

钛带退火后的四大“黑手”： 揭秘黑边、黑圈、变色与 白斑的成因与对策

Analysis and Countermeasures to Common Defects of Cold-rolled Titanium Strip after Bell-type Furnace Annealing

供稿|曲家东, 高尚飞, 赵兵兵, 王怀勇 / QU Jiadong, GAO Shangfei, ZHAO Bingbing, WANG Huaiyong

内容导读

钛金属凭借轻质、耐腐蚀等特性,已广泛应用于手机边框、保温杯等日常产品中。冷轧钛带作为钛制品的核心原料,其表面质量直接影响成品品质。在钛带生产的退火环节中,钟罩炉因效率高、成本低被广泛使用,但退火后常出现黑边、黑圈、变色和白斑4大表面缺陷,严重制约产品质量。通过系统性分析发现:黑边源于脱脂不彻底与带卷边部减薄,导致残留轧制油碳化并渗入钛基体;黑圈由带卷层间贴合不严或工模具变形引发脏污沉积;变色因氩气保护失效或密封不严等导致钛表面氧化;白斑则是退火温度过高或卷曲张力不均引发的层间粘连。针对上述问题,提出关键解决措施:优化冷轧工艺减少边部减薄、加强脱脂清洗与氩气分压监控、修复变形工模具、精准控制退火温度与张力。通过综合优化,钛带表面缺陷显著减少,良品率大幅提升。研究表明,钛带质量需从前端冷轧、脱脂到退火全流程协同管控,方能实现高品质生产。

我国是钛产业大国,在世界钛产业中位居前三。2020年以来,随着海绵钛产能不断扩大,加工企业不断增多,钛制品开始进入到日常生活中,类似手机边框、笔记本背板、手表壳、保温杯和保温壶等产品已经进入大众视野^[1-2]。冷轧钛带是钛制品的主要原料,作为母材,其表面质量对钛制品的品质起着至关重要的作用,退火工序是冷轧钛带生产中的关键工序,起着细化内部组织和优化物理性

能的作用。然而,在钛带退火过程中,总是会出现多种表面质量问题,困扰着钛带的品质,影响钛带的产出和交付。因此,解决钛带退火过程产生的缺陷,是加工企业的共同追求。本文将钛带退火后常见的缺陷进行分类,分析缺陷形成机理,剖析问题点,确定应对措施,从而减少缺陷的产生。冷轧钛带的生产流程为:冷轧→脱脂→钟罩退火→拉矫→剪切入库。带材冷轧至目标厚度后,进行脱

脂除油处理。带卷表面轧制油清洗干净后，转到钟罩炉进行退火。受卷曲挠度影响，退火后的冷轧钛带卷在开卷时多呈拱形，需经过拉弯矫直机，对带卷进行矫形处理，最终利用纵横剪进行切边和卷取。

实践中发现，冷轧钛带经过钟罩炉退火后，常

见黑边、黑圈、变色、白斑 4 类缺陷，缺陷形貌如图 1 所示。此 4 类表面缺陷，除与退火工序有关外，还与冷轧、脱脂工序有关。由于工序质量控制不当，导致钛带经退火后显现缺陷。本文结合 4 种缺陷类型的形貌状态，对其产生的原因进行分析，确定关键控制点，避免缺陷产生。

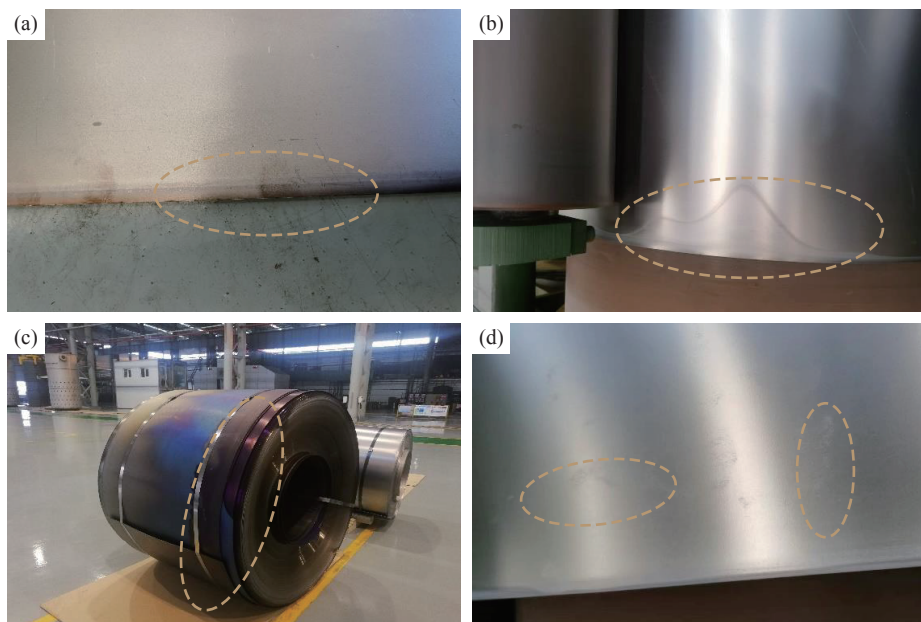


图 1 产品缺陷: (a) 黑边; (b) 黑圈; (c) 变色; (d) 白斑

黑边缺陷

缺陷特征

黑边缺陷分布在带卷宽度方向的两个侧边，宽度为 8~10 mm，两侧宽度基本一致。颜色呈黑色或

暗褐色，与钛材金属色相差巨大。该缺陷多为整卷出现，缺陷形貌见图 2(a)。此类缺陷具有强附着力，用沾酒精或丙酮的布块擦拭，只能擦除表层脏污，边部依然保留暗色印记，需砂纸打磨才能去除。

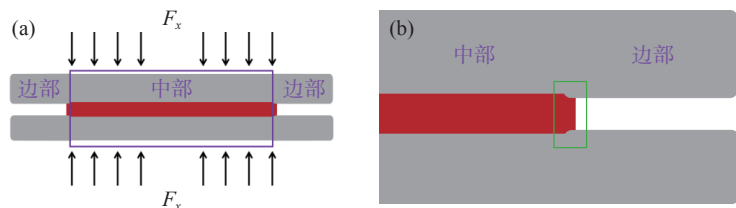


图 2 六辊轧机轧辊的弹性压扁: (a) 轧辊受力情况; (b) 边部辊缝和中部辊缝差异

原因分析

脱脂清洗过程中带材表面轧制油去除不完全，即对其进行退火且卷曲，带卷层间存在缝隙，贴合不完全，在此状态下进行退火处理，随着炉内温度升高，未彻底脱脂的卷材表面残油碳化，形成细小

的黑色粉状颗粒，在循环风机启动后，碳化颗粒随气流在炉内循环，由于带卷边部层间未完全贴合，致使碳化颗粒粘附在带卷表面，形成黑色印记。由于钛带卷的退火温度普遍高于 650 ℃，受高温影响，碳化颗粒附着在钛带表面后与钛基体发生原子

扩散行为,导致黑色印记渗透至钛基体中无法擦除。

➤ 表面残留轧制油

脱脂清洗的目的是去除带卷表面的轧制油,为带卷提供氩气保护气氛模式退火前的必要条件。脱脂清洗效果不佳,会导致轧制油在高温下碳化,形成黑色颗粒物,进而污染退火炉体和工件,影响炉内真空度。因此,装炉前需重点控制带卷表面的含油量,在难以测定的情况下,可通过钟罩炉的油水分分离器对分离的油量进行辅助验证。

➤ 边部层间贴合不完全

对黑边带卷的头部、中部和尾部进行剪切取样,检测带卷的断面厚度和硬度。测量后发现整个横断面的硬度数值一致,但带卷头、中、尾3个部位的横断面厚度,除距离边部8~10 mm区域外,其余位置的厚度均在目标厚度 ± 0.01 mm;边部8~10 mm区域厚度存在明显的下降,越靠近边部,厚度数值越低,最薄处较目标厚度低0.10 mm。钛带卷曲时会以钛带厚度大的区域为基准进行卷曲,由于带卷中间厚两侧薄,因此卷曲后带卷中部区域层间会紧密贴合。但是在边部8~10 mm区域,由于边部减薄,卷曲后的带卷边部层间无法完全贴合,出现明显层间间隙。伴随着炉内油污碳化挥发,碳化颗粒沿层间间隙由带材边部向带材中部渗透。高温状态进一步加重了原子间的扩散行为。因此,带材边部形成黑色物质沉积,进而形成黑边缺陷。

冷轧钛带厚度减薄多见于六辊轧机,相比二十辊轧机,六辊轧机的主要特点为轧辊直径大,不易于轧薄。在工业化生产中,为提高效率、降低成本,使用六辊轧机进行轧制时轧制力往往会控制在额定值的90%~95%。大轧制力对工业纯钛的性能无影响,但加重了钛带的边部减薄^[3]。如图2所示,六辊冷轧机工作时,轧制力沿辊身横向分布是不均匀的。尤其是在带钢边部区域,轧制压力急剧下降,使得工作辊在带材边部的弹性压扁量与中部不同,中部弹性压扁量大,边部弹性压扁量小,造成边部辊缝和中部不一致,边部的辊缝小,中部辊缝大,从而造成边部厚度明显薄于中部,即所述的边部减薄。

解决措施

(1) 降低钛材冷轧时的道次轧制力,减小轧辊的弹性压扁量。现场实践表明,道次轧制力控制在

额定轧制力的60%~70%,可显著缩减边部减薄宽度。

(2) 开机前检测脱脂液浓度,开机后关注脱脂液温度。脱脂剂属于活性酶,使用温度需控制在75~85℃,即便在浓度满足要求的情况下,低温状态也会使脱脂效果大打折扣,因此脱脂液温度需重点关注。

黑圈缺陷

缺陷特征

如图1(b)所示,黑圈缺陷多出现在带卷的边部,一般为一侧出现,少数情况下,两侧同时出现。缺陷形貌呈半圆弧状,颜色发暗。出现位置多为带卷的内、外圈,少数情况下,带卷的中圈也会出现。缺陷弧深50~200 mm,弧长100~250 mm。此类缺陷出现时,经常为多圈层同时出现,持续3~5圈不等。随着圈层的变化,缺陷程度随之变化。此类缺陷同黑边缺陷类似,具有强附着力,需采用砂纸打磨才能去除。

产生原因

黑圈缺陷与黑边缺陷在形貌上存在明显差异,对其进行横断面硬度和厚度检测,在缺陷位置并未发现异常。通过开卷观察,发现此缺陷产生的位置与带卷边部状态有直接联系:此缺陷的产生部位多为带卷边部磕碰和层间贴合不严的位置。造成此缺陷的原理与黑边缺陷类似,但与黑边缺陷不同的是带卷卷曲后边部缝隙更大。下面结合缺陷位置,对产生黑圈缺陷的原因进行梳理。

➤ 缺陷位于带卷单侧

此种情况多出现在对流盘变形的情况下,对流盘是罩式退火炉的关键工模具,用于承载带卷,如图3所示。受材质、厚度和工作时长影响,对流盘会出现凹凸不平的变形情况。室温状态下,变形的对流盘不会对带卷的边部造成明显的影响。但在退火时炉内处于高温状态,由于钛材的高温强度低于不锈钢,对流盘的凸起位置接触带卷,使钛带边部产生塑性变形,层间出现缝隙。同时,由于炉内工艺卫生不良,循环风机带动炉内气流循环,炉内脏污被吹进缝隙位置,形成半圆弧状缺陷。与黑边缺陷类似,受高温影响炉内脏污物与钛材基体存在原子扩散行为,导致黑色印记无法擦除。

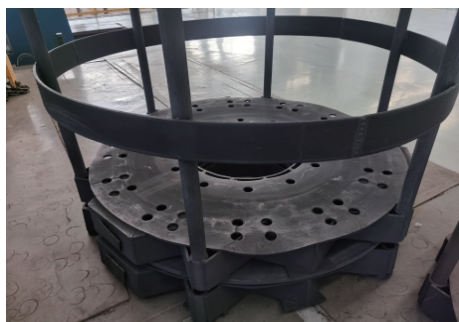


图3 变形的对流盘

> 缺陷位于带卷双侧

钛带卷曲后，层间贴合不紧是导致带卷双侧出现黑圈缺陷的主要原因。部分产线利用开卷机和收卷机速度差建立张力，采用此种建张方式，在遇到临时停车时可能会导致卷曲的带卷局部张力丢失，从而影响带卷层间贴合的紧密度。丢失张力严重时，在卷曲的带卷上可以明显观察到层间缝隙，一般通过重卷可解决此问题。但轻微丢失张力时却难以发现。带卷退火后由于金属的热胀冷缩，加重了层间缝隙，同时，炉内工艺卫生不良，循环风机带动炉内气流循环，炉内脏污被吹进缝隙位置，形成双侧半圆弧状缺陷。

解决措施

针对出现轻微变形的对流盘，采用热烘烤+捶打的方式对变形位置进行校正。对于严重变形的对流盘，可采用外置圆盘的方式解决。如图4所示，在原底盘基础上，重新制作圆盘，圆盘制作时需留有通风口，保证气流循环畅通，同时减小圆盘内应力。圆盘应选择耐热不锈钢一体成型，厚度10~15 mm为宜。



图4 制作底板后的对流盘

对于丢失张力导致的问题，一方面在条件允许的情况下，调整为通过卷取机与张力机建立张力，

避免异常停车造成的影响；另一方面做好电气系统的运行监控，保证传感器、检测器等电器元件的稳定运行，防止带材运行中张力不稳。

带卷变色缺陷

缺陷特征

带卷变色缺陷分布在带卷的内圈、外圈和侧边，出现蓝、绿、粉等颜色或者多种颜色叠加的颜色，缺陷多存在于带卷的内外1圈。侧边的颜色不会向内部渗透，开卷后的带卷内表面和边部均无变色情况，缺陷形貌见图1(c)。

产生原因

此缺陷产生的主要原因是带卷发生了氧化，由于退火的带卷层间紧密贴合，因此氧化仅存在于卷材的内、外圈和侧边，不会渗透到带卷内表面。钛金属氧化后会在表面形成一层氧化膜，氧化膜从0.01 μm开始以0.01 μm为单位加厚，最厚可以达到0.15 μm。由于氧化膜的厚度不同，表面经折射后反应到人眼的颜色不同，其颜色由淡黄—金黄—蓝色—粉色—紫色变化。钟罩炉进行钛带退火时，采用氩气进行气氛保护，正常情况下，不会出现变色。当罩式炉退火后的带卷出现变色时，需考虑炉内在氩气保护状态下的氩气分压问题。出现异常情况，一般有以下几种原因：

(1) 进炉氩气纯度不够，内部掺杂空气。

(2) 钟罩炉加热内胆与底座贴合部位的密封圈出现老化或者破损，液压锁紧机构异常。

(3) 当设备长时间闲置时，内胆和底座受地势影响湿度较大，存在潮气，加上带卷出炉温度高，表面与大气接触发生氧化。

解决措施

解决变色缺陷的关键在于控制钛材氧化，一是控制加热过程中的氧化，二是控制出炉后产生的氧化。

(1) 生产前检查加热内胆的密封圈和液压锁紧机构，保证密封圈完好，锁紧机构运行正常。加热过程中，观察氩气保护状态下的氩气分压曲线，并将炉内分压维持在标准大气压5~9 kPa以上，保持炉内正压氛围。

(2) 启动长时间未使用的闲置炉座进行退火前, 先进行空炉烤炉防止带卷加热后形成氧化性水蒸气。在时间不允许的情况下, 需增设 150~200 °C 保温段, 保温 2 h, 使炉内氧化性水蒸气在低温状态下得到烘干。

(3) 控制稳态炉温, 在炉温 ≤ 80 °C 条件下, 维持 1 h 后出炉。

白斑缺陷

缺陷特征

白斑缺陷位置分布随机, 多出现在带卷的内圈和外圈。如图 2(d) 所示, 缺陷部位表现为暗白色, 无金属光泽。此类缺陷出现时一般会延续多圈, 缺陷程度会随着开卷长度减轻或加重。带卷开卷时, 会听到明显的噪音; 仔细观察缺陷位置, 较正常区域粗糙。

产生原因

对白斑缺陷进行取样分析, 分别对白斑区域与正常区域的内部组织和化学成分进行检测。通过分析白斑区域内的成分均为钛, 无其他元素。白斑区域与正常区域的晶粒均为等轴晶状态, 且尺寸基本一致。因此, 判断白斑缺陷非组织问题。造成白斑的主要原因是带卷退火过程中层间粘连, 开卷时粘连位置在拉力作用下撕裂, 从而造成表面粗糙, 无金属光泽。出现粘连情况, 造成粘连有以下 3 点原因:

带卷卷径过大或退火温度过高。企业生产时, 大卷重带卷对冷轧成品率有着极为显著的提升作用。部分大卷重带卷在进行退火时, 带卷外径超出对流盘直径, 虽然也可进行装炉, 但由于其外径大, 导致外圈金属与加热源距离近, 外圈受热强, 内、外圈温度差异大。在带卷降温时, 内、外圈收缩不同步, 导致外圈粘连严重。当带卷退火温度过高时, 同样会导致外圈的受热更强, 出现外圈粘连的情况。

卷曲张力过大或卷曲张力不稳定。卷曲张力大, 会增大带卷层间贴合力。高温状态下, 促进了原子扩散行为, 从而形成粘连。同样, 卷曲张力不稳定时, 带卷会出现局部应力集中。高温状态下,

应力集中点加重了原子扩散行为, 造成层间粘连。带卷退火前的卷曲张力对层间粘连影响十分严重, 在设定卷曲张力时, 可根据带卷厚度进行设定, 厚度越小, 张力越小。同时, 在采用高温退火时, 应遵循小张力原则, 减小层间贴合力。

降温速度过快, 水冷温度过高, 也会导致内外圈金属涨缩不一致, 从而形成粘连。

解决措施

(1) 带卷退火前张力应随带卷厚度的下降而降低, 保证卷形的前提下, 尽量减小卷曲张力。卷曲过程中维持带卷张力稳定, 减少异常停车, 避免张力抖动。

(2) 进行大卷径带卷退火时, 采用梯度保温的方式进行退火, 通过控制升温速率, 缩短高温退火段的加热时间。

(3) 降温过程中, 温度在 300 °C 以上时采用风冷进行慢速冷却。300 °C 以下时, 采用水冷进行快速冷却, 防止降温过程造成的层间贴合。

结束语

钛带经过钟罩炉退火后, 出现的表面质量问题, 不仅与退火炉自身的设备和工艺参数有关, 同时与来料的除油情况、厚度波动、卷曲张力、介质状态等均有一定关系, 为保证钛带退火后获得良好的表面质量, 需同时控制退火、脱脂和冷轧等前道生产工序, 才能杜绝缺陷产生。

参考文献

- [1] 聂文林, 阳小勇, 贺紫菲, 等. 世界钛资源分布及利用现状. 金属世界, 2022(3): 14
- [2] 木子. 钛在体育用品中的应用. 金属世界, 2005(6): 50
- [3] 吴海森, 姚志辉, 王凯, 等. 冷轧带钢边部减薄及其影响因素分析. 钢铁研究, 2009, 37(5): 17

作者简介: 曲家东 (1990—), 男, 辽宁省沈阳人, 生产技术管理, 2013 年毕业于辽宁科技大学材料成型及控制工程专业, 主要研究方向: 钛及钛合金冷、热轧板卷质量控制, 发表实用新型专利 3 项, 获得辽宁省质量科技成果三等奖 1 项, 编制企业内控标准、工艺规程、工序质量标准等技术质量文件多项。通信地址: 辽宁省沈阳市苏家屯区桂花街 358 号, E-mail: windowsqjd@outlook.com。