

轧制

冷轧 TA1 钛带材表面缺陷研究

张明玉, 运新兵, 伏洪旺

(大连交通大学 连续挤压教育部工程研究中心, 辽宁 大连 116028)

摘要: 针对冷轧 TA1 钛带材的表面缺陷, 通过 OM、SEM、EBSD 以及维氏硬度测试来研究表面缺陷的形貌、组织和性能, 分析缺陷产生的原因。结果表明: 缺陷宏观表现为雪花状色差, 其最大宽度为 542 μm , 最大高度为 136 μm , 位于钛带材两面, 无明显对称性和周期性, 且垂直于轧制方向。缺陷处裂纹内部有类似夹杂物存在, 主要为 Fe-Ti-O、Mg-Al-Si-O-Ti 及 TiC 等颗粒组成的 3 种形态分布的物相。缺陷处晶粒的取向分布相对均匀, 关键取向为 $\langle 0001 \rangle // \text{ND}$ 及 $\langle 10\bar{1}2 \rangle // \text{ND}$, 占比分别达到 33.7% 及 21.3%。缺陷位置浅表层 10~30 μm 范围内存在短线状裂纹缺陷。缺陷部位与非缺陷部位的金相组织一致, 显微硬度平均值分别为 135.5 和 105.5 HV。且经分析得出裂纹产生的主要原因为内部夹杂物。

关键词: 冷轧钛带材; 表面缺陷; 裂纹; 夹杂物; 硬度

DOI: 10.13330/j.issn.1000-3940.2022.06.018

中图分类号: TG337.6

文献标志码: A

文章编号: 1000-3940 (2022) 06-0125-08

Study on surface defects for cold rolled TA1 titanium strip

Zhang Mingyu, Yun Xinbing, Fu Hongwang

(Engineering Research Center of Continuous Extrusion, Ministry of Education, Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, China)

Abstract: For the surface defects of cold rolled TA1 titanium strips, the morphology, microstructures and properties of surface defects were studied by OM, SEM, EBSD and Vickers hardness tests, and the causes of defects were analyzed. The results show that the macroscopic performance of the defects is snowflake color difference with the maximum width of 542 μm and the maximum height of 136 μm , which is located on both sides of titanium strip without obvious symmetry and periodicity and is perpendicular to the rolling direction. There are similar inclusions in the crack at the defect position, which are mainly the phases which are distributed in three forms composing of Fe-Ti-O, Mg-Al-Si-O-Ti and TiC particles. The grain orientation distribution at the defect position is relatively uniform, and the key orientations are $\langle 0001 \rangle // \text{ND}$ and $\langle 10\bar{1}2 \rangle // \text{ND}$, accounting for 33.7% and 21.3%, respectively. There are short linear crack defects in the superficial layer of defect position within range of 10~30 μm . The metallographic organization of the defective part are the same as that of the non-defective part, and the average values of microhardness are 135.5 and 105.5 HV respectively. After analysis, it is concluded that the main reason for cracks is internal inclusions.

Key words: cold rolled titanium strip; surface defect; cracks; inclusions; hardness

钛及钛合金具有密度小、比强度高、良好的耐腐蚀性等优异性能^[1], 主要的应用领域有航空航天、船舶工程、氢氧发动机等^[2-3], 目前主要的钛产品有棒材、板材、管材、钛带材等^[4]。钛带材的生产原料为小颗粒海绵钛, 随后经过熔炼、锻造、

轧制等加工工艺制成钛带卷, 目前国内钛带卷的宽度一般大于 1000 mm^[5]。但是, 目前国内钛产品从生产制造到工程应用, 尚有诸多问题, 例如: 高品质海绵钛的产能不足, 不能高效且稳定地生产钛带材以及钛挤压型材等产品, 从而限制其在军工、海洋工程等领域的应用^[6]。

目前, 冷轧钛带材表面常见的缺陷有边缘开裂^[7]、中心破裂^[8]、表面起皱^[9]、划伤、压入物、麻坑麻点、辊痕等机械或外来物导致的损伤^[10], 也有表面裂纹和酸斑等缺陷^[11]。对于上述缺陷, 杨柳^[12]对 TA1 钛合金薄板“表面褶皱”现象进行了研究, 冷轧 TA1 钛合金薄板“表面褶皱”处的组织有缝隙、孔洞、纤维状层等缺陷, 这些缺陷的产生是

收稿日期: 2021-05-27; 修订日期: 2021-08-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51675074); 辽宁省教育厅资助项目 (JDL2019001)

作者简介: 张明玉 (1989-), 男, 博士研究生

E-mail: 251826123@qq.com

通信作者: 运新兵 (1969-), 男, 博士, 教授

E-mail: yunxb@djtu.edu.cn

Al 和 Mo 元素富集所导致的。付文杰等^[13]对比研究了一火二火轧制生产厚度为 20 mm 的 TA1 钛合金板与一火成形钛板表面存在的麻坑、麻点等缺陷,结果表明,经过一火二火生产的钛板表面的麻坑、麻点缺陷消失。李辉等^[14]采用包覆纯钛层对 TA5-A 钛合金板坯进行轧制,在进行表面处理时有“细花纹”出现在成品表面,其产生原因为包覆层和 TA5-A 钛合金接触在轧制过程中产生结合界面,后续可对产品表面进行打磨抛光酸洗来消除“细花纹”。张家铭等^[15]对具有裂纹及表面起皮等缺陷的热轧 TA1 钛合金板进行分析,发现产生起皮现象的原因为:对于经轧制变形后的钛带材,若有不连续表层出现,会与基体发生剥离现象,如果发生脱落并在轧制过程中压入钛带材表层,压入物在后续轧制过程中会产生裂纹。

钛带材表面缺陷问题已经严重制约国内钛材产业的发展,而分析和研究其表面缺陷的成因对改善表面质量有非常重要的意义。本文选择生产中常见的冷轧 TA1 钛带材,研究表面缺陷产生的原因,分析表面缺陷产生的机理,从而提出相应的改善措施。

1 试验材料及方法

试验材料为厚度为 3 mm 的冷轧 TA1 钛带材,生产工艺为:小颗粒海绵钛→二次真空熔炼→铸锭→板坯→热轧→热线连续退火→抛丸、酸洗→冷轧→脱脂罩式炉退火→拉矫→切边取样→检查→包装、入库。冷轧 TA1 钛带材的化学成分如表 1 所示。

表 1 TA1 钛带材的化学成分(%,质量分数)

Table 1 Chemical compositions of TA1 titanium strip
(%, mass fraction)

Fe	C	N	H	O	Ti
0.015	0.019	0.006	0.001	0.039	余量

从表面有缺陷的冷轧钛带材上截取试样进行分析,使用 OLYMPUS GX71 光学显微镜进行试样显微组织观察;使用 Quanta 扫描电子显微镜进行缺陷区域形貌观察;使用扫描电子显微镜自带的电子背散射衍射进行能谱分析;使用 Hanemann 维氏硬度计测定缺陷及非缺陷区域的显微硬度。

2 试验结果与分析

2.1 缺陷形态

该缺陷的宏观表现为雪花状色差,近距离观察表面可见垂直于轧制方向的短线状缺陷,热线酸洗表面质量良好,未发现此类缺陷,冷轧生产过程中表现出表面存在此缺陷,宏观形貌见图 1a。将样品进行切割处理,加工成金相试样,针对缺陷部位进行抛光处理,使用光学显微镜放大 50 倍观察表面,可知缺陷的最大宽度为 542 μm 、最大高度为 136 μm 、纵横比为 4。缺陷位于钛带材两面,无明显对称性和周期性,该缺陷基本垂直于轧制方向,如图 1b 所示。

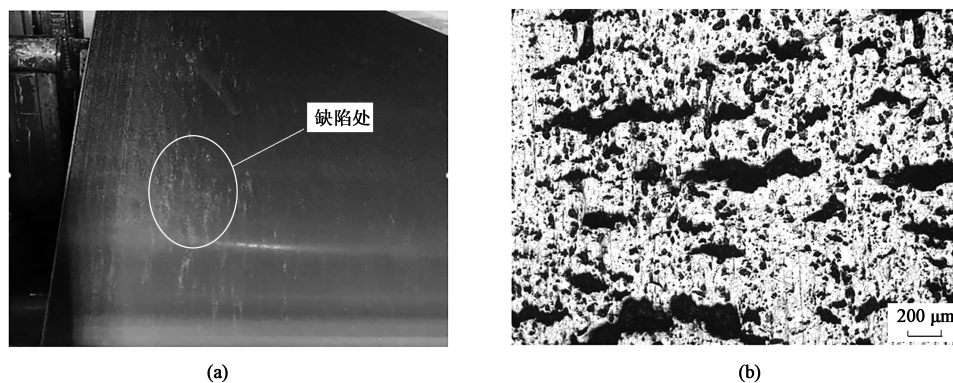


图 1 缺陷形貌

(a) 宏观形貌 (b) 微观形貌

Fig. 1 Defect morphology

(a) Macro-morphology (b) Micro-morphology

对钛带材表面缺陷部位进行定位,回溯到同批次坯料未轧制部分并取样。将未轧制样品和缺陷样品进行制样,借助 SEM 对未轧制样品的微观形貌及缺陷处微观形貌进行对比观察,具体形貌

如图 2 所示。由 SEM 微观形貌可知:与缺陷处对应的未轧制样品的表面正常,无裂纹或氧化皮附着,酸洗状态良好,表面均为正常腐蚀的凹凸晶粒;缺陷处表面为垂直于轧制方向的大量微裂纹,

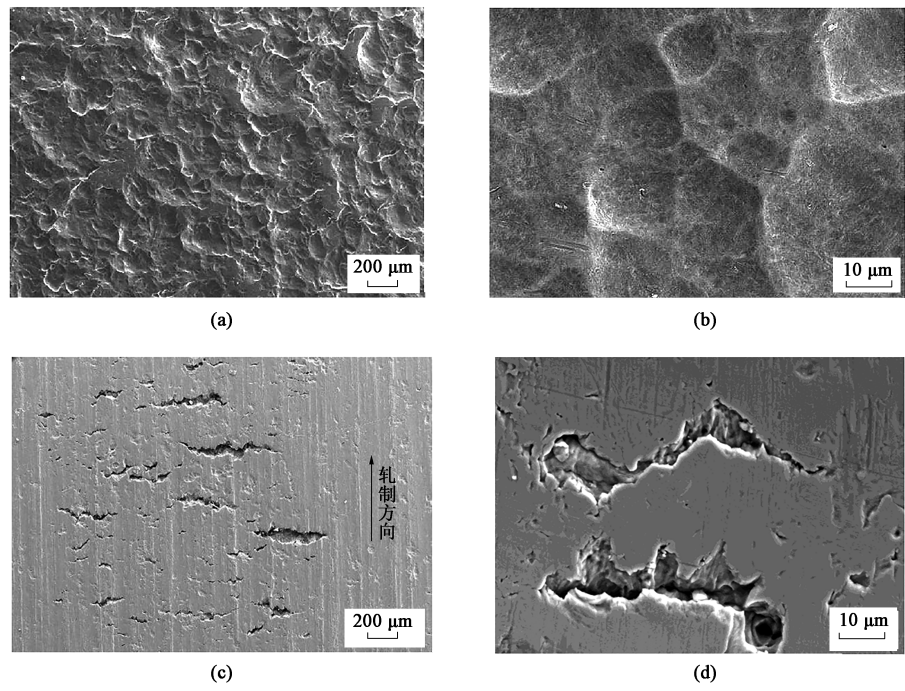


图 2 微观形貌对比

(a) 未轧制样品低倍形貌 (b) 未轧制样品高倍形貌 (c) 缺陷处低倍形貌 (d) 缺陷处高倍形貌

Fig. 2 Comparison of microscopic morphology

(a) Low magnification morphology of unrolled sample (b) High magnification morphology of unrolled sample

(c) Low magnification morphology of defects (d) High magnification morphology of defects

将倍数放大至 1500 倍，可见缺陷处裂纹内部有夹杂物存在。

2.2 成分分析

通过 SEM 能谱分析，随机选取两处缺陷位置对

应的未轧制样品，对其进行成分分析，具体成分见图 3。由能谱结果可知，相对应的两处未轧制样品表面的分析结果为基体纯 Ti，无氧化皮及其他杂质和缺陷残留等。

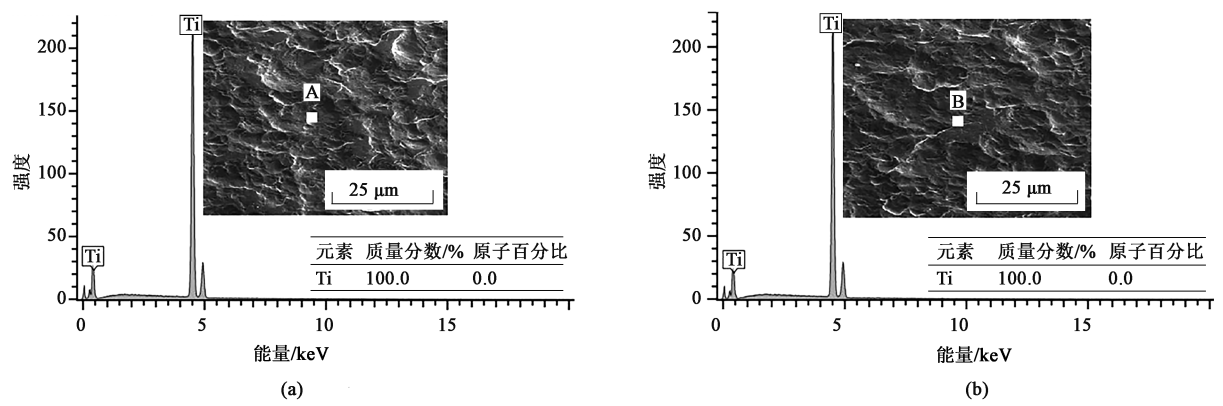


图 3 未轧制样品能谱结果

(a) 位置 A 处 (b) 位置 B 处

Fig. 3 Energy spectrum results of unrolled sample

(a) Position A (b) Position B

在样品上选取缺陷明显的部位，对该缺陷位置进行标记，并对标记部位进行成分分析，具体能谱成分见图 4。由图 4 可知，基体中主要以 Ti 为主，钛带材缺陷内部存在 Fe-O-Ti 类物相、Si-Al-Mg-Ti-O

复合夹杂物及 TiC 等。第 1 种物相常见于钛冶炼过程中的 FeTiO_3 ，其为冶炼金属钛的钛铁矿的主要成分。碳化物及 Si-Al-Mg-Ti-O 复合夹杂物的来源需要结合生产工艺进行分析。

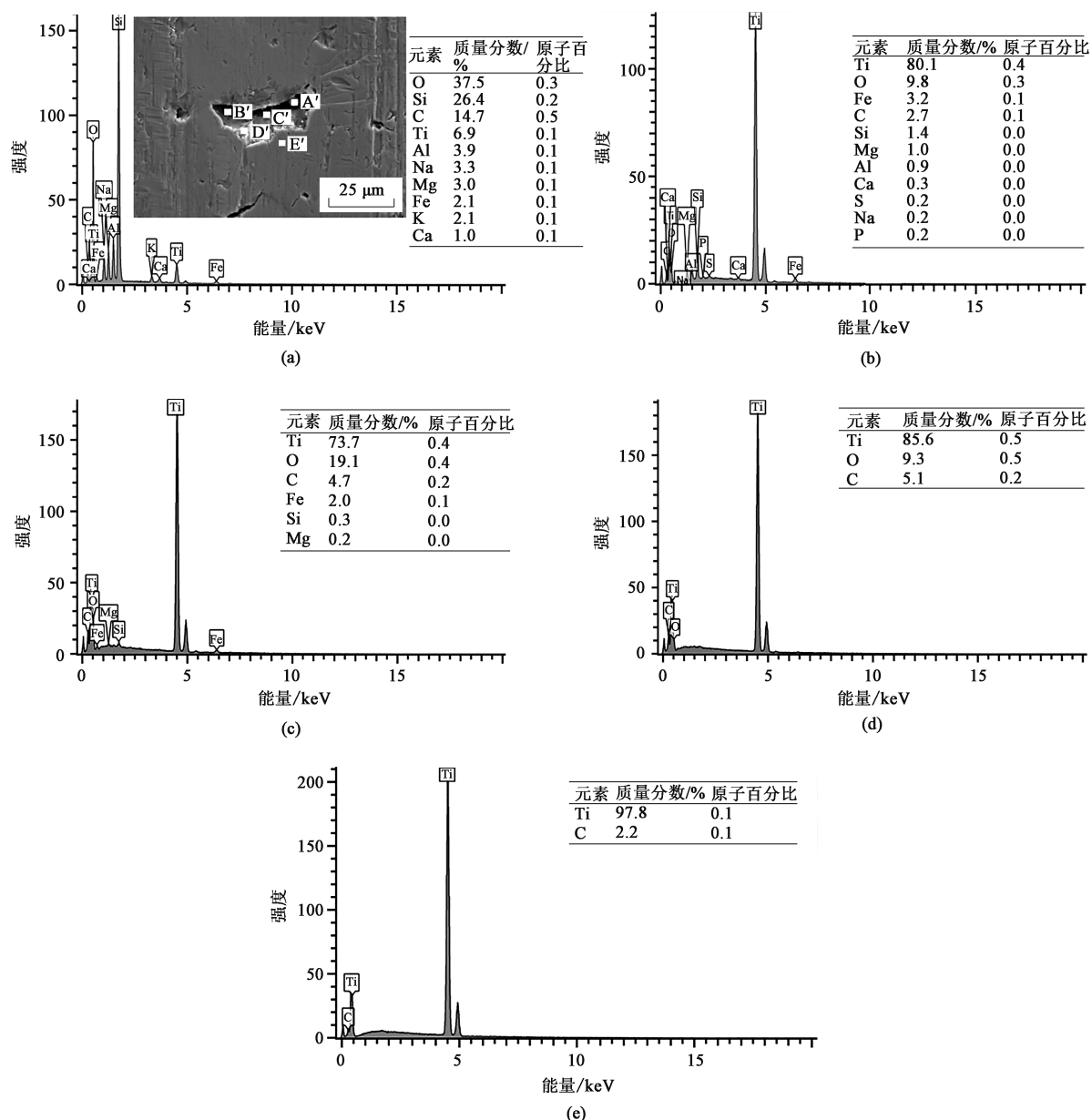


图 4 缺陷位置能谱结果

(a) A'处 (b) B'处 (c) C'处 (d) D'处 (e) E'处

Fig. 4 Energy spectrum results of defect positions

(a) Position A' (b) Position B' (c) Position C' (d) Position D' (e) Position E'

2.3 原材料分析

原材料海绵钛是钛铁矿通过 $\text{Cl}_2 + \text{C}$ 处理为 TiCl_4 ，再通过 Mg 还原而得到的，整个生产过程为 $\text{TiCl}_4\text{-Mg-Ti-MgCl}_2$ 多相反应，反应过程的中间产物有 TiCl_3 、 TiCl_2 等。

结合实际生产工艺，Fe 的来源为：(1) 还原、蒸馏生产中会有超温或局部超温（器壁达到 Ti-Fe 合金共熔点 $1085\text{ }^\circ\text{C}$ ），此条件下铁质器壁会被液态 Mg 溶解，故液态 Mg 中会含有一定的 Fe，在后续海绵钛生产中，这部分杂质 Fe 渗透到 Ti 中，随着

温度继续升高，Fe 的溶解度增加，导致海绵钛中 Fe 的含量偏高；(2) 产品在取出、破碎等作业中少量的铁屑以机械夹杂物形式进入海绵钛。Mg 的来源为：当反应过程的温度过高时， TiCl_4 与液态 Mg 反应剧烈，会有大量反应热释放，导致海绵钛晶粒不规律生长，且高温易造成海绵钛的烧结现象，烧结会导致海绵钛产生大量闭合孔，而闭合孔中残留的 Mg 和 MgCl_2 等物质难以蒸馏干净，导致海绵钛中的 Mg 含量增加。O 的来源为：(1) 还原使用的镁锭表面存在氧化膜以及 TiCl_4 原料中夹杂氧化合物

(TiOCl_2 、 VOCl_2)；(2) 生产过程中，冲入的氩气中带入氧气，以及设备气密性不足导致与空气相接触；(3) 反应器壁清洗不彻底，设备中残留各种低价 Ti、Mg 及 MgCl_2 混合物，这些物质暴露在空气中或者遇水具有很强的吸附性，会产生“回潮”现象，从而增加海绵钛中的 N、O 等元素。C、Si、Al 等主要来源于 TiCl_4 溶液和还原剂 Mg 中夹杂以及由钛带生产过程中粘附的尘土、污染物以及机械夹杂物，以上杂质元素在钛带材生产过程中形成不同的物相夹杂物。

2.4 生产工艺分析

钛带用铸锭经两次真空熔炼，其熔炼过程、表面质量、铸锭成分以及后续板坯的锻造、刨铣量均满足相关标准要求^[16-17]。热轧、热线连续退火以及抛丸酸洗等工艺均按相关标准^[18-19]执行，没有异常现象，说明钛带卷缺陷（除头尾部起皮和孔洞）与铸锭、板坯修磨以及相关热轧生产工艺无对应关系。

对于轧制过程，一方面，钛带材在轧制过程中

的应力状态为双向拉伸力，钛带材边缘的流动速度较中部大，因此，钛带材边缘会有附加拉应力产生。随着轧制压下量的增大，钛带材边部的附加拉应力也变大，此时钛带材内应力急剧增大，在应力集中的区域会有微裂纹产生。此外，轧制过程中存在的剪切应力同样会引起边部裂纹，但是此类型裂纹一般与轧制方向呈 45° 角，与本文描述的裂纹有所差异。另一方面，由于钛带材中夹杂物的存在，在轧制变形时夹杂物中心处的应力和应变较边缘处的应力和应变大，钛带材在轧制方向先受拉应力，当拉应力逐渐减小时逐渐变为压应力，轧制方向的偏应力大于横向方向的偏应力，形成垂直于轧制方向的微裂纹。将切割好的样品进行断面 SEM 分析，发现其存在细小裂纹，距离表面 $10\sim 30\ \mu\text{m}$ 范围内分布，处于浅表层，如图 5 所示，A 和 A' 为 SEM 形貌图中裂纹 1 和裂纹 2 所对应的试样表面位置。分析主要原因为：在轧制过程中，随着厚度不断减薄，内部的夹杂物更接近表层，使得应力集中、流变受阻，导致浅表层产生小裂纹，这也再次印证了钛带材裂纹的产生为夹杂物所致。

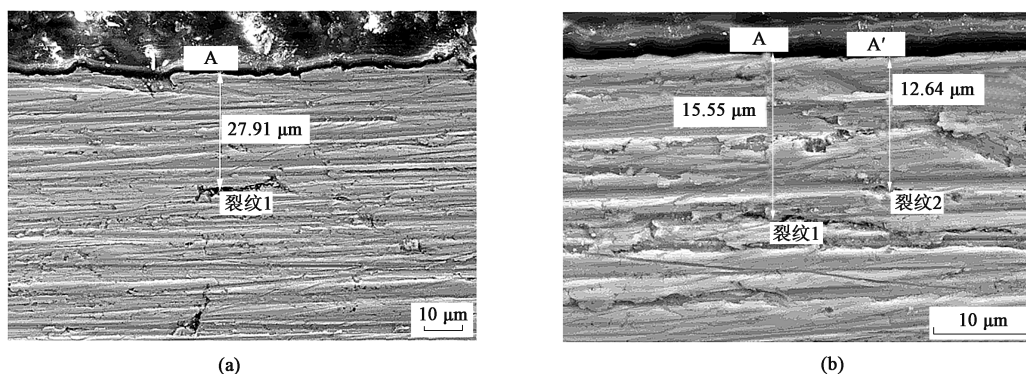


图5 缺陷处断面 SEM 结果

(a) 缺陷处断面裂纹 1 (b) 缺陷处断面裂纹 2

Fig. 5 SEM results of cross-section for defects

(a) Cross-section crack 1 at defect (b) Cross-section crack 2 at defect

2.5 组织分布

由图 6a 可知，试样已完全再结晶，金相组织完整，并表现出轻微的混晶现象，其中， RD 为钛带材轧制方向， ND 为钛带材与轧辊接触面的法线方向。从图 6b 可知，钛带材的晶粒取向随机分布。对试验样品进行关键取向分析（图 6c）可得， $\langle 0001 \rangle // ND$ 和 $\langle 10-12 \rangle // ND$ 取向的占比分别达到 33.7% 和 21.3%。

钛带材轧制时滑移系主要有两类：(1) 沿着 $\langle 11-20 \rangle$ 方向滑移，称为 a 系滑移，其滑移面为 $\{0001\}$ 和 $\{10-10\}$ ；(2) 沿着 $\langle 11-23 \rangle$ 方向滑移，

称为 a+c 滑移，此滑移面为 $\{10-11\}$ 和 $\{11-22\}$ 。两种滑移系均未能单独满足所需的变形条件，故纯钛发生塑性变形时存在孪生机制。钛带材在张力条件下滑移转动后为 $[11-20]$ ，而孪晶使取向更接近 $[0001]$ ，故形变织构是通过 (0001) 上的滑移动作和 $(10-12)$ 的孪晶动作而形成，表明退火后钛带材组织结构并无异常。晶粒再结晶正常，取向分布相对均匀，裂纹与退火工艺无明显对应关系。

2.6 金相及硬度分析

将缺陷样品进行标记，区分缺陷部位及非缺陷部位，对样品进行抛光腐蚀，观察金相组织，如

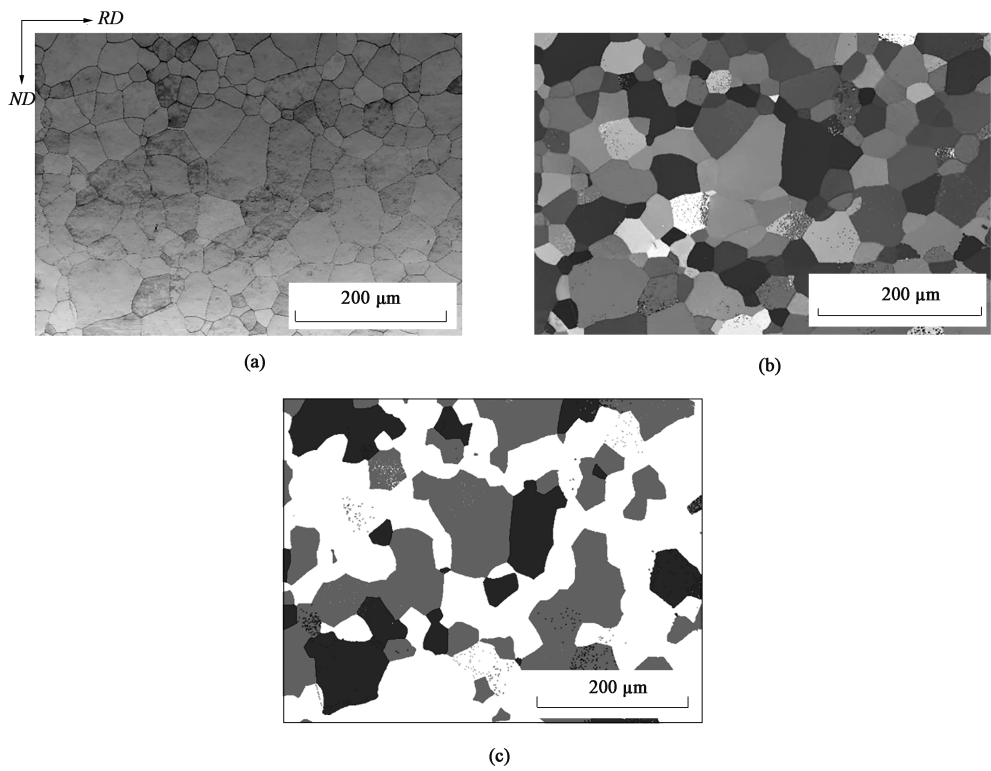


图 6 金相组织分析结果
(a) 晶粒分布 (b) 晶粒取向分布 (c) 关键取向分析

Fig. 6 Analysis results of metallographic structure
(a) Grain distribution (b) Grain orientation distribution (c) Key orientation analysis

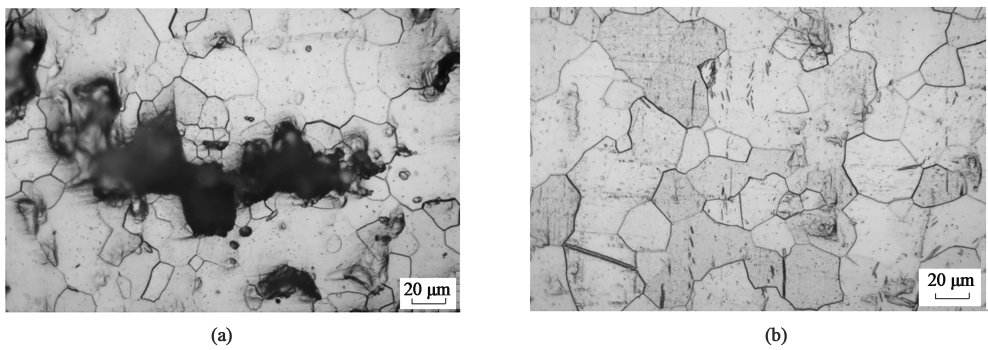


图 7 缺陷部位 (a) 与非缺陷部位 (b) 的金相组织
Fig. 7 Metallographic structures defect position (a) and non-defect position (b)

图 7 所示。非缺陷区域的金相组织与缺陷附近组织无明显差异，均为等轴组织 α 相^[20]，缺陷附近的组织无明显氧化层出现，晶粒无明显畸变和粗大现象。

分别对缺陷部位附近无裂口处及正常部位进行显微硬度测试，测试条件为 HV1，测试结果如表 2 所示，缺陷部位的显微硬度平均值为 135.5 HV，非缺陷部位的显微硬度平均值为 105.5 HV，缺陷部位的显微硬度值略高于正常部位，平均值相差 30 HV。

表 2 不同部位的微观硬度 (HV)					
Table 2 Micro-hardnesses of different positions (HV)					
部位	硬度 1	硬度 2	硬度 3	硬度 4	平均值
非缺陷部位	108	105	106	103	105.5
缺陷部位	138	127	159	118	135.5

硬度的差异与该部位内部的夹杂物、缺陷、成分偏析等因素相关^[21]。影响钛及钛合金硬度的元素主要有 O、Fe、N、C 等，经分析缺陷位置附近主要有 O、Fe、C 这 3 种元素，因为 O 和 C 元素为 α 相

稳定元素中的间隙元素,通常以点缺陷的形式出现,会使周围的原子靠拢或被撑开,导致晶格发生畸变,使其硬度增加,但金相组织未发现明显的畸变现象。Fe元素为 β 相稳定元素中的置换元素,对纯钛组织结构的影响非常小,很难从金相中观察到。当纯钛中Fe元素增加,其与Ti元素的原子半径存在差异,导致晶格畸变能变大,在轧制过程中晶内位错的滑移阻力变大,使硬度变大。当C元素的含量增多时,会与Ti形成硬质TiC颗粒,导致缺陷位置的硬度值偏高。

3 结论

(1) 缺陷内部主要存在3种形态分布的物相,分别为Fe-Ti-O、Mg-Al-Si-O-Ti和TiC颗粒。Fe-Ti-O物相来自海绵钛生产中的钛铁矿成分以及在生产过程中带入,碳化物及Si-Al-Mg-Ti-O复合夹杂物来自海绵钛生产以及钛带材生产过程中由粘附的尘土、污染物以及机械夹杂物带入,上述杂质元素在钛带生产过程中形成不同的物相夹杂物。

(2) 缺陷部位的金相组织与非缺陷部位一致,无氧化层以及明显粗大的畸变现象,缺陷部位的显微硬度平均值为135.5 HV,非缺陷部位的显微硬度平均值为105.5 HV,缺陷部位的显微硬度较正常位置高30 HV。

(3) 裂纹产生的主要原因为内部夹杂物,其会使缺陷部位及附近的应力集中,冷轧机轧制过程中随压下量的不断增加,缺陷部位的流变受阻,与基体轧向变形不协调,导致宽度方向产生裂纹。

参考文献:

- [1] Dong G L, Sangho K, Sunghak L, et al. Effects of microstructural morphology on quasi-static and dynamic deformation behavior of Ti-6Al-4V alloy [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2001, 32 (2): 315-324.
- [2] 韩言, 赵飞, 万明攀, 等. TC17钛合金热流变行为及组织演变机制研究 [J]. 稀有金属, 2020, 44 (3): 234-241.
Han Y, Zhao F, Wan M P, et al. Thermal flow behaviors and microstructure evolution of TC17 alloy [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2020, 44 (3): 234-241.
- [3] 许爱军, 万海锋, 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, 6 (12): 145-156.
Xu A J, Wan H F, Liang C Z, et al. Application status and development trend of cryogenic titanium alloy [J]. Journal of Net-shape Forming Engineering, 2020, 6 (12): 145-156.
- [4] 陈国琳, 吴鹏炜, 冷文军, 等. 钛合金的发展现状及应用前

景 [J]. 舰船科学技术, 2009, 31 (12): 110-113.

- Chen G L, Wu P W, Leng W J, et al. The development status and application prospects of titanium alloys [J]. Ship Science and Technology, 2009, 31 (12): 110-113.
- [5] 陈玉良, 刘建良, 黄子良, 等. 国内钛带卷生产现状及发展前景 [J]. 钛工业进展, 2010, 27 (5): 6-9.
Chen Y L, Liu J L, Huang Z L, et al. The current situation and development prospects of domestic titanium strip and coil production [J]. Progress in Titanium Industry, 2010, 27 (5): 6-9.
- [6] 孙少云, 陈亚鹏, 金辉. 钛及钛合金板带材的应用现状 [J]. 有色金属文摘, 2015, 30 (3): 132-133.
Sun S Y, Chen Y P, Jin H. The application status of titanium and titanium alloy plates and strips [J]. Nonferrous Metals Abstracts, 2015, 30 (3): 132-133.
- [7] Hubert C, Dubar L, Dubar M, et al. Finite element simulation of the edge-trimming/cold rolling sequence: Analysis of edge cracking [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2012, 212 (5): 1049-1060.
- [8] Lin D, Wang L, Meng F Q, et al. Effects of second phases on fracture behavior of Mg-10Gd-3Y-0.6Zr alloy [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20: 421-425.
- [9] Kwon H C, Lee H W, Kim H Y, et al. Surface wrinkle defect of carbon steel in the hot bar rolling process [J]. Journal of Mechanical Working Technology, 2008, 209 (9): 4476-4483.
- [10] 王瑞琴, 黄先明, 吴晓东, 等. 冷轧钛板缺陷分析与讨论 [J]. 热加工工艺, 2014, 43 (13): 147-152.
Wang R Q, Huang X M, Wu X D, et al. Analysis and discussion on defects of cold rolled titanium plate [J]. Hot Working Technology, 2014, 43 (13): 147-152.
- [11] 何龙, 张海龙, 张延生. 对钛及钛合金板材表面“酸斑”的探讨 [J]. 钛工业进展, 2005, 22 (5): 42-43.
He L, Zhang H L, Zhang Y S. Discussion on “acid spots” on the surface of titanium and titanium alloy sheets [J]. Titanium Industry Progress, 2005, 22 (5): 42-43.
- [12] 杨柳. TA1纯钛冷轧薄板冲压过程开裂原因分析 [J]. 塑性工程学报, 2018, 25 (2): 73-78.
Yang L. Analysis on the causes of stamping cracking of TA1 pure titanium cold rolled sheet [J]. Journal of Plasticity Engineering, 2018, 25 (2): 73-78.
- [13] 付文杰, 高维娜, 蔡丹娜. 轧制工艺对钛板质量的影响 [J]. 热加工工艺, 2015, 44 (19): 137-139.
Fu W J, Gao W N, Cai D N. The effect of rolling process on the quality of titanium plate [J]. Hot Working Technology, 2015, 44 (19): 137-139.
- [14] 李辉, 谢文龙, 王云, 等. TA5-A钛合金板材“表面花纹”分析与研究 [J]. 热加工工艺, 2014, 43 (2): 212-214.
Li H, Xie W L, Wang Y, et al. Analysis and research on “surface pattern” of TA5-A titanium alloy sheet [J]. Hot Working Technology, 2014, 43 (2): 212-214.

(下转第198页)