

退火温度对大口径 Ti6321 合金无缝管材组织和力学性能的影响

李冲^{1,2}, 石红杰¹, 孙二举^{1,2}, 许亚利^{1,2}, 许玲玉^{1,2}, 陈春阳¹, 孙晓毅¹, 宋德军^{1,2}

(1.中国船舶集团有限公司第七二五研究所, 河南 洛阳 471023)

(2.先进钛及钛合金材料技术国家地方联合工程研究中心, 河南 洛阳 471023)

摘要: 采用锻坯斜轧穿孔+热轧工艺获得 $\phi 450 \times 20$ mm 大口径 Ti6321 合金无缝管材, 研究了不同退火温度对 Ti6321 合金管材组织演变和力学性能的影响。结果表明: 轧制态管材组织主要是由 α 相和转变 β 构成, 940°C 退火后得到等轴组织, 970°C 退火后得到双态组织, 1020°C 退火后得到魏氏组织; 随着退火温度的升高, 管材的室温屈服强度和抗拉强度呈逐渐降低的趋势, 管材的塑性在相变点以下变化不大, 在相变点以上急剧降低; 而冲击韧性呈先升高后降低趋势。综合分析认为, 所制备的大口径 Ti6321 合金无缝管材适宜的退火温度为 970°C 左右, 此时管材具备最佳冲击性能, 冲击功为 62J。此外, 管材经 970°C 退火后屈服强度、抗拉强度和伸长率分别为 786MPa、878MPa 和 16.25%。

关键词: Ti6321 合金; 大口径无缝管; 退火; 组织; 力学性能

中图分类号: TG146.23 **文献标识码:** A **文章编号:**

钛及钛合金具有比强度高、耐蚀可焊、耐高温、高透声、抗辐照等优异的综合性能, 在航空航天、船舶装备、海洋工程等领域得到了广泛的应用^[1-3]。随着船舶和海洋工程的大型化, 对高强、高耐蚀大口径钛合金无缝管材提出了明确需求。与传统铜合金无缝管、不锈钢无缝管相比, 钛合金无缝管材具有显著优势: 如耐蚀性好, 特别是耐海水腐蚀、微生物腐蚀等; 比强度高, 在保证结构强度和稳定性的同时, 可以达到减重的目的, 在深海装备和油气开采等领域具有广阔的应用前景^[4-6]。目前, 国外已经把大口径 Ti-6Al-4V (TC4) 合金无缝管批量应用于深海油气开采领域^[7]。国内针对大口径高强度钛合金无缝管材的开发尚处于起步阶段, 主要采用斜轧穿孔、热挤压、热轧等工艺为主, 具有开发成本低、生产效率高等特点^[8-11]。相较于 TC4 钛合金, Ti6321 是具备更为优良的可焊接性能、冲击韧性和断裂韧性, 目前已广泛应用于深海承压装备与舰船结构件中^[12-16]。

本文采用锻坯斜轧穿孔+热轧工艺获得 $\phi 450 \times 20$ mm 规格大口径 Ti6321 合金无缝管材, 重点研究了不同退火温度对 Ti6321 合金无缝管材组织演变和力学性能的影响及机理, 为实现大口径 Ti6321 合金无缝管材的工程化制备提供技术支撑。

1 试验材料和方法

实验原材料为经3次真空自耗电弧熔炼的 Ti6321 合金铸锭, 其化学成分见表1。铸锭经过多次锻造获得棒坯, 然后采用锻坯斜轧穿孔+热轧工艺获得 $\phi 450 \times 20$ mm

大口径 Ti6321 合金无缝管材。通过金相法测定其相变点为 995°C。

表 1 Ti6321 合金铸锭的化学成分 (wt, %)

Table 1 Chemical compositions of Ti6321 alloy (wt.%)							
Al	Nb	Zr	Mo	O	Fe	H	Ti
6.20	2.82	2.07	1.08	0.068	0.016	<0.0010	Bal

利用电阻炉对管材试样进行退火处理, 退火温度分别为 940、970 和 1020°C (分别对应双相区远离相变点温度、双相区靠近相变点温度以及 β 相单相区温度), 保温 60min 后空冷。热处理后, 材料加工为标准试样, 按照 GB/T228.1-2010《金属材料 拉伸试验 第1部分: 室温试验方法》测试材料的拉伸性能, 按照 GB/T229-2007《金属材料夏比摆锤冲击试验方法》测试其冲击韧性。金相侵蚀剂为氢氟酸硝酸水溶液, 应用 OLYMPUS GX71 型金相显微镜 (OM) 观察组织特征, 应用 Quanta600 型扫描电镜 (SEM) 和 JEM-2010 型透射电镜 (TEM) 观察试样的微观组织。试样经机械抛光、电解抛光后采用带有背散射电子衍射仪 (EBSD) 的 JEOL JSM-6500F 扫描电镜观察微观形貌、织构等信息。

2 试验结果及分析

2.1 不同退火温度对 Ti6321 合金管材微观组织的影响
作为近 α 钛合金, Ti6321 合金材料性能与 α 相的含量和形态密切相关, 分析退火工艺对微观组织的影响, 主要是明确 α 相含量和形态随着热处理制度变化的演变规律。对于近 α 钛合金, 相变点附近的热处理温度对材料组

织及强韧性调控作用非常明显。

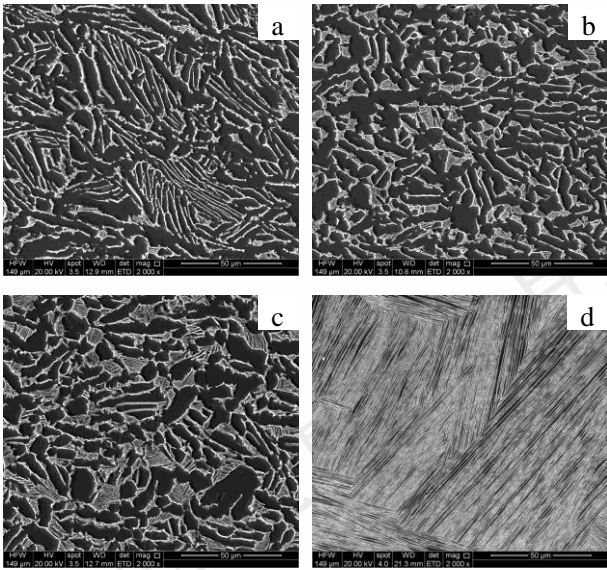


图1 不同退火制度下 Ti6321 合金无缝管的 SEM 显微组织 (a) 轧制态, (b) 940℃, (c) 970℃, (d) 1020℃

Fig.1 SEM images of specimens obtained via deformation and different annealing treatments:

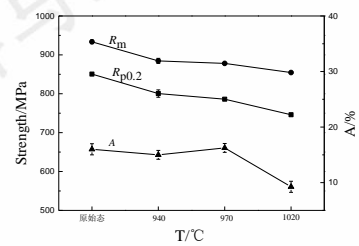
(a)as-deformed,(b)940℃,(c)970℃,(d)1020℃

图1是轧制态和940℃、970℃和1020℃三种退火温度处理后Ti6321合金无缝管材的SEM显微组织形貌。可以看出Ti6321合金管材热轧态组织主要由 α 相和转变 β 相组成,且 α 相有球状和长条状2种形态,如图1(a)所示。这是由于两相区轧制时,变形量充分的 α 相发生动态再结晶,呈扁球状,而变形量较小的 α 相再结晶不完全,呈长条状。相含量和相形状会对材料的性能产生影响,所以采用不同热处理工艺来改变相含量和相形状,从而研究合金性能的变化。940℃退火后形成等轴组织,由等轴 α 和转变 β 组成,其中部分 β 相中含有针状次生 α 相,如图1(b)所示。970℃退火后形成双态组织,合金组织主要由由初生等轴 α 、 β 相和 β 转变基体中的片状 α 相组成,初生 α 相含量减少,如图1(c)所示。这是因为随着退火温度升高,向 β 相中溶解的 α 相逐渐增多,初生 α 相含量减少。转变 β 相中的次生 α 相与 β 相以一定的柏格斯取向交替排列,晶界更加清晰。经过1020℃(β 相变点以上)退火后,形成粗大的魏氏组织,魏氏组织晶粒内可观察到不同方向的片状 α 集束,晶界处可观察到连续、清晰的晶界 α 相,如图1(d)所示。这主要是由于相变点以上加热时,原有 α 相全部转变为 β 相,晶粒迅速长大, β 晶粒变得粗大。空冷过程中, β 相转变为 $(\alpha+\beta)$ 相, α 相优先在 β 晶粒晶界处形核并向 β 晶粒内平行生长形成集束,不同方向的片状 α 集束在 β 晶粒内相接,同一集束内平行的片状 α 相与 β 相通过一定的柏格斯取向间隔排列。

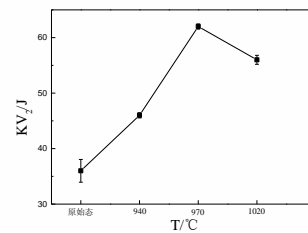
2.2 不同退火温度对 Ti6321 合金管材力学性能的影响

图2(a)是 Ti6321 合金管材拉伸力学性能随退火温度的变化趋势,可以看出:1)当温度低于合金 $(\alpha+\beta)$ / β 相变点温度,随着退火温度的升高,管材的屈服强度和抗拉强度均呈现明显降低的趋势,管材延伸率则随退火温度的升高无明显变化。当温度升高至 $(\alpha+\beta)$ / β 相变点以上,经1020℃退火处理后,管材的屈服强度和抗拉强度继续降低;管材的延伸率也明显降低,不足10%。

图2(b)为 Ti6321 合金管材冲击韧性随退火温度的变化趋势,可知: $(\alpha+\beta)$ / β 相变点温度以下,随着退火温度的升高,管材的冲击功均呈现明显增加的趋势。当温度升高至 $(\alpha+\beta)$ / β 相变点以上,经1020℃退火处理后,管材的冲击功略有降低。从试验结果可知,退火温度在970℃时,管材的强度与塑韧性的配合最佳。



(a) 拉伸性能



(b) 冲击功

图2 退火温度对 Ti6321 合金管材拉伸性能和冲击功的影响

Fig.2 Effect of annealing temperature on the tensile properties and impact energy of Ti6321 alloy pipes

(a) tensile properties (b) impact energy

图3是轧制态 Ti6321 合金无缝管材的微观形貌,其中图3(a-b)表示 Ti6321 合金管材热轧态 TEM 微观形貌,结合图3(c-d)可以看出:热轧 Ti6321 合金管材有较强 $\langle 0001 \rangle // \parallel$ 纵向织构,且位错密度较高,位错滑移困难,有利于提高强度,但是不利于塑性变形,所以热轧态 Ti6321 合金的强度最高,抗拉强度均值达到934MPa,而延伸率约为16.0%^[17]。与之相反,冲击功最低(仅为36J),这主要是由于加工硬化引起的。

图4是 Ti6321 合金无缝管材 940℃退火处理后的 TEM 形貌,从图4(a)可以看出,显微组织主要是以初生的等轴 α p相为主,在 α p相晶粒内部能观察到孪晶的存在,即表明组织中存在退火孪晶。图4(b)可以看

到在 α 相界处存在大量的网状位错, α 相内部也能观察到位错线。此外, 由于在 α 相界附近存在较多数量的缺陷, 具有较高的畸变能, 对动态再结晶比较有利, 而具有钉扎作用的位错则明显提高了合金的强度^[18]。因此, 940℃退火态组织具有较高的强度和塑性性能, 与热轧态相比, 管材的抗拉强度降低约 50MPa, 塑性基本相当, 但冲击功提高约 56%。

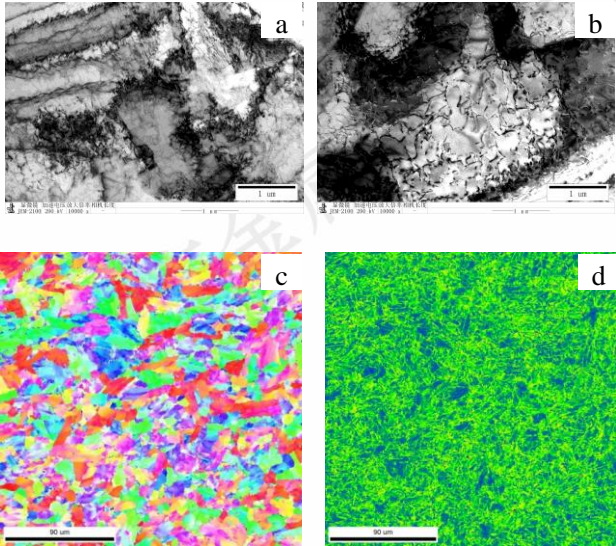


图 3 轧制态 Ti6321 合金无缝管材的微观形貌: (a-b) TEM, (c) IPF 图, (d) KAM 图

Fig.3 Microscopic morphology of as-rolled Ti6321 alloy seamless pipe: (a-b) TEM (c) IPF 图 (d) KAM 图

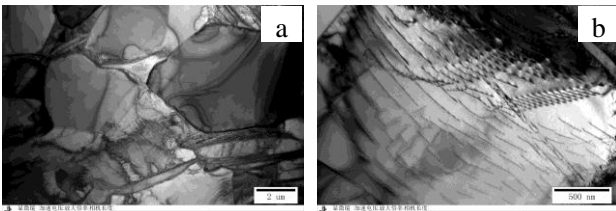


图 4 940℃退火态 Ti6321 合金无缝管材的 TEM 组织: (a, b) α 片明场相

Fig.4 TEM microscopic morphology of Ti6321 alloy seamless pipe annealed at 940°C: (a,b) bright image of α lamellar

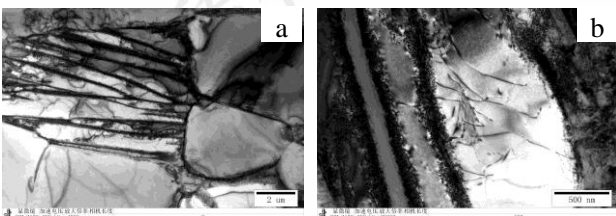


图 5 970℃退火态 Ti6321 合金无缝管材的 TEM 组织: (a, b) α 片明场相

Fig.5 TEM microscopic morphology of Ti6321 alloy seamless pipe annealed at 970°C: (a,b) bright image of α lamellar

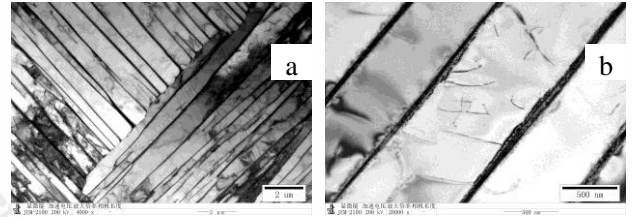


图 6 1020℃退火态 Ti6321 合金无缝管材的 TEM 组织: (a, b) α 片明场相

Fig.6 TEM micro morphology of Ti6321 alloy seamless pipe annealed at 1020°C: (a,b) bright image of α lamellar

图 5 是 Ti6321 合金管材 970℃退火后所获得的 TEM 形貌, 从图 5 (a) 中, 能够看到大量取向较为一致的片状 α 相, 其厚度约为 0.5 μm ; 从图 5 (b) 则可以看到, 在片状 α 相界处存在一定量的位错, 其长度约为 0.1 μm , 纠缠在 α 相界, 使得合金中的溶质元素富集在相界处, 起到增加晶格畸变的作用^[19]。同时, 由于随着温度的升高, 再结晶软化作用仍然起到主导作用, 所以合金的强度逐渐降低, 抗拉强度与原始态相比降低约 56MPa, 塑性也基本相当; 但冲击功提高约 72%, 这主要是因为合金在受冲击载荷过程中, 冲击裂纹通常在初生 α 相界或者晶间 β 组织内的 $\alpha\beta$ 界面处萌生, 而 β 转变组织内的不同取向的次生 α 相片层束集可有效阻碍冲击裂纹的扩展^[20]。

图 6 是 Ti6321 合金管材 1020℃退火后所获得的 TEM 形貌, 合金经过 β 退火, 从较高温度冷却至室温, 冷却过程中 $\beta \rightarrow \alpha$ 转变速率较快, 在部分细小片层内部形成少量的位错, 但其它 α 片层内部未发现位错或层错等缺陷, 这与 β 转变组织特点不同, 即 $\beta \rightarrow \alpha$ 转变过程未发生大量的晶格畸变^[21]。由于一定取向的 α 集束内部都有同样的惯习面, 一旦发生滑移就会沿着 α 集束迅速通过; 如果在 α 相界处产生细微的孔洞, 则会加速扩展, 合金会过早出现断裂, 因此合金材料的塑性最低, 不足 10%, 故工程上也尽量避免形成这类组织状态。

综合以上分析可知, 大口径 Ti6321 合金无缝管材适宜的退火温度为 970℃, 此时屈服强度、抗拉强度、伸长率和冲击功平均值分别为 786MPa、878MPa、16.25% 和 62J。

2.3 不同退火温度后 Ti6321 合金拉伸试样的断口形貌

图 7 为 Ti6321 合金管材退火后室温拉伸试样断口的宏观和微观形貌。从宏观断口形貌图中可知, 除 1020℃退火 (β 退火) 处理外, 拉伸试样断口表面呈暗灰色的纤维状, 断面凹凸不平, 有明显的颈缩现象, 属于典型的塑性断裂。根据塑性变形理论, 断口形貌属于杯锥形断口, 由 3 个区域组成, 即纤维区、放射区和剪切唇。拉伸裂纹起源于试样中央的纤维区并开始缓慢扩展, 然

后进入放射区快速扩展。放射区相对比较平整,在该区域能够比较清晰的看到从纤维区向外扩展的放射状棱线。断口边缘较规则的圆环为剪切唇,其表面平滑,与拉伸试样的轴向约为 45° ,在该区域裂纹扩展非常迅速,是一种剪切型断裂。940 和 970 $^\circ\text{C}$ 退火后获得的拉伸试样的断口的纤维区面积较大,表明材料的塑性较好。 β 退火后,拉伸试样断口没有明显的颈缩,断面很不规则,棱角尖锐,断口表面有光亮的结晶状小断面,属于典型的脆性断裂。

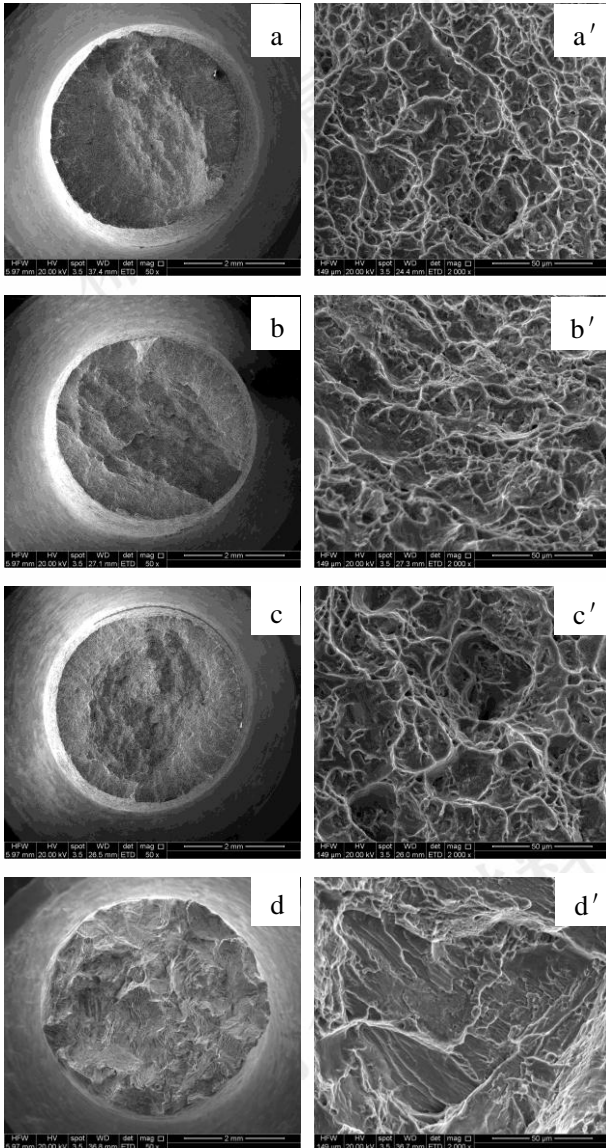


图7 Ti6321合金管材退火后拉伸试样的断口形貌:(a-a')轧制态,(b-b')940 $^\circ\text{C}$,(c-c')970 $^\circ\text{C}$,(d-d')1020 $^\circ\text{C}$

Fig. 7 Fracture morphology of tensile specimen of Ti6321 alloy pipe after annealing:

(a-a') as-deformed,(b-b')940 $^\circ\text{C}$,(c-c')970 $^\circ\text{C}$,(d-d')1020 $^\circ\text{C}$

从微观断口形貌图中可知,采用 940 和 970 $^\circ\text{C}$ 退火后拉伸试样的断口形貌均以韧窝为主,同时存在一定量的韧窝空洞,表面材料具有较佳的塑性性能。 β 退火后

拉伸断面中存在明显的相互平行的撕裂棱,断口表面高低起伏,呈现出“河流花样”和解理台阶,具备脆性断裂特征,材料塑性性能较低。

3 结论

(1) 锻坯斜轧穿孔+热轧工艺获得大口径 Ti6321 合金无缝管材,轧制态管材组织主要是由变形组织构成,940 $^\circ\text{C}$ 退火后得到等轴组织,970 $^\circ\text{C}$ 退火后得到双态组织,1020 $^\circ\text{C}$ 退火后得到魏氏组织。

(2) 随着退火温度的升高,管材的室温屈服强度和抗拉强度呈逐渐降低的趋势,管材的塑性在相变点以下变化不大,在相变点以上急剧降低;而冲击韧性呈先升高后降低趋势。

(3) 大口径 Ti6321 合金无缝管材适宜的退火温度为 970 $^\circ\text{C}$,此时管材的冲击功最高,平均值为 62J;且管材的屈服强度、抗拉强度和伸长率的平均值分别为 786MPa、878MPa 和 16.25%。

4 参考文献

- [1] Lutjering G, Williams J C. Titanium[M]. Heidelberg: Springer, 2003.
- [2] Chang Hui(常辉), Liao Zhiqian(廖志谦), Wang Xiandong(王向东) et al. *Marine Engineering Titanium Material*(海洋工程钛金属材料)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2017.
- [3] Zhao Yongqing(赵永庆). *Materials China* (中国材料进展)[J], 2014, 33(7): 398-404.
- [4] Xiong Hancheng(熊汉城), Huang Haiguang(黄海广), Li Zhimin(李志敏) et al. *Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2019, 44(12): 107-111.
- [5] Schutz R W, Watkins H B. *Mater Sci Eng A*[J], 1998, 243: 305.
- [6] Gao Wenping(高文平), Lv Xianghong(吕祥鸿), Xie Junfeng(谢俊峰) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(1): 151.
- [7] 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): 177-184.
- [8] Wang He(王何), He Fengmin(何凤敏), HuShunzhong(胡顺忠) et al. *Steel Pipe*(钢管)[J], 2019, 48(4): 25-30.
- [9] Yang Qi(杨奇), Hui Songxiao(惠松骁), Ye WenJun(叶文君) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(3): 899-910.
- [10] Seshacharyulu T, Medeiros S C, Frazier W G. *Mater Sci Eng A*[J], 2000, 284: 184.
- [11] Qu Y D, Wang M M, Lei L M et al. *Mater Sci Eng A*[J], 2012, 555: 99.

-
- [12] Zhou D D, Zeng W D, Xu J W *et al.* *Materials Characterization*[J], 2019, 151: 103.
- [13] Yang Yingli(杨英丽), Su Hangbiao(苏航标), Guo Dizi(郭荻子) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2010, 20: 1002.
- [14] Ning Zixuan(宁子轩), Wang Lin(王琳), Cheng Xingwang(程兴旺) *et al.* *Acta Armamentarii*(兵工学报)[J], 2021, 42(4): 862.
- [15] Li Yanxing(李严星), Zhou Zhe(周哲), Wang Lin(王琳) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(3): 953-958.
- [16] Wang Q, Ren J Q, Wu Y K *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 789: 249.
- [17] Xu Lingyu(许玲玉), Wang Yang(王洋), Jiang Peng(蒋鹏) *et al.* *Titanium Industry Progress*(钛工业进展)[J], 2020, 37(06): 12-16.
- [18] Chen Haisheng(陈海生), Luo Jinhua(罗锦华), Wang Wensheng(王文盛) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(11): 2948-2952.
- [19] Wu Xiaofei(吴晓飞), Duan Mengqiang(段孟强), Wu Yukun(吴宇坤) *et al.* *Development and Application Materials*(材料开发与应用)[J], 2020, 35(04): 11-13.
- [20] Yang Shengli(杨胜利), Sun Erju(孙二举), Liu Xiangqian(刘向前) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(03):1002-1008.
- [21] Li Shikai(李士凯), Xiong Baiqing(熊柏青), Hui songxiao(惠松骅) *et al.* *Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2008, 29(6): 82-85.

Effect of annealing on microstructure and mechanical properties of large diameter Ti6321 titanium alloy seamless tube

Li Chong^{1,2}, Shi Hongjie¹, Sun Erju^{1,2}, Xu Yali^{1,2}, Xu Lingyu^{1,2}, Chen Chunyang¹, Sun Xiaoyi¹, Song Dejun^{1,2}

(1. Luoyang Ship Material Research Institute, Luoyang 471023, China)

(2. National and local joint engineering research center of advanced titanium and titanium alloy materials technology, Luoyang 471023, China)

Abstract: Large diameter Ti6321 alloy seamless tube with $\phi 450 \times 20$ mm was prepared using forging billet by cross piercing and hot rolling process, and the effect of annealing temperature on the microstructure and mechanical properties of seamless tube were investigated. The results show that the as-rolled tube microstructure is mainly composed of α phase and transformation β , equiaxial structure is obtained after annealing at 940 °C, duplex structure is obtained after annealing at 970 °C, widmanstatten structure obtained after annealing at 1020 °C; With the annealing temperature increasing, the room temperature yield strength and tensile strength of the pipe will gradually decrease. The plasticity of the pipe will not change much below the transformation point, but will decrease sharply above the transformation point; the impact toughness first increased and then decreased. According to comprehensive analysis, the suitable annealing temperature for the prepared large-diameter Ti6321 alloy seamless pipe is about 970 °C. The average yield strength, tensile strength, elongation and impact energy are 786 MPa, 878 MPa, 16.25% and 62 J, respectively.

Key words: current method Ti6321 titanium alloy; large diameter seamless tube; annealing; microstructure; mechanical properties
