https://doi.org/10.12442/j.issn.1002-185X.20230792

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 Φ450 mm×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相构成,940 ℃退火后得到等轴组织,970 ℃退火后得到双态组织,1020 ℃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 ℃左右,此时管材具备最佳冲击性能,冲击功为62 J。此外,管材经970 ℃退火后屈服强度、抗拉强度和伸长率分别为786 MPa、878 MPa和16.25%。

关键词: Ti6321合金; 大口径无缝管; 退火; 组织; 力学性能

中图法分类号: TG146.23 文献标识码: A 文章编号: 1002-185X(2025)04-1002-06

1 引言

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,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]。

本工作采用锻坯斜轧穿孔+热轧工艺获得 4450 mm× 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。

2 实验

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。铸锭经过多火次锻造获得 棒坯,然后采用锻坯斜轧穿孔+热轧工艺获得 Φ450 mm ×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℃。

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℃(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 60 min 后空冷。热处理后,材料加工为标准试样,按照 GB/T 228.1-2010《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/T 229-2007《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

表1 Ti6321合金铸锭的化学成分 Table 1 Chemical composition of Ti6321 alloy (wt%)

Al	Nb	Zr	Mo	0	Fe	Н	Ti
6.20	2.82	2.07	1.08	0.068	0.016	< 0.0010	Bal.

收稿日期:2024-04-07

基金项目:国家重点研发计划(2022YFB3705605)

作者简介:李 冲,男,1988年生,硕士,高级工程师,中国船舶集团有限公司第七二五研究所,河南 洛阳 471023,电话:0379-67256994, E-mail: hitwh_725@yeah.net

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。

3 结果及分析

3.1 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 是轧制态和940、970 ℃和1020 ℃ 3 种退火温度 处理后 Ti6321 合金无缝管材的 SEM 照片。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 1a 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相和转 变β相组成,其中部分β相中含有针状次生α相,如图 1b 所示。970 ℃退火后形成双态组织,合金组织主要由初 生等轴 α 相、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 lc 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 相以一定的伯格斯取向交替 排列,晶界更加清晰。经过 1020 °C (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 ld 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(α+β)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 相通过一定的伯格斯取向间隔排列。

3.2 不同退火温度对Ti6321合金管材力学性能的影响

图 2a 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:当温度低于合金(*α*+*β*)/*β* 相变点 温度,随着退火温度的升高,管材的屈服强度(*R*_{p0.2})和抗 拉强度(*R*_m)均呈现明显降低的趋势,管材延伸率(*A*)则 随退火温度的升高无明显变化。当温度升高至(*α*+*β*)/*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 2b 为 Ti6321 合金管材冲击韧性随退火温度的变 化趋势,可知: $(\alpha+\beta)/\beta$ 相变点温度以下,随着退火温度的



图1 轧制态和不同退火制度下Ti6321 合金无缝管的SEM照片

Fig.1 SEM images of Ti6321 alloy seamless pipes in rolled state and under different annealing treatments: (a) as-rolled, (b) 940 °C, (c) 970 °C, and (d) 1020 °C



图2 Ti6321 合金管材拉伸性能和冲击功随退火温度的变化曲线 Fig.2 Variation curves of tensile properties (a) and impact energy (b) with annealing temperature of Ti6321 alloy pipes

升高,管材的冲击功(KV₂)均呈现明显增加的趋势。当 温度升高至(α+β)/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,管材的冲击功最高,平均值为62 J,此时强度与 塑韧性的配合最佳。

图3是轧制态Ti6321合金无缝管材的微观形貌,其中图3a、3b为Ti6321合金管材热轧态TEM照片,结合图3c~3e可以看出:热轧Ti6321合金管材有较强<0001>//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934 MPa,而延伸率约为16.0%^[17]。与之相反,冲击功最低(仅为36 J),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 照片,从图 4a 可以看出,显微组织主要是以初生 的等轴 a_p相为主。图 4b 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 50 MPa,塑性基本相当,但冲击功提高 约 28%。 图 5 是 Ti6321 合金管材 970 ℃退火后所获得的 TEM 照片,从图 5a 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 5b 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 56 MPa,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 α/ β 界面处萌生,而 β 转变组织内的不同取向的次生 α 相片 层集束可有效阻碍冲击裂纹的扩展^[20]。

图 6 是 Ti6321 合金管材 1020 °C 退火后所获得的 TEM照片,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786 MPa、878 MPa、16.25%和 62 J。

3.3 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 较清晰地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℃退火后获得的拉伸试样断口的纤维 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。

从微观断口形貌图中可知,采用 940 和 970 ℃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



图3 轧制态Ti6321合金无缝管材的TEM照片与IPF图、KAM图和反极图

Fig.3 Microscopic morphology of as-rolled Ti6321 alloy seamless pipe: (a-b) TEM image; (c) IPF map; (d) KAM diagram; (e) inverse pole figures



图4 940 ℃退火态Ti6321合金无缝管材的α片层TEM明场像 Fig.4 Bright-field TEM images of a lamella in Ti6321 alloy seamless pipe annealed at 940 ℃



图 5 970 ℃退火态Ti6321 合金无缝管材的 α 片层 TEM 明场像 Fig.5 Bright-field TEM images of a lamella in Ti6321 alloy seamless pipe annealed at 970 ℃



图 6 1020 ℃退火态 Ti6321 合金无缝管材的 α 片层的 TEM 明场像 Fig.6 Bright-field TEM images of a lamella in Ti6321 alloy seamless pipe annealed at 1020 ℃



图7 Ti6321合金管材退火后拉伸试样的宏微观断口形貌

Fig.7 Macro $(a_1 - d_1)$ and micro $(a_2 - d_2)$ fracture morphologies of tensile specimen of Ti6321 alloy pipe after annealing: (a_1, a_2) as-rolled, (b_1, b_2) 940 °C, (c_1, c_2) 970 °C, and (d_1, d_2) 1020 °C

低起伏,呈现出"河流花样"和解理台阶,具备脆性断裂特征,材料塑性较低。

4 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 ℃退火后得到等轴组织,970 ℃退火后得到双态组 织,1020 ℃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 ℃,此时管材的冲击功最高,平均值为62 J;且管材的 屈服强度、抗拉强度和伸长率的平均值分别为786 MPa、 878 MPa和16.25%。

参考文献 References

- Lutjering G, Williams J C. *Titanium*[M]. Heidelberg: Springer, 2003
- [2] Chang Hui(常 辉), Liao Zhiqian(廖志谦), Wang Xiangdong(王向东). *Titanium Alloys for Marine Applications*(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
- [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
- [5] Schutz R W, Watkins H B. Materials Science and Engineering A [J], 1998, 243(1–2): 305
- [6] Dai Quanchun(戴全春), Wang Nan(王 楠), Dai Guoqing(戴国

庆). Titanium Industry Progress(钛工业进展) [J], 2024, 41(6): 39

- [7] Li Weidong(李伟东), Shi Xuna(史许娜), Li Chenyang(李晨阳) et al. Titanium Industry Progress(钛工业进展)[J], 2024, 41(5): 42
- [8] Wang He(王 何), He Fengmin(何风敏), Hu Shunzhong(胡顺忠) et al. Steel Pipe(钢管)[J], 2019, 48(4): 25
- [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
- [10] Seshacharyulu T, Medeiros S C, Frazier W G. Materials Science and Engineering A[J], 2000, 284: 184
- [11] Qu Y D, Wang M M, Lei L M et al. Materials Science and Engineering 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(7): 1506

- [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
- [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(6): 12
- [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
- [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(4): 11
- [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(3): 1002
- [21] Li Shikai(李士凯), Xiong Baiqing(熊柏青), Hui Songxiao(惠松 骁). Transactions of Materials and Heat Treatment(材料热处理 学报)[J], 2008, 29(6): 82

Effect of Annealing Temperature 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 for Advanced Titanium and Titanium Alloy Materials Technology,

Luoyang 471023, China)

Abstract: Large-diameter Ti6321 alloy seamless tube with Φ 450 mm×20 mm was prepared using forging billet by cross piercing and hot rolling process, and the effect of annealing temperature on microstructure and mechanical properties of seamless tube were investigated. The results show that the microstructure of as-rolled tube is mainly composed of α phase and transformed β phase. Equiaxial structure is obtained after annealing at 940 °C, duplex structure is obtained after annealing at 970 °C, and Widmanstatten structure is obtained after annealing at 1020 °C. With the increase in annealing temperature, the yield strength and tensile strength at room temperature of the tube are gradually decreased. The plasticity of the tube does not change much below the transformation point, but decreases sharply above the transformation point. The impact toughness first increases and then decreases. According to comprehensive analysis, the suitable annealing temperature for the prepared large-diameter Ti6321 alloy seamless tube is about 970 °C, when the tube has the best impact performance and impact energy is 62 J. The average yield strength, tensile strength, and elongation of the tube after annealing at 970 °C are 786 MPa, 878 MPa, and 16.25%, respectively.

Key words: Ti6321 titanium alloy; large-diameter seamless tube; annealing; microstructure; mechanical property

Corresponding author: Li Chong, Master, Senior Engineer, Luoyang Ship Material Research Institute, Luoyang 471023, P. R. China, Tel: 0086-379-67256994, E-mail: hitwh_725@yeah.net