

氧含量对 TC4 ELI 钛合金棒材组织及力学性能的影响

马 兰^{1,2}, 杨绍利^{1,2}, 李俊翰^{1,2}, 邹新毅¹, 万 鑫¹

(1. 攀枝花学院钒钛学院, 四川 攀枝花 617000; 2. 钒钛资源综合利用四川省重点实验室, 四川 攀枝花 617000)

摘 要:采用自主制备的两种氧含量的 TC4 合金铸锭, 通过开坯-锻造-退火等工艺制备出间隙元素含量远远低于 GB/T 13810—2017 及 UNS R56401 要求, 性能优异的 TC4 ELI 钛合金棒材。通过化学分析、金相显微镜、拉伸试验和扫描电镜研究其性能, 结果表明, 经过开坯-锻造-退火, 钛合金棒材氧氮氢等间隙元素含量较铸锭有较明显降低, 其中氧含量均低于 0.07%。棒材的力学性能受氧含量影响不大, 强度及塑性较高, 静态拉伸呈塑性断裂, 棒材显微组织主要为均匀细化的等轴组织、双态组织及网篮组织。

关键词:TC4 ELI 钛合金; 棒材; 氧含量; 显微组织; 拉伸性能; 断口显微结构

中图分类号: TF823, TG115

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2021)06-0142-05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2021.06.020

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听语音
与作者
聊科研

Effect of oxygen content on microstructure and mechanical properties of TC4 ELI titanium alloy bar

Ma Lan^{1,2}, Yang Shaoli^{1,2}, Li Junhan^{1,2}, Zou Xinyi¹, Wan Xin¹

(1. College of Vanadium and Titanium, Panzhihua University, Panzhihua 617000, Sichuan, China; 2. Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Vanadium and Titanium Resources in Sichuan, Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: By using two self-prepared TC4 alloy ingots with different oxygen content, the high-performance TC4 ELI titanium alloy bars are prepared by the processes of cogging-forging-annealing for interstitial impurities well below GB/T 13810—2017 and UNS R56401 requirements. The properties are investigated via chemical analysis, metallurgical microscopy, tensile tests and scanning electron microscopy (SEM). The results show that after process of blooming-forging-annealing, the contents of interstitial elements such as oxygen, nitrogen and hydrogen in titanium alloy bar are significantly lower than these in ingot, and the oxygen contents for two kinds of bar are less than 0.07%. The mechanical properties of the resulted bar are not affected by oxygen content, showing high strength and plasticity. The static tension shows plastic fracture. The microstructure of the bar is mainly composed of equiaxed, bimodal and basket-weave microstructure.

Key words: TC4 ELI titanium alloy, bar, oxygen content, microstructure, tensile properties, fracture microstructure

收稿日期: 2021-10-19

基金项目: 四川省重点研发项目 (2020 YFG0215); 攀枝花市重点科技计划项目 (2021 CY-G-14、2020 CY-G-3)。

作者简介: 马兰 (1972—), 女, 四川资阳人, 教授, 通讯作者, 主要从事钒钛新材料新技术及钒钛资源综合利用研究, E-mail: hudie5656@163.com。

0 引言

TC4 ELI 是指氧、氮、碳、氢间隙元素含量特别低的 Ti-6Al-4V, 间隙元素含量(质量分数)的一般要求为: $O \leq 0.13\%$, $Fe \leq 0.25\%$, $N \leq 0.03\%$, $C \leq 0.08\%$, $H \leq 0.015\%$, 且铝和钒的允许波动幅度范围更窄^[1]。 $\alpha+\beta$ 型 TC4 ELI 钛合金拥有中等强度、高焊接性等优异性能。近些年来, 以美国为首的少部分发达国家对 TC4 ELI 钛合金的研究已经非常成熟, 将其应用于阿波罗计划中的液氢容器、液氢导管, 作为主要极低温材料^[2], TC4 ELI 锻造合金也因其优异的综合性能而被广泛应用于外科植入物用材料。2007 年, 我国颁布的外科植入物用钛及钛合金加工材国家标准(GB/T 13810—2007), 纳入了 Ti-6Al-4V(ELI) 合金, 表明我国外科植入物用 Ti-6Al-4V 合金接近了国际标准。2018 年 GB/T 13810—2017 代替了 GB/T 13810—2007, 对外科植入物用钛合金的标准进行了修订和完善。但目前国产医用 Ti-6Al-4V 合金材仍然主要满足国内中低端医疗器械产品, 用于

人工关节等高端医疗器械产品加工的优质 Ti-6Al-4V 钛合金材料仍需大量从国外进口。国内产品与国外产品相比差距较大, 如加工工艺不稳定, 组织均匀性较差, 强度和塑性匹配性较差等。利用国产原料和设备, 研制生产出具有完全自主知识产权、性能稳定优异的国产高端钛合金棒材, 实现先进材料、高端材料的国产化, 具有十分重要的意义。近年来, 国内学者就加工工艺及热处理工艺对 TC4 ELI 钛合金显微组织及性能的影响开展了广泛的研究^[3-7], 然而 TC4 ELI 钛合金中氧含量对其性能的影响少有涉及。笔者自主制备了不同氧含量的超低间隙 TC4 合金铸锭, 经过开坯锻造退火后, 探讨氧含量对 TC4 ELI 钛合金棒材性能的影响。

1 试验研究

1.1 试验原料

试验原料为两种不同配料经真空自耗电弧炉熔炼得到的 TC4 ELI 合金铸锭, 铸锭 1、2 平均氧含量分别为 0.104%、0.046%, 具体化学成分见表 1。

表 1 TC4 ELI 铸锭化学成分
Table 1 Chemical compositions of TC4 ELI ingot

编号	部位	Fe	O	N	H	Al	V	Ti
铸锭1	上	0.03	0.100	0.006	0.004 8	6.00	3.96	余量
	中	0.02	0.107	0.018	0.005 0	5.66	3.68	
	下	0.03	0.106	0.006	0.004 8	5.91	3.88	
铸锭2	上	0.02	0.045	0.008	0.003 9	5.88	4.12	
	中	0.02	0.052	0.008	0.004 0	5.81	4.17	
	下	0.02	0.040	0.008	0.004 0	6.10	4.20	

GB/T 3620.1—2016 钛及钛合金牌号和化学成分规定 TC4 ELI $O \leq 0.13\%$, $Fe \leq 0.25\%$, $N \leq 0.03\%$, $C \leq 0.08\%$, $H \leq 0.012\%$, Al 5.5% ~ 6.5%, V 3.5% ~ 4.5%, Ti 为余量。试验得到的 TC4 ELI 铸锭 Al、V 含量在标准范围内, 杂质元素含量远低于国家标准。

1.2 试验条件

TC4 钛合金的相变温度为 995 ℃, 高于此温度的 β 相区铸造结构的组织可塑性最好, 因此开坯锻造温度一般大于 β 转变温度, 试验选取 1 150 ℃ 进行开坯锻造。为获得细小的晶粒组织, 在低于 β 转变温度的 $\alpha+\beta$ 两相区进行两火次锻造, 锻造温度为 920 ℃, 获得了 $\varnothing 35$ mm 的棒材, 铸锭总变形量大于 75%。为消除锻造带来的内应力, 提高钛合金棒材塑性和结构稳定性, 获得更好的整体性能, 将

棒材在 720 ℃ 保温 50 min 进行退火处理, 得到氧含量为 0.064%、0.044% 的 TC4 ELI 钛合金棒材成品。

采用 GB/T 4698.2—2011、GB/T 4698.8—2017 标准对 TC4 ELI 钛合金棒材进行化学成分分析、SG-51 金相显微镜观察显微组织、CMT5205 万能试验机测试室温静态拉伸性能, SIGMA500 扫描电镜观察拉伸试样断口, 研究了氧含量对 TC4 ELI 钛合金棒材组织及力学性能的影响。

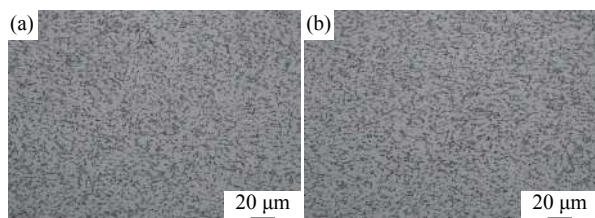
2 结果与讨论

2.1 棒材化学成分及金相显微组织

两种氧含量的钛合金铸锭经开坯-锻造-退火得到的 $\varnothing 30$ mm 钛合金棒材分别编号为 1 和 2, 每根

棒材的端头部分编号为 1-1、2-1, 中段部分编号为 1-2、2-2。

氧元素作为钛合金中主要的间隙元素之一, 有研究表明氧含量的多少对 TC4 钛合金显微组织的影响不明显^[8]。图 1 示出的 TC4 ELI 钛合金棒材试样 1-1(端头)及 1-2(中段)显微组织细小均匀, 由白色等轴 α 相和灰色 β 相组成, 组织较致密, α 相及 β 相分布均匀, 等轴组织具有良好的塑性和热稳定性, 材料具有较高的强度。部分区域可见条状 α 相, β 相处于 α 相晶界处, 组织形貌上呈现点状分布, β 相的点状分布导致 α 相没有完整的晶界, TC4 ELI 钛合金棒材 1 端头的等轴 α 相的含量少于中段的等轴 α 相含量。

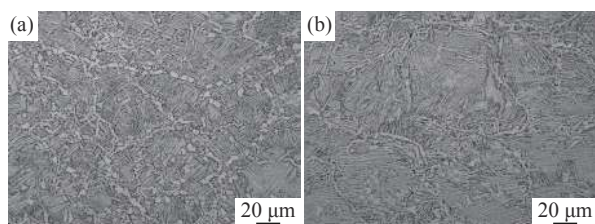


(a) 试样 1-1; (b) 试样 1-2

图 1 棒材 1 的显微组织

Fig. 1 Microstructure of bar 1

TC4 ELI 钛合金棒材 2 端头及中段显微组织如图 2 所示。从图 2 看出, TC4 ELI 钛合金棒材试样 2-1(端头)组织形貌为双态组织, 片状 β 转变组织的基体上分布互不相连的等轴初生 α , 等轴初生 α 的含量小于 50%。棒材试样 2-2(中段)部位的组织形貌为网篮组织, β 转变基体上分布着少量纵横交错的片状 α 相, β 晶粒的边界在变形过程中被不同程度地破坏, 晶界 α 相不连接, 且原始 β 晶粒中的片状 α 相变短和变厚, 在原始的 β 晶粒上交错并编织成网篮状, 等轴 α 相全部消失, 中段部位的晶粒细化的程度好, 网篮组织的裂纹扩展路径曲折, 其塑性及韧性较高。试样 2-1(端头)和 2-2(中段)显微组织的差别可能是由于锻造时受热不均匀锻造变形量有差异引起的。



(a) 试样 2-1; (b) 试样 2-2

图 2 棒材 2 的显微组织

Fig. 2 Microstructure of bar 2

由于 TC4 铸锭坯体是在 β 相区开始变形, 在两相区结束变形的跨 β 锻造, 其显微组织主要取决于 $\alpha+\beta$ 两相区的变形程度, 因此棒材 1 为均匀的等轴组织, 而棒材 2 去除端头部分均为网篮组织, 可能是由于锻造过程中对 $\alpha+\beta$ 两相区的变形量控制有差异引起。

2.2 氧含量对拉伸性能的影响

氧含量主要影响拉伸性能中的屈服强度、抗拉强度及断面收缩率。当氧原子进入钛合金的内部, 产生了第二类内应力, 导致钛合金的晶格变形, 这增加了对位错运动的抵抗力, 同时产生了应力和应变, 就会体现在宏观的合金性能上, 在合理的范围内, 氧含量越高, 晶体晶格扭曲就越严重, 钛合金的力学性能就越优秀, 当氧含量小于 0.3% 左右时对延伸率基本没有影响^[9]。

从氧含量为 0.064%、0.044% 的 TC4 ELI 棒料的端头及中段分别取 4 个拉伸试样, 编号为 1-1-1、1-1-2、2-1-1、2-1-2 及 1-2-1、1-2-2、2-2-1、2-2-2。拉伸试样尺寸如图 3 所示。其中 L_0 为 30 mm, L_c 为 42 mm, h 为 12 mm, d_0 为 5.5 mm, D 为 16 mm, 公差为 0.03, 各个样品的平均直径为 5.99、5.97、6.00、6.02 mm。

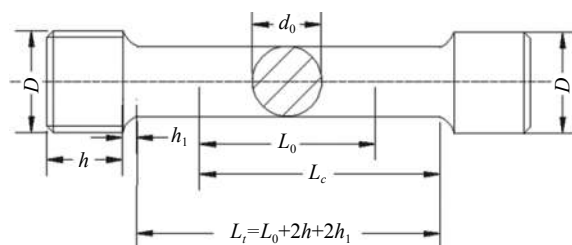


图 3 拉伸试样加工尺寸

Fig. 3 Dimension of tensile sample

TC4 ELI 钛合金静态拉伸性能列于表 2。可见, TC4 ELI 钛合金棒材样品强度及塑性都很好, 氧含量略高的棒材 1 的屈服强度和拉伸强度略高于氧含量略低的 2 号棒材, 相反塑性略低。这说明随着氧含量的减少, TC4 ELI 钛合金棒材的屈服强度与拉伸强度也相应减少, 塑性略微上升。这是因为氧原子进入钛合金的内部, 产生了第二类内应力, 导致钛合金的晶格变形, 这增加了对位错运动的抵抗力, 同时产生了应力和应变, 就体现在宏观的合金性能上。在氧含量合理的范围内, 氧含量越高, 晶体晶格扭曲就越严重, 钛合金的力学性能就越优秀。

表 2 TC4 ELI 钛合金端头及中段静态拉伸性能
Table 2 Static tensile properties of TC4 ELI titanium alloy end and middle sections

编号	$R_{p0.2}/\text{MPa}$	R_m/MPa	$A/\%$	$Z/\%$
1-1-1	837	917	13.0	42
1-1-2	857	922	15.5	49
1-2-1	828	897	13.5	47
1-2-2	812	883	13.5	46
2-1-1	833	890	12.5	54
2-1-2	849	916	13.5	52
2-2-1	825	889	15.0	54
2-2-2	800	867	15.0	53

图 4 为 TC4 ELI 钛合金棒材的拉伸试样的应力位移曲线。通过拉伸试验获得的拉伸参数是确定

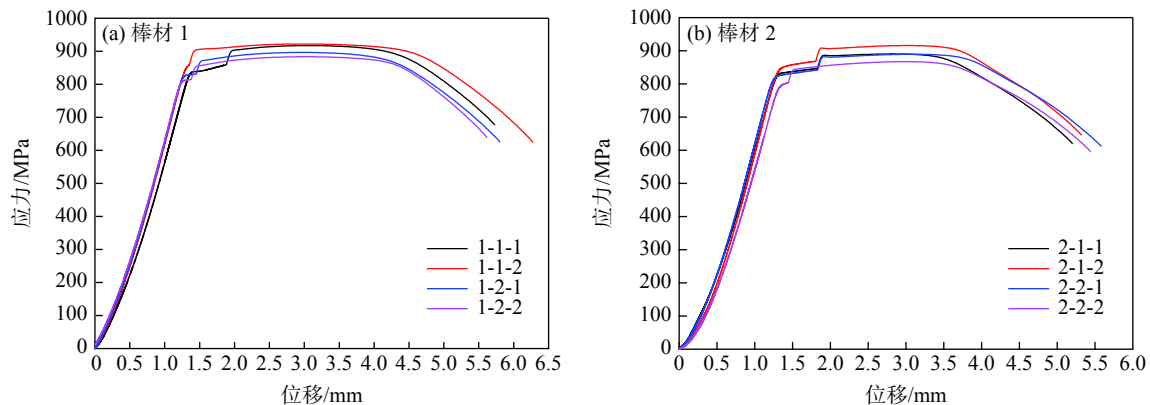
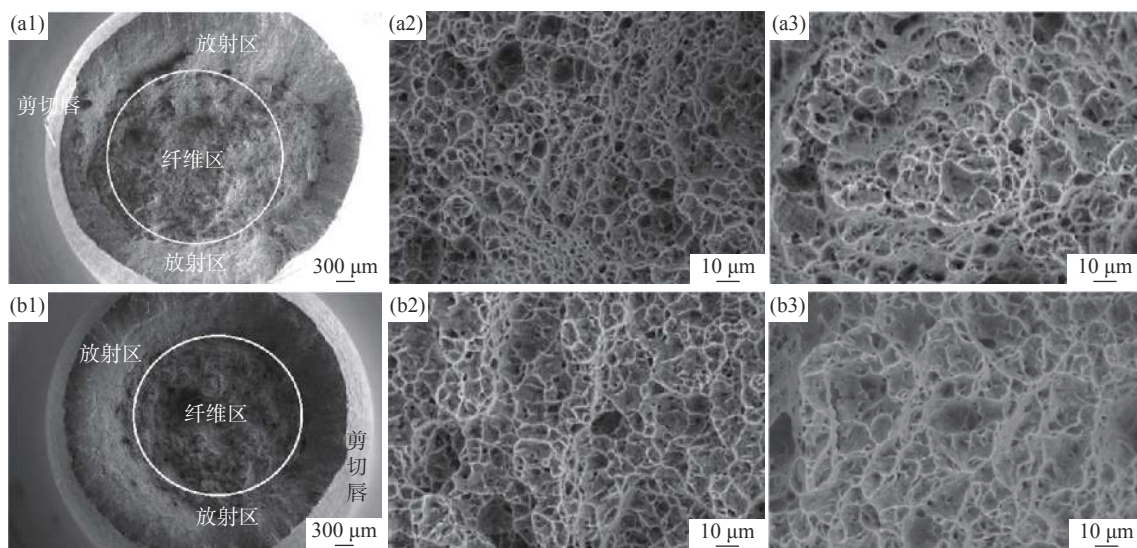


图 4 TC4 ELI 钛合金拉伸试样的应力位移曲线
Fig. 4 Stress displacement curve of TC4 ELI titanium alloy tensile sample



(a1)、(b1)棒材 1、2 的拉伸断口整体微观形貌; (a2)、(b2)棒材 1 端头和中段断口的微观结构;
(a3)、(b3)棒材 2 端头和中段断口的微观结构

图 5 钛合金棒材的拉伸断口微观形貌
Fig. 5 Morphologies of tensile fracture of titanium alloy bars

强度和塑性的指标。强度是金属在静态载荷下具有抵御塑性变形与断裂的能力,而塑性则是金属在受到应力后具有可以变形的能力。通过图 4 可清晰知道,拉伸试样曲线在弹性部分基本重合,表明试样的抵抗变形的能力基本相同。拉伸试样当到达屈服点之后,试样进入塑性变形阶段,变形是均匀一致的,而当到达抗拉强度后出现缩颈现象,产生集中变形,直至试样断裂。

2.3 拉伸断口显微结构分析

TC4 ELI 钛合金棒材的拉伸断口微观形貌如图 5 所示。从 (a1)(b1) 看出,两种氧含量的 TC4 ELI 钛合金拉伸试样受轴向应力作用断裂前均发生明显的颈缩,断口呈杯锥状,具有明显的纤维区、放射区和剪切唇,断口较规则,中段的放射区呈放射状条纹,剪切唇区较平整。

通过图5可以清晰地观察到拉伸断口显微结构都是塑性断裂,试样是在拉伸正应力下进行,应力在整个断口上分布均匀,显微空洞在拉力的作用下向3个方向上均匀长大,形成了等轴韧窝,作为塑性断裂的主要微观特征之一,一般用韧窝的深度及宽度来判断其大小,其大小和深浅一般取决于第二相的数量分布及基体的塑性变形能力,而在拉伸条件相同的情况下,韧窝越大越深,其塑性就越好。

(a2)、(a3)和(b2)、(b3)分别是棒材1、2端头和中段部位拉伸断口微观结构。可见,TC4 ELI钛合金棒材1的断口的微观结构呈现明显的韧窝组织,韧窝内没有明显的成核质点,存在大量的细小等轴韧窝,少量的大韧窝,大韧窝中又包含若干个小韧窝。中段的韧窝明显比端头的韧窝深,使得TC4 ELI钛合金棒材1中段的塑性大于端头。棒材2端头和中段断口的微观结构都是大而深的韧窝组织,端头的韧窝数量更多,中段韧窝更深。试样微观结构显示棒材2的塑性要高于棒材1。

3 结论

1)单相区开坯锻造的始锻温度控制在1150℃,双相区的锻造温度920℃,在720℃保温时间50 min退火,获得了组织细化均匀,强度较高和塑性强的钛合金ELI棒材。

2)TC4 ELI铸锭锻造后棒材中的氧元素含量略微下降,分别为0.064%、0.044%。显微组织较均匀,呈(α + β)两相钛合金的典型组织。棒材端头为等轴组织或双态组织中段为等轴组织和网篮组织。

3)氧含量略高的TC4 ELI钛合金棒材的屈服强度、拉伸强度更高,塑性略低。两种氧含量棒材端头的 $R_{m0.2}>840$ MPa、 $R_m>900$ MPa、 $A>13\%$ 、 $Z>45\%$,中段的 $R_{m0.2}>810$ MPa、 $R_m>870$ MPa、 $A>13\%$ 、 $Z>46\%$ 。力学性能均达到GB/T-13810-2017-外科植入物用钛及钛合金加工材TC4 ELI棒材的标准。

4)氧含量分别为0.064%、0.044%的TC4 ELI钛合金棒材断口微观结构都是韧窝组织,棒材抵抗变形的能力基本相同,塑性变形基本均匀一致。

参考文献

- [1] Deng Tao, Men Xiangnan, Xu Xuefeng, *et al.* Research on high-temperature tensile properties of TC4-ELI alloy[J]. Hot Working Technology, 2019, 48(14): 40-43.
(邓涛, 门向南, 徐雪峰, 等. TC4-ELI合金高温拉伸性能研究[J]. 热加工工艺, 2019, 48(14): 40-43.)
- [2] Xu Aijun, Wan Haifeng, Liang Chunzu, *et al.* Application status and development trend of cryogenic titanium alloy[J]. Journal of Netshape Forming Engineering, 2020, 12(6): 145-156.
(许爱军, 万海峰, 梁春祖, 等. 低温钛合金材料应用现状及发展趋势[J]. 精密成形工程, 2020, 12(6): 145-156.)
- [3] Huang Deming, Liang Shenglong, Tang Jing, *et al.* Microstructures and properties of TC4 alloy bar with different heat treatments[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2014, 35(5): 25-30.
(黄德明, 梁盛隆, 唐静, 等. 不同热处理制度下TC4合金棒材的组织与性能[J]. 钢铁钒钛, 2014, 35(5): 25-30.)
- [4] Mao Jianghong, Yang Xiaokang, Luo Binli, *et al.* Effect of heat treatment temperature on microstructure and mechanical properties of TC4 ELI alloy[J]. Heat Treatment of Metals, 2020, (2): 166-174.
(毛江虹, 杨晓康, 罗斌莉, 等. 热处理温度对TC4 ELI合金组织与性能的影响[J]. 金属热处理, 2020, (2): 166-174.)
- [5] Sun Liping, Lin Gaoyong, Liu Jian, *et al.* Effect of low temperature thermo-mechanical treatment on microstructures and mechanical properties of TC4 alloy[J]. J. Cent. South Univ. Technol., 2010, 17: 443-448.
- [6] Guan Lei, Li Rui, Zhang Xuemin, *et al.* Effects of annealing temperatures on the microstructure and mechanical properties of TC4 ELI titanium alloy large specification rings[J]. Nonferrous Metal Materials and Engineering, 2021, (3): 18-22.
(关蕾, 李瑞, 张雪敏, 等. 退火温度对TC4 ELI钛合金大规格环材组织和力学性能的影响[J]. 有色金属材料与工程, 2021, (3): 18-22.)
- [7] Wang Yongzhe, Zhang Xiaodong, Zhang Peng, *et al.* Effect of rolling deformation on the microstructures and mechanical properties of TC4 titanium alloy bars[J]. Titanium Industry Progress, 2013, 30(6): 22-25.
(王永哲, 张晓冬, 张鹏, 等. 轧制变形量对TC4钛合金棒材组织及力学性能的影响[J]. 钛工业进展, 2013, 30(6): 22-25.)
- [8] Liu Zhicheng, Zhang Lijun, Zhang Chenhui. Effect of oxygen content on the mechanical properties of TC4 titanium alloy[J]. World Nonferrous Metals, 2016, (16): 151-153.
(刘志成, 张利军, 张晨辉. 氧含量对TC4钛合金力学性能的影响[J]. 世界有色金属, 2016, (16): 151-153.)
- [9] Mao Xiaonan, Zhao Yongqing, Yang Guanjun. Development situation of the overseas titanium alloys used for aircraft engine[J]. Rare Metals Letters, 2007, 26(5): 1-7.
(毛小南, 赵永庆, 杨冠军. 国外航空发动机用钛合金的发展现状[J]. 稀有金属快报, 2007, 26(5): 1-7.)