达到了 985 MPa，抗拉强度为 1034 MPa，但是塑形也是最低的，断后伸长率平均只有 10.65%；随着单级退火温度的升高，材料的强度不断下

降，断后伸长率和截面收缩率不断上升。当在 900 °C 退火时，屈服强度和抗拉强度降到了最低，分别为 850 MPa 和 893 MPa。当轧板经过双重退火处理后，屈服强度和抗拉强度显著上升，超过了 750 °C 单级退火态强度，分别为 935 MPa 和 959 MPa，同时断后伸长率和截面收缩率和单级退火对比保持稳定，分别为 16.19% 和 30.14%。

图 10 为合金在 940 °C 热轧和在不同工艺热处理后的冲击性能。从图中看见，热轧态的轧板轧向冲击功大约为 54 J，随着单级退火温度的增加，冲击功和冲击韧性( $\alpha_k$ )逐步上升，横向冲击功均低于轧制方向。当采取 900 °C 退火处理时，轧板轧向冲击功为 74 J，比轧制态上升了 37%，并且轧向和横向基本相同；当轧板经过双级退火处理后，冲击功和冲击韧性下降较多，只有 46 J 和 57 J/cm<sup>2</sup>，低于轧制态的冲击韧性，同时横向的冲击性能低于轧制方向。

2.3.2 1000 °C 热轧后热处理工艺对性能影响

图 11 为该钛合金在 1000 °C 热轧和在不同工艺热处理后的拉伸性能。热轧态的强度最高，屈服强度达到了 997 MPa，抗拉强度为 1116 MPa，相比于 940 °C 轧制态强度有明显升高，但断后伸长率平均只有 4.73%；其中

在 850 °C 时屈服强度达到 890 MPa。随着单级退火温度的升高，材料的强度不断下降，断后伸长率和截面收缩率不断上升，并在 850 °C 以上趋于稳定。主要是由于  $\alpha$  相的不断粗化造成的。当轧板经过双重退火处理后，抗拉强度和屈服强度显著上升，和 750 °C 单级退火态相当，同时断后伸长率和截面收缩率下降不大，分别为 13.18% 和 21.06%，相比 940 °C 轧制态有一定降低，说明升高轧制温度在同样双重退火处理后强度升高、塑性降低。

图 12 为 Ti-6Al-4V-0.5Ni-0.05Ru 钛合金在 1000 °C 热轧和经过不同工艺热处理后的冲击性能。从图中看出，与 940 °C 轧制不同，热轧态的轧板横向与轧向的冲击功差异较大，分别为 52 和 34.5 J。冲击韧性也类似。轧板横向与 940 °C 轧制态的韧性指标基本相当，但轧向降低较多；在单级退火处理中，随着退火温度的上升，冲击功和冲击韧性均逐步上升，在 850 °C 时，冲击功为 57~64 J，在 900 °C 退火处理时达到最高值，轧向冲击功和冲击韧性分别为 65 J 和 82.5 J/cm<sup>2</sup>，且轧向和横向基本相同。当采用双级退火处理后，冲击功和冲击韧性均有明显下降，且横向的冲击性能下降更快，但仍然高于 940 °C 轧板双级热处理后性能。

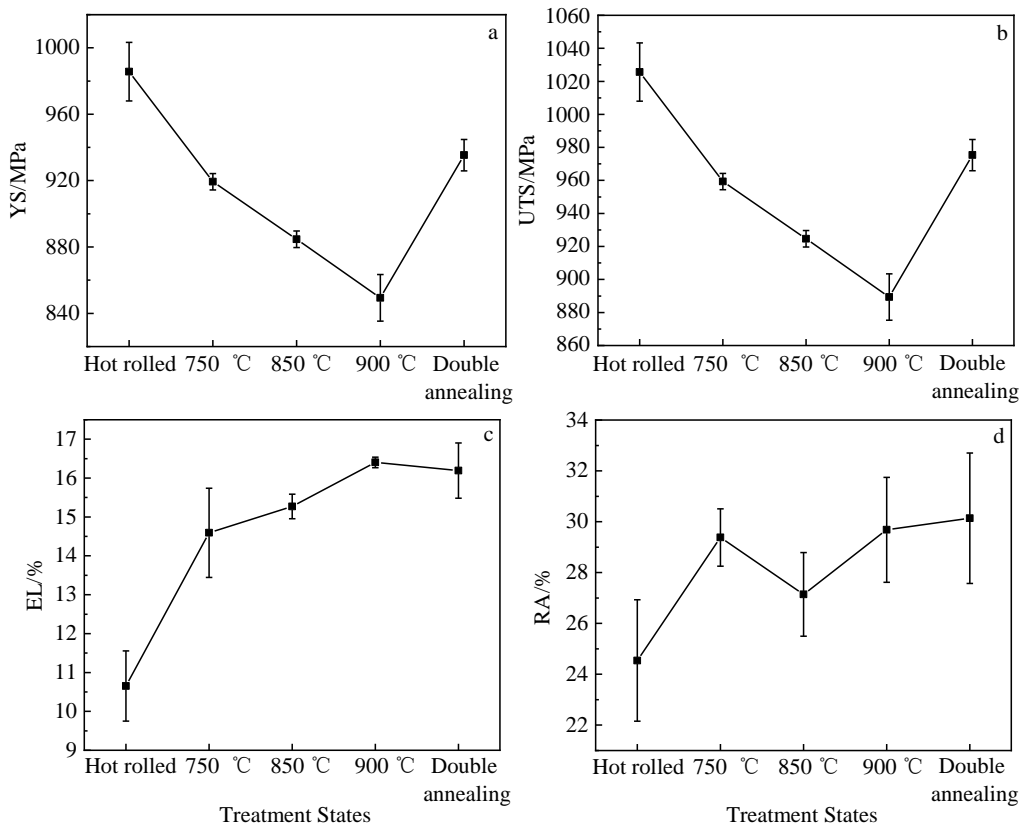


图 9 钛合金在 940 °C 热轧及在不同工艺热处理后的拉伸性能

Fig.9 Tensile properties of the alloy after hot rolling at 940 °C and different annealing treatments: (a) YS, (b) UTS, (c) EL, and (d) RA

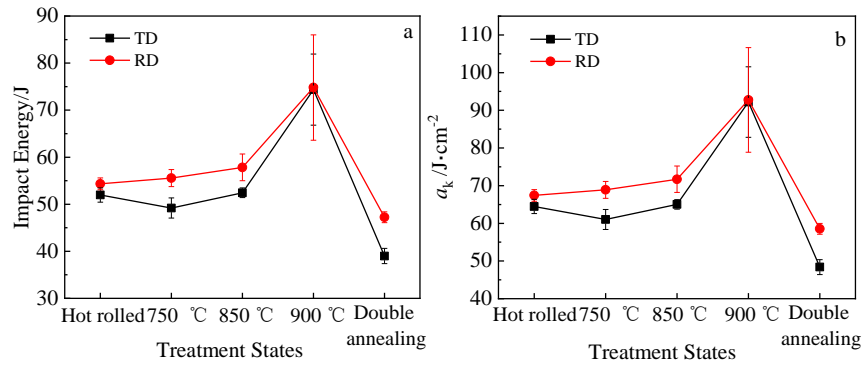


图 10 钛合金在 940 °C 热轧及在不同工艺热处理后的冲击性能

Fig.10 Impact properties of the alloy after hot rolling at 940 °C and different annealing treatments: (a) impact energy and (b) impact toughness ( $\alpha_k$ )

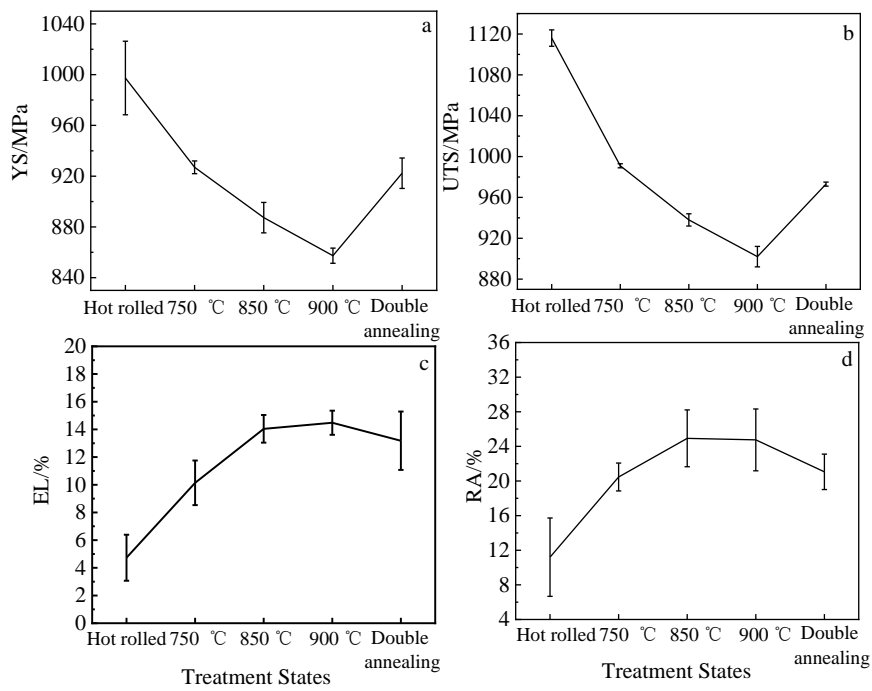


图 11 钛合金在 1000 °C 热轧及在不同工艺热处理后的拉伸性能

Fig.11 Tensile properties of the alloy after hot rolling at 1000 °C and different annealing treatments: (a) YS, (b) UTS, (c) EL, and (d) RA

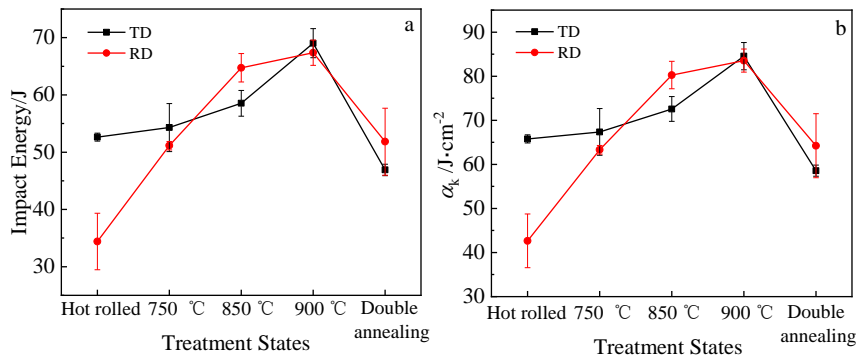


图 12 钛合金在 1000 °C 热轧及在不同工艺热处理后的冲击性能

Fig.12 Impact properties of the alloy after hot rolling at 1000 °C and different annealing treatments: (a) impact energy and (b) impact toughness ( $\alpha_k$ )



通过以上结果可以看出，热轧温度、退火处理工艺对 Ti-6Al-4V-0.5Ni-0.05Ru 钛合金轧板性能影响较大，热轧温度越高，材料的强度越高，但韧性下降；轧制态的低韧性可以通过后期退火工艺改善，并且随着退火温度的提高，强度降低，韧性增加。双级退火制度虽然可以一定程度地提高热处理后的强度，但是会带来韧性的大幅下降，同时工艺流程较长，因此在管材制备工艺中不推荐。综合以上性能数据，当在 1000 °C 热轧且在 850 °C 单级退火后该合金轧板屈服强度可达 890 MPa，冲击功 57~64 J，材料的强度和韧性具有较好的匹配。

### 2.4 不同工艺对合金热变形软化机制的影响

从以上的分析可以看出，Ti-6Al-4V-0.5Ni-0.05Ru 钛合金分别在两相区和  $\beta$  单相区热加工后，显微组织的变化差别较大，当在  $\alpha+\beta$  两相区进行热变形后，主要发生原始等轴  $\alpha$  相和  $\beta$  相转变态的变形与破碎，但原始的等轴  $\alpha$  相没有被完全变形到位，仍有一定数量的 20~30  $\mu\text{m}$  的较大  $\alpha$  相存在。同时  $\beta$  相转变态的尺寸变化也不明显，但横向与轧向组织的差异较为明显。因此后续随着单级退火温度的升高，这些并不是非常细小的  $\alpha$  相和  $\beta$  相转变态不断长大和粗化，带来力学性能的下降。当采用固溶+时效热处理工艺时，由于温度较高且时间较长，原子在高温下和长时间内运动扩散能力增强，轧制时产生的大量位错开动相互抵消或者绕过晶界，使得晶内位错密度下降。Seshacharyulu 等<sup>[29]</sup>对 Ti-6Al-4V ELI 合金的热变形行为进行了研究，提出了热变形板条状组织的剪

切模型。他将板条组织的球化过程看作为一种动态再结晶，板条组织在变形中形成的亚晶界或者剪切积塞了大量的位错，后续热处理过程中，在交滑移和异号位错相互抵消的作用下，剩下的同号位错沿着剪切或亚晶界会形成新的晶界，最后逐步演化为球状的  $\alpha$  相，类似于板条组织发生了球化，可以一定程度上细化晶粒，但是效果有限，如图 13 所示。

当在  $\beta$  相区进行轧制热变形后，在冷却过程中由  $\beta$  相转变组织析出了大量针状的  $\alpha_p$  相。从图 14a 热轧态组织的晶界取向成像图可以看出，在析出的  $\alpha_p$  相之间存在着大量晶界取向错配度小于 5° 的小角度晶界 (low angle grain boundaries, LAGBs)，含量超过 40%，如图 14a 中

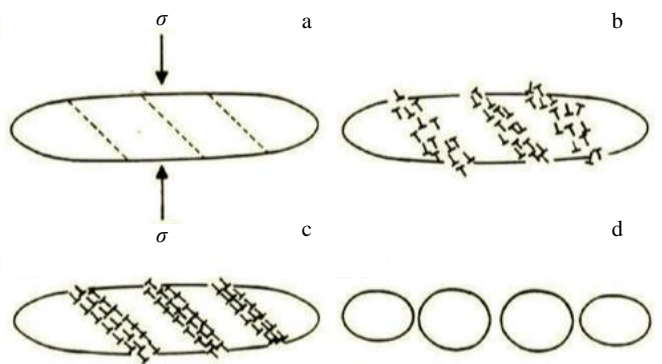


图 13 板条剪切球化模型示意图

Fig.13 Schematic illustration of shearing lamellar structure model<sup>[29]</sup>

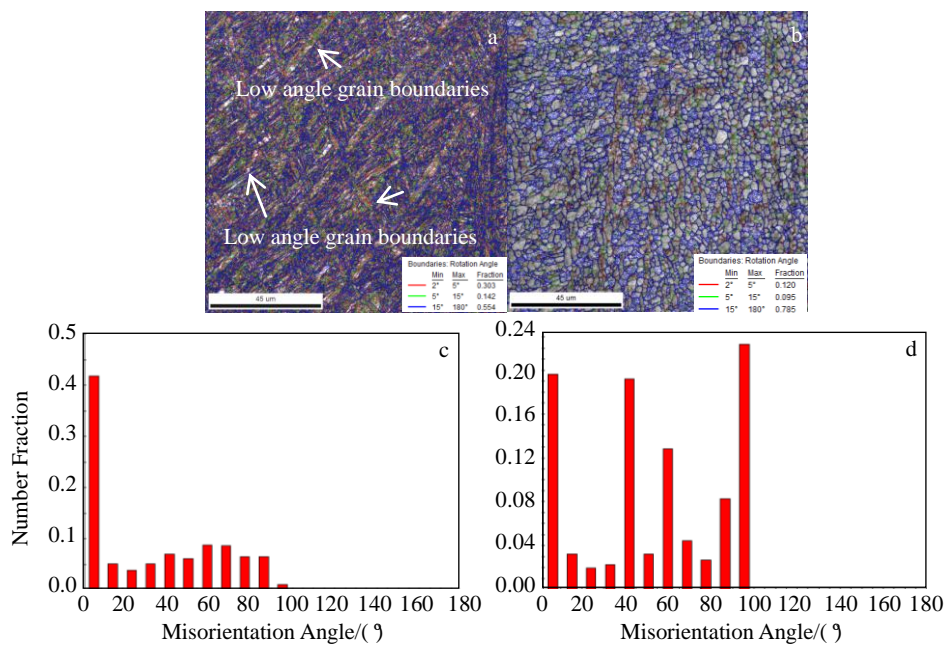


图 14 钛合金在 1000 °C 热轧后和 850 °C 退火后的晶界取向成像图和取向差分布

Fig. 14 Orientation imaging maps (a, b) and misorientation angle distribution (c, d) of the alloy after hot rolling at 1000 °C (a, c) and 850 °C (b, d) annealing treatment

箭头所示。这些小角度晶界在后续热处理过程中不断吸收位错, 转变为大角度晶界后发生动态再结晶。并且如果晶界处有第二相粒子等产生钉扎作用, 会加强晶内和晶界小角度亚晶界向大角度晶界的转变, 从而产生大量细小的再结晶晶粒, 如图 14b 所示。Humphreys 等<sup>[30]</sup>也发现了类似的特征, 这属于典型的连续动态再结晶 (continuous dynamic recrystallization, CDRX)<sup>[31]</sup>, 因此在此 CDRX 机制下, 晶界错配度比例较高, 如图 14d 所示产生的再结晶晶粒尺寸较小且呈等轴形态, 显著提高了材料的力学性能。随着热处理温度和时间的不断增加, 材料内部再结晶晶粒数量不断增多, 晶粒的尺寸发生长大, 带来强度的一定损失, 但塑性增强, 见图 11 和 12。

### 3 结 论

1) 对 Ti-6Al-4V-0.5Ni-0.05Ru 钛合金在  $\alpha+\beta$  两相区 (940 °C) 和  $\beta$  单相区 (1000 °C) 经过 80% 变形量轧制后, 板材具有较好的塑性变形能力, 未发现宏观裂纹。

2) 在  $\alpha+\beta$  两相区热轧后, 单级退火处理虽一定程度上能均匀化组织, 但晶粒仍较大, 且轧板纵横向组织仍有较大差异;  $\beta$  单相区热轧后, 显微组织比 940 °C 热轧后晶粒更小且分布均匀, 纵横向组织形貌基本相同。对于不同的热轧温度, 采用双重退火处理都可以获得更为细小和均匀的组织。

3) 随着单级退火温度的升高, 不同温度下热轧板材的抗拉强度下降, 冲击功和冲击韧性逐步上升, 且横向冲击功均低于轧制方向。当采用双级退火处理时, 可以一定程度地提高强度, 但降低了板材的韧性。

4) 采用 1000 °C 热轧且 850 °C 单级退火后 Ti-6Al-4V-0.5Ni-0.05Ru 钛合金轧板屈服强度可达 890 MPa, 冲击功 57~64 J, 材料的强度和韧性具有较好的匹配。

#### 参考文献 References

- [1] Gu Tan(谷 坛), Huo Shaoquan(霍绍全), Li Feng(李 峰) *et al.* *Chemical Engineering of Oil & Gas*(石油与天然气化工)[J], 2008, 37: 63
- [2] Shadravan A, Amani M. *Energy Science and Technology*[J], 2012, 4(2): 36
- [3] Ye Dengsheng(叶登胜), Ren Yong(任 勇), Guan Bin(管 彬) *et al.* *Natural Gas Industry*(天然气工业)[J], 2009, 29(3): 77
- [4] Zhang Shuichang(张水昌), Zhang Baomin(张宝民), Li Benliang(李本亮) *et al.* *Petroleum Exploration and Development*(石油勘探与开发)[J], 2011, 38(2): 1
- [5] Schutz R W, Watkins H B. *Materials Science and Engineering A*[J], 1998, 243: 305
- [6] Liu Qiang(刘 强), Song Shengyin(宋生印), Bai Qiang(白 强) *et al.* *Oil Field Equipment*(石油机械)[J], 2014, 43(12): 89
- [7] Bob H, Manuel G, Krystian M *et al.* *NACE Corrosion 2010 Conference*[C]. Houston: NACE International, 2010: 10 318
- [8] Jin Hong(金 红). *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 1998, 22(6): 434
- [9] Zi Qun(瞿 群). *Titanium Industry Progress*(钛工业进展)[J], 2008, 25(2): 23
- [10] Jia Hong(贾 翊), Lu Fusheng(逯福生), Hao Bin(郝 斌) *et al.* *Titanium Industry Progress*(钛工业进展) [J], 2020, 37(3): 33
- [11] Song Dejun(宋德军), Niu Long(牛 龙), Yang Shengli(杨胜利) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(3): 1100
- [12] Lin Junhui(林俊辉), Dan Zhenhua(谈振华), Lu Jiafei(陆嘉飞) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(3): 1090
- [13] Brossia C S, Cragnolino G A. *Corrosion Science*[J], 2004, 46(4): 1693
- [14] Schutz R W, Xiao M, Bednarowicz T A. *47th NACE Annual Conference*[C]. Houston: Omni Press, 1992: 51
- [15] Oartknd P O, Bjamass F, Schutz R W *et al.* *NACE Corrosion/97*[C]. Houston: NACE International, 1997: 447
- [16] Schutz R W. *Platinum Metals Review*[J], 1996, 40(2): 54
- [17] Schutz R W, Jena B C. *NACE Corrosion 2015 Conference & EXPO*[C]. Houston: NACE International, 2015: 5794
- [18] ISO 15156-3 [S]. 2015
- [19] SY/T 6869.3 [S]. 2016
- [20] Jackie E, Schutz R W, Edmond I. *2000 IADC/SPE Drilling Conference*[C]. New Orleans: IADC/SPE, 2000: 59 140
- [21] Klink D R, Schutz R W. *NACE Corrosion/92*[C]. Houston: NACE International, 1992: 63
- [22] Kitayama S, Shida Y, Ueda M. *47th NACE Annual Conference*[C]. Houston: Omni Press, 1992
- [23] Tian Jun(田 军), Yang Haijun(杨海军), Wu Chao(吴 超) *et al.* *Natural Gas Industry*(天然气工业)[J], 2020, 40(1): 11
- [24] Du Wei(杜 伟), Li Helin(李鹤林). *Petroleum Tubular Goods & Instrument*(石油管材与仪器)[J], 2015, 1(5): 1
- [25] Liu Qiang(刘 强), Hui Songxiao(惠松晓), Wang Pengbo(汪蓬勃) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(4): 1427
- [26] Liu Qiang(刘 强), Bai Qiang(白 强), Tian Feng(田 峰) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(1): 177
- [27] Poliak E I, Jonas J J. *Acta Materialia*[J], 1996, 44(1): 127
- [28] Guo Ping(郭 萍), Zhao Yongqing(赵永庆), Hong Quan(洪 权) *et al.* *Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理

- 理学报)[J], 2013, 34(1): 49
- [29] Prasad Y V R K, Seshacharyulu T. *Int Mater Rev*[J], 1998, 43: 243
- [30] Humphreys F J, Hatherly M. *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*[M]. Oxford: Elsevier, 2004
- [31] Cheng Liang, Chang Hui, Tang Bin *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 552: 363
- [30] Humphreys F J, Hatherly M. *Recrystallization and Related*

## Effect of Heat Treatment on Microstructure and Properties of Ti-6Al-4V-0.5Ni-0.05Ru Titanium Alloy Used in Oil and Gas Exploration

Liu Qiang<sup>1</sup>, Zhao Mifeng<sup>2</sup>, Zhu Guochuan<sup>1</sup>, Li Ning<sup>2</sup>, Xie Junfeng<sup>2</sup>, Wang Pengbo<sup>1</sup>,  
Yu Yang<sup>3</sup>, Song Shengyin<sup>1</sup>, Yin Chengxian<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory for Performance and Structural Safety of Petroleum Tubular Goods and Equipment Materials, CNPC Tubular Goods Research Institute, Xi'an 710077, China)

(2. Tarim Oil field Company of CNPC, Petroleum Engineering Institute, Kuerle 841000, China)

(3. State Key Laboratory for Fabrication & Processing of Nonferrous Metals, GRINM Group Co., Ltd, Beijing 100088, China)

**Abstract:** The new Ti-6Al-4V-0.5Ni-0.05Ru titanium alloy was designed for oil country tubular goods (OCTG) in the rigorous oil & gas exploration environment of China. However, the hot working technology and heat treatment of this new titanium alloy are unclear. The effect of hot rolling process and heat treatment on microstructure and tensile properties of Ti-6Al-4V-0.5Ni-0.05Ru titanium alloy were investigated by optical microscopy, mechanical performance test, electron backscatter diffraction (EBSD) analysis and transmission electron microscope (TEM) observation. The results show that the hot rolled plate has good deformation ability after 80% deformation rolled in  $\alpha+\beta$  two-phase zone (940 °C) and  $\beta$  phase zone (1000 °C), and no macroscopic cracks are observed. After hot rolling in  $\alpha+\beta$  phase zone, the single annealing treatment homogenizes the microstructure to a certain extent, but the grain size is still large, and the longitudinal and transverse microstructure of the rolled plate is still quite different. After hot rolling in the  $\beta$  phase zone, the microstructure is smaller and more uniform than that rolled in  $\alpha+\beta$  two-phase zone (940 °C), and the morphology of the longitudinal and transverse microstructure is basically the same. Under different hot rolling temperatures, the smaller and more uniform microstructure will be obtained using double annealing treatment. With the increase of single annealing temperature, the tensile strength of hot rolled plate decreases, and the impact energy and impact toughness increases. When using double annealing treatment, the strength can be improved but the toughness of the plate is reduced. In the same heat treatment process, a good match of strength and toughness can be obtained by increasing the hot rolling temperature to 1000 °C and single annealing at 850 °C.

**Key words:** new Ti-6Al-4V-0.5Ni-0.05Ru titanium alloy; oil country tubular goods; hot rolling; heat treatment; microstructure; high strength and high toughness

---

Corresponding author: Liu Qiang, Ph. D., Senior Engineer, CNPC Tubular Goods Research Institute, Xi'an 710077, P. R. China, Tel: 0086-29-81887814, E-mail: liuqiang030@cnpcc.com.cn