

钛焊管表面黑斑成因分析及控制

张望成, 李海明, 唐 爽, 曾宪山

(湖南湘投金天新材料有限公司, 湖南 益阳 413000)

摘要: 在钛焊管的生产过程中, 部分钛焊管表面出现了形状不规则的黑斑, 不仅降低了成材率, 而且增加了生产成本。为找出黑斑形成原因, 采用扫描电镜及能谱仪、拉曼光谱仪、金相显微镜对黑斑区域进行了表征和分析。结果表明: 黑斑区域碳含量较高, 且拉曼图谱有锐利的 D 峰和 G 峰, 为表面附着的碳化物。结合生产过程认为, 黑斑是由于生产线运动部件处的润滑脂混入乳化液后, 被乳化液带到钛焊管表面, 在高温退火时碳化形成的。通过控制运动部件的润滑脂用量、增加清理溢出润滑脂的频率、给乳化液设置过滤装置和增大清洗水的压力等措施, 有效解决了钛焊管表面的黑斑问题。

关键词: 钛焊管; 黑斑; 碳化物; 润滑脂

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1009-9964(2020)05-027-04

Analysis and Control of Black Spots on the Surface of Titanium Welded Tube

Zhang Wangcheng, Li Haiming, Tang Shuang, Zeng Xianshan

(Hunan Xiangtou Goldsky New Materials Co., Ltd., Yiyang 413000, China)

Abstract: In the manufacturing process of titanium welded tube, irregular black spots appeared on the surface of some titanium welded tube, which not only reduced the yield, but also increased the production cost. In order to find out the cause of black spot formation, the black spot area was characterized and analyzed by SEM, EDS, Raman spectrometer and metallographic microscope. The results show that the carbon content in the black spot is high, and there are sharp D & G peaks in the Raman spectrum, which are carbides attached to the surface. Combined with the manufacturing process, it is considered that the black spot is caused by the grease mixed with the emulsion at the moving parts of the production line, which is carried to the surface of the titanium welded tube by the emulsion and carbonized during high temperature annealing. By controlling the amount of grease used in the moving parts, increasing the frequency of cleaning the spilled grease, setting up a filtering device for emulsion and increasing the pressure of cleaning water, the black spot problem on the surface of titanium welded tube is effectively solved.

Key words: titanium welded tube; black spots; carbide; grease

钛管分为钛焊管与钛无缝管, 钛焊管力学性能与钛无缝管基本一致, 但壁厚均匀, 同心度好, 光洁度高, 且成本及环保优势明显^[1]。近年来, 随着我国钛产业的高速发展以及焊接工艺的日益成熟, 钛焊管被大量应用于各类热交换器中, 在保证热交换效率的同时, 进一步提高了热交换器的使用寿命, 降低了设备维护成本, 产生了良好的经济效益^[2]。

高钝钛金属表面极易生成一层牢固附着的致密

保护膜, 因而具有优异的耐蚀性。去掉氧化膜的钛表面只要暴露在空气或水溶液中, 就会立即形成新的氧化膜^[3]。因此对钛焊管表面进行修整, 并不会影响其耐腐蚀性能。

在钛焊管的生产过程中, 部分钛焊管表面出现了形状不规则的黑斑, 且黑斑主要出现于焊缝边缘。根据 ASTM B338—17 标准^[4], 可对钛焊管表面进行修整。但修整量无法控制, 易造成壁厚过薄而报废, 同时会增加生产成本。为此, 对钛焊管表面的黑斑形成原因进行分析, 并根据分析结果制定改善措施, 以解决钛焊管表面的黑斑问题。

1 实验

1.1 实验材料

实验材料为 Gr. 2 钛焊管, 规格为 $\phi 26 \text{ mm} \times 0.711 \text{ mm}$, 化学成分如表 1 所示。钛焊管表面有黑斑, 典型形貌如图 1 所示。

表 1 Gr. 2 钛焊管杂质元素含量 (w%)

Table 1 Impurities content of Gr. 2 titanium welded tube

C	O	N	H	Fe	Other elements	
					Max. each	Max. total
0.010	0.100	0.010	0.001	0.040	≤ 0.1	≤ 0.4



图 1 钛焊管表面典型黑斑形貌

Fig. 1 Typical black spots on the surface of titanium welded tube

钛焊管的生产工艺流程为: 带材→清洗→剪切端焊→清洗→冷弯成形→焊接→一次定径→在线退火→二次定径/矫直→涡流探伤→激光测径→定尺切断→超声波探伤→精切→端头去毛刺→水下气密试验→表面风干→表面检查。

1.2 方法及设备

随机选取钛焊管并切取 3 支带黑斑的典型试样, 分别编号为 1[#]、2[#]、3[#], 如图 2 所示。使用 Zeiss Merlin Compact 场发射扫描电子显微镜 (SEM) 对黑斑和非黑斑区域形貌进行观察, 并用 Oxford AZtec X-

Max 50 能谱仪进行成分分析。使用 Renishaw Invia 激光共聚焦拉曼光谱仪进行拉曼光谱分析。采用 XJA-6A 金相显微镜对样品黑斑区域 (经过打磨抛光处理) 和非黑斑区域进行金相组织观察。

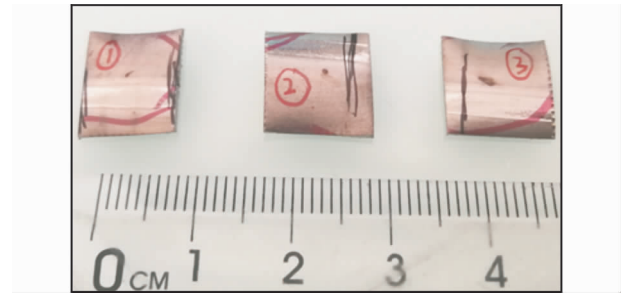


图 2 黑斑试样照片

Fig. 2 Photos of test specimens

2 结果与分析

2.1 黑斑区域形貌及成分分析

2.1.1 SEM 分析

图 3 和图 4 分别为 3 支试样黑斑区域和非黑斑区域 SEM 照片。由图 3 和图 4 可知, 3 支试样黑斑区域形貌都主要为微纳尺度层片状, 而非黑斑区域形貌均呈冷轧钛带经冷弯后的加工形貌。

对 3 支试样的黑斑区域和非黑斑区域分别进行能谱分析, 其结果分别如表 2 和表 3 所示。由表 2 可知, 3 支试样黑斑区域都含有较多的 C、Ti 元素, 一定量的 O 元素和少量 Cu、Al、Si、K、Ca 等元素。由表 3 可知, 3 支试样非黑斑区域的成分都主要为 Ti 元素, 一定量的 C、O 元素和少量其他元素。对比表 2 和表 3 可知, 黑斑和非黑斑区域的成分差异主要为 C 元素的含量, 黑斑区域 C 元素含量明显高于非黑斑区域, 且其他元素种类较多。黑斑处元素种类多于非黑斑区域应是外来物质在钛焊管表面残留所致。

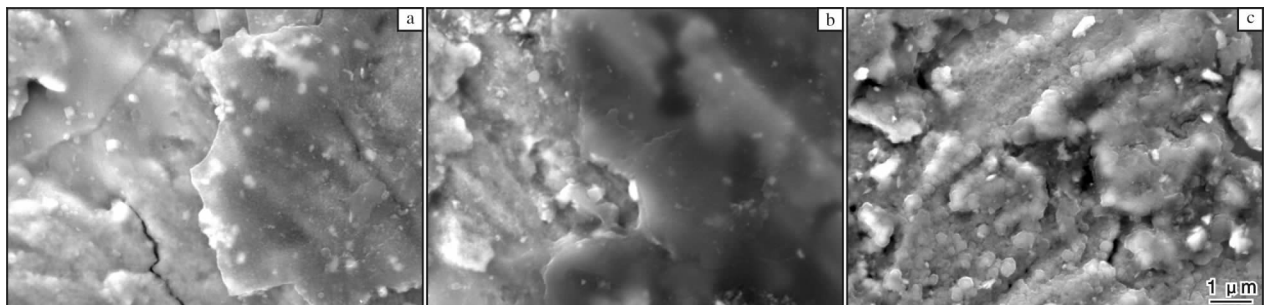


图 3 黑斑区域 SEM 照片

Fig. 3 SEM morphologies of black spot areas: (a) 1[#] specime; (b) 2[#] specime; (c) 3[#] specime

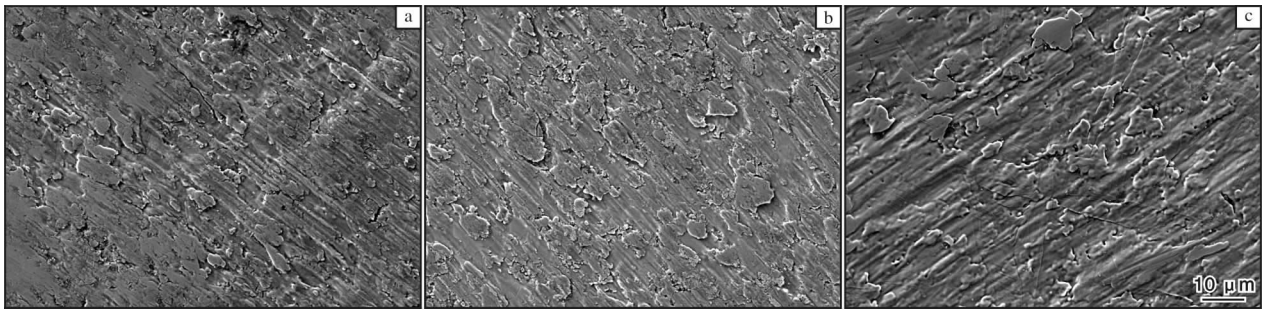


图 4 非黑斑区域 SEM 照片

Fig. 4 SEM morphologies of non-black spot areas: (a)1[#] specime; (b)2[#] specime; (c)3[#] specime

表 2 黑斑区域能谱分析结果 (w/%)

Table 2 EDS analysis results of black areas

Specimens	C	O	Na	Al	Si	K	Ca	Ti	Cu
1 [#]	34.64	8.36	0.09	0.66	0.15	0.09	0.32	55.47	0.22
2 [#]	53.93	6.48	-	0.11	0.11	0.06	0.36	38.61	0.36
3 [#]	26.79	11.62	0.53	0.63	0.34	0.18	0.86	58.6	0.45

表 3 非黑斑区域能谱分析结果 (w/%)

Table 3 EDS analysis results of non-black areas

Specimens	C	O	Al	Si	Ti	Cu
1 [#]	5.30	7.21	0.33	0.05	86.59	0.52
2 [#]	5.18	7.14	0.31	0.07	87.06	0.24
3 [#]	2.16	5.93	0.07	0.05	91.42	0.37

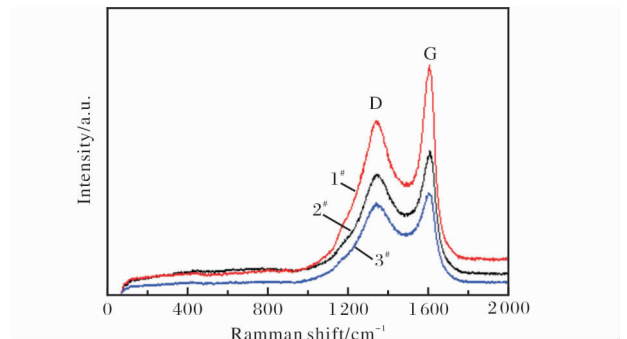


图 5 黑斑区域拉曼谱图

Fig. 5 Raman spectra of black spot areas

2.1.2 拉曼光谱分析

图 5 为试样黑斑区域的拉曼谱图。从图 5 可以看出, 3 支试样的拉曼谱都有着锐利的 D 峰和 G 峰, 且峰的高度与能谱检测的 C 元素含量存在对应关系。图中 D 峰和 G 峰的形态及无其他杂峰可以说明, 该黑斑为石墨化的碳材料^[5]。

2.1.3 金相组织分析

图 6 为试样黑斑区域经 2000[#]金相砂纸 5 次轻微

打磨及腐蚀后的金相照片。从图 6 可以看出, 3 支试样的显微组织基本一致, 呈现出典型的冷轧钛带经冷弯加工后的显微组织, 证实黑斑处的金相组织并未因黑斑的存在而发生改变。

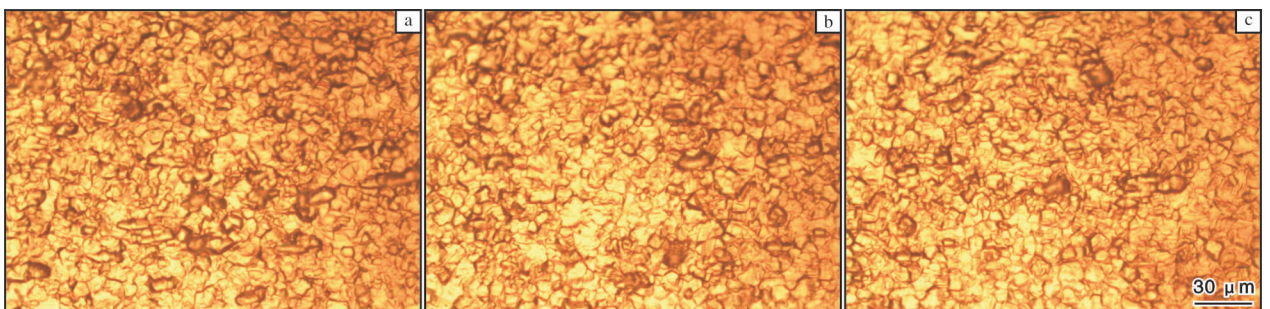


图 6 黑斑区域经打磨后的金相照片

Fig. 6 OM micrographs of black spot areas after polishing: (a)1[#] specime; (b)2[#] specime; (c)3[#] specime

2.2 黑斑成因分析及控制

2.2.1 黑斑产生原因分析

综合以上实验分析和生产过程的跟踪分析,认为黑斑的形成原因是:生产线轴承等运动部件处的润滑脂跟随乳化液循环残留在钛焊管朝上的焊缝位置处,经过轧辊挤压后紧密结合在钛焊管表面,清洗过程中未能清洗掉,在后续退火过程中发生化学反应形成黑斑。

2.2.2 黑斑产生的控制

根据上述分析,黑斑产生主要与运动部件润滑油、乳化液循环和清洗能力有关。因此,要消除黑斑,主要考虑避免润滑脂混入乳化液中及增强对钛焊管表面的清洗能力。

使用润滑脂的目的是为了减小轴承等运动部件的摩擦力,延长设备的使用寿命。在轴承部件运动过程中润滑脂会从部件间隙处溢出混入乳化液中。为避免润滑脂溢出,通过多次实践尝试,采用专用量杯在运动部件上涂抹薄薄一层润滑脂,这样既能有效起到润滑作用,又能减少部件运动过程中油脂溢出。同时,每个班次巡查4次油脂溢出情况,及时清理溢出的润滑脂。

乳化液在钛焊管生产过程中的作用是润滑和冷却,其中主要作用是润滑,若润滑性能不好则会使钛焊管表面出现划伤等缺陷,影响表面质量。为避免乳化液带入运动部件处溢出的润滑脂,随后残留在钛焊管表面,在乳化液循环入口处增设一道过滤装置,用282 μm(50目)过滤网过滤润滑脂,并定时清理过滤网。

为保证清洗效果,将清洗水的压力增大0.1 MPa,在钛焊管进入退火炉之前将其表面的润滑脂

清洗干净。

2.2.3 控制效果

采取上述改进措施后,跟踪统计了3个月的钛焊管生产情况,钛焊管表面未再发现黑斑,彻底解决了钛焊管表面的黑斑问题。

3 结 论

(1) 钛焊管表面的黑斑是由于生产线运动部件溢出的润滑脂混入乳化液后,被乳化液带到钛焊管表面,同时被轧辊碾压结合在钛焊管表面未能被清洗去除,在高温退火时碳化形成的。

(2) 通过控制轴承等运动部件的润滑脂用量、增加清理溢出润滑脂的频率、给乳化液设置过滤装置和增大清洗水的压力等措施,使得钛焊管表面不再出现黑斑,彻底解决了钛焊管表面的黑斑问题。

参考文献

- [1] 谢祎, 罗求能, 吴芝华, 等. 国内钛焊管的发展及其在石化行业的应用[J]. 焊管, 2016, 39(3): 12-15.
- [2] 谢祎, 罗求能, 吴芝华. 大口径超薄壁钛焊管的研制[J]. 钛工业进展, 2016, 33(2): 25-28.
- [3] 黄建中, 左禹. 材料的耐蚀性和腐蚀数据[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 321.
- [4] American Society of Testing Materials. Standard Specification for Seamless and Welded Titanium and Titanium Alloy Tubes for Condensers and Heat Exchangers: ASTM B338—17[S]. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2017.
- [5] Schuepfer D B, Badaczewski F, Guerra-Castro J M, et al. Assessing the structural properties of graphitic and non-graphitic carbons by Raman spectroscopy[J]. Carbon, 2019, 161: 359-372.