

Ti、Nb微合金化Q345B钢板夹杂物和析出物分析

封常福^{1, 2}, 关小军¹

(1山东大学 材料科学与工程学院, 山东 济南250061; 2山东省冶金工业总公司, 山东 济南250014)

摘要: 用电子探针和透射电镜对厚规格Ti、Nb微合金化Q345B钢板中夹杂物和析出物进行了观察分析, 结果表明, Q345B钢板中的夹杂物主要是锰、钙的氧化物和硫化物以及它们的复合夹杂物, 氧化物大多呈球状或椭球状, 硫化物多数呈长条状; 析出物主要是铌和钛及其化合物, 钛主要以TiN的形式存在, 呈方形或矩形; 铌主要以尺寸较大的碳氮化物存在, 以椭圆形为主, 析出在奥氏体晶内、晶界上。

关键词: Q345B; 厚钢板; 钛; 铌; 微合金化; 夹杂物; 析出物

中图分类号: TG115.21+3 文献标识码: A 文章编号: 1004-4620(2007)01-0043-02

Analysis of the Inclusion and Precipitate of Ti and Nb Microalloy Q345B PlateFENG Chang-fu^{1,2}, GUAN Xiao-jun¹

(1 School of Materials Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China;

2 Shandong Metallurgical Industry General Company, Jinan250014, China)

Abstract: The inclusion and precipitate of Ti and Nb microalloy Q345B heavy plate are observed and analyzed by electron probe and transmission electron microscope (TEM). The results show that the inclusions are mainly the oxide of manganese and calcium, sulfide and their complex inclusion; the oxides are mostly spherical or inclusions and the sulfide is strip inclusion; the precipitates are mainly niobium, titanium and their compound; the titanium exist with the form of square or rectangle TiN; the niobium exist by larger size and ellipsoidal carbon-nitride, separating out in the austenite and the grain boundary.

Keywords: Q345B; heavy plate; titanium; niobium; microally; inclusion; precipitate

1 前言

厚规格Ti、Nb微合金化Q345B钢板在机械、高层建筑、地下和海洋设施、大跨度重载桥梁、铁路、长距离油气输送管线等方面有广泛应用。钢中的夹杂物和析出物影响钢的质量和性能, 为探讨其影响规律, 通过电子探针和透射电镜, 辨别Ti-Nb微合金化Q345B厚钢板中夹杂物及析出物的类型, 为进一步提高钢板性能提供理论和试验依据。

2 试验方法

试验材料为厚度50mm、Ti、Nb微合金化Q345B钢板。样品取自材料的中央部位, 用线切割切割成尺寸为10cm×10cm×10cm的方块样品。材料的化学成分见表1。

表1 Ti、Nb微合金化Q345B钢板化学成分 %

| C | Si | Mn | P | S | Nb | Ti |
|------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| 0.13 | 0.31 | 1.42 | 0.015 | 0.019 | 0.018 | 0.017 |

用JXA-8800R电子探针观察试样夹杂物的分布概况, 并选取6个位置的夹杂物进行具体分析, 包括夹杂物

的形状、成分及类型。用H-800型透射电镜观察析出物形态及分布，并根据两种钢样的成分判断析出物的类型。首先制备复型样品：抛光；利用3%的硝酸酒精溶液腐蚀40s（在制备萃取复型的过程中，样品电解腐蚀的深浅对萃取析出物及以后对析出物的分析结果有很大的影响，因此必须严格控制时间），并用酒精及蒸馏水清洗；在喷碳仪中喷一层200nm厚的碳膜；将碳膜划成2mm×2mm的网格后，用10%的硝酸甲醇剥离；将剥离下来的含析出物的碳膜放在蒸馏水中漂洗，用铜网捞取，晾干后放到透射电镜内观察。由于萃取用的碳复型薄膜太薄，在电子束作用下容易颤动而无法聚焦，因此照相后用于分析的析出物在10 nm以上，更细小的析出物不在此次统计分析之列。

3 试验结果和分析

3.1 夹杂物的电子探针分析

电子探针观察到的钢板中夹杂物的分布、形态及类型见图1~7。

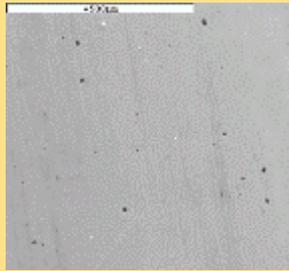


图1 夹杂物分布

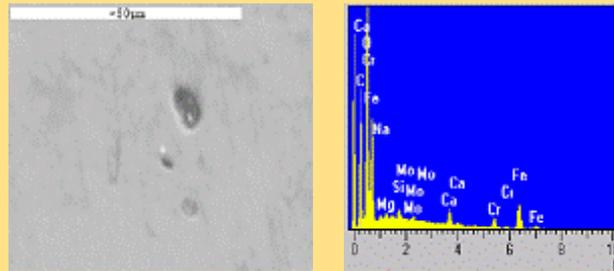


图2 球状CaO · SiO₂复合夹杂物

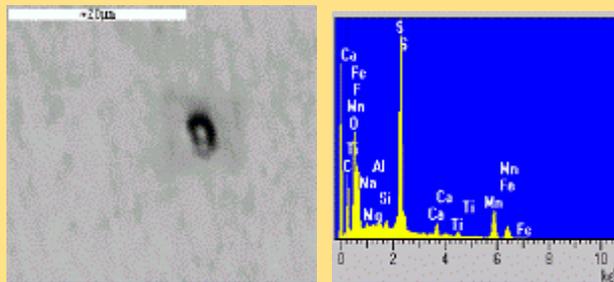


图3 MnS夹杂物

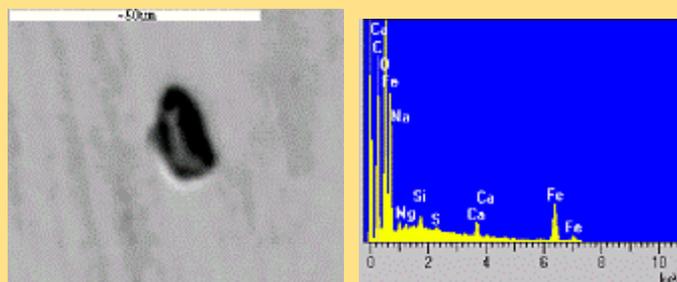


图4 椭球状钙硅酸盐和MgO的复合夹杂物

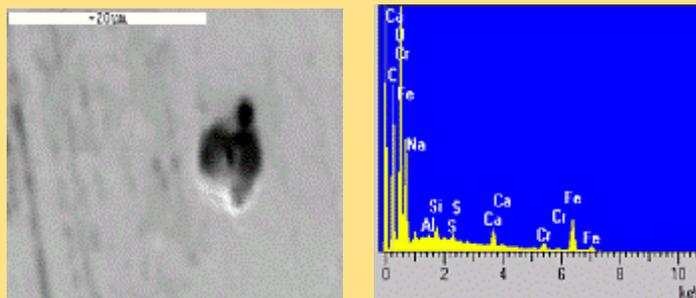


图5 球状钙硅酸盐和Al₂O₃的复合夹杂物

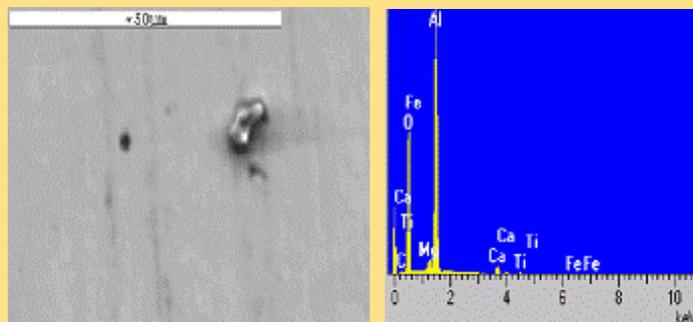


图6 Al₂O₃夹杂物

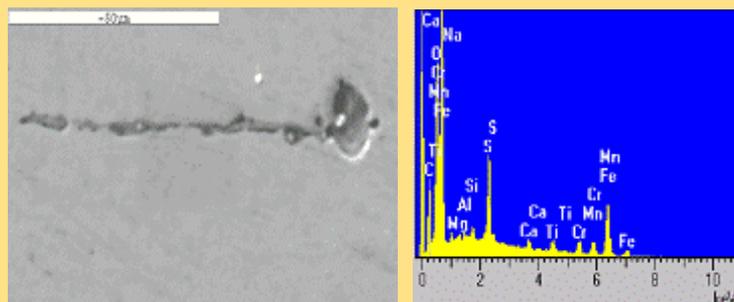


图7 硫化物和氧化物的复合夹杂物

图2显示该夹杂物为球状，由成分图可判断该夹杂物为CaO·SiO₂复合夹杂物且含有少量Mg和Mo元素。在钢的基体变形时，球状钙硅酸盐夹杂物是沿钢变形方向而来的，类似于钙硅盐的变形方式。由图3成分图可知该夹杂物为硫化物。因为材料经过了轧制，所以一般情况下其硫化物夹杂的形状应该是长条状或片状，因此其形貌应是该夹杂物的截面图。由图4可判断该夹杂物是钙硅酸盐和MgO的复合夹杂物且含有少量硫化物。某些含MgO和CaO高的夹杂物可以直接成为夹杂物或与渣反应成为夹杂物。而其中MgO最有可能的来源是耐火材料。图5显示该夹杂物是钙硅酸盐和Al₂O₃的复合夹杂物且含有少量硫化物。在钢的夹杂物中，最常见的晶体是钙长石（CaO-Al₂O₃-2SiO₂）。当冷却条件对结晶有利的时候，钙长石有可能作为某些钢渣和耐火材料之间反应的产物而出现。图6显示的夹杂物的形状和成分，可判断该夹杂物是Al₂O₃且含少量Ca和Ti元素。铝和氧溶解在钢液中的平衡常数很小（1000℃时为10⁻¹⁴），钢液中刚玉的一般来源是用铝脱氧所致。图7中显示出清晰的长条状硫化物连接球状氧化物，成小链状分布于钢的晶界上，或者呈共晶结构膜片分布于晶界上，常称为晶界硫化物。该夹杂物是硫化物和氧化物的复合夹杂物，含有Ca、Mg、Al、Ti、Mn等多种元素。其中的硫化物复合夹杂物大都存在于用铝完全脱氧而无残铝的钢中，以及用锆和钛强烈脱氧的钢中。这类夹杂物对钢的机械性能会产生有害影响。

3.2 析出物的透射电镜观察

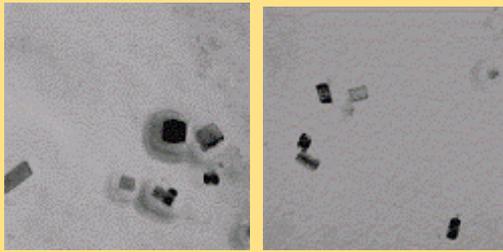


图8 方形或矩形的TiN析出物 40000×

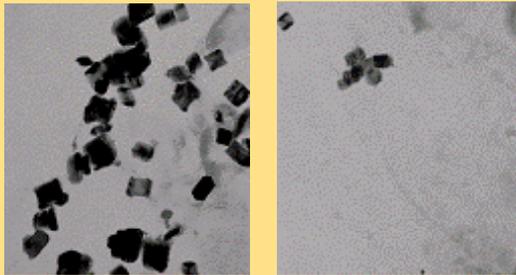


图9 钛的碳氮化物和硫化物 40000×

钢板中的析出物主要为钛的碳氮化物和硫化物。图8所示析出物形貌较复杂，形状不规则，分布较广泛。其中的方形和矩形析出物是TiN。尺寸较大的二相粒子为Nb的碳氮化物，大小为70~80nm，以椭圆为主，也有圆片形及有棱多边形。析出的部位主要在奥氏体晶内、晶界上。尺寸较小的不规则析出物为铌和钛的复合析出物，大小为30~60nm，有较好的析出强化作用。由于Nb或Ti的碳化物、氮化物及碳氮化物的晶格类型、晶格常数相差不大，都是面心立方，晶格常数在4~45nm之间，很容易相互溶解，形成铌和钛的复合碳氮化物。

图9所示析出物分布不均匀，方形的是TiN析出物，其余形状不规则的是钛的碳硫化物。TiN多为方形和矩形；TiS一般为椭圆形、圆形和不规则形状等；TiC多为圆形和椭圆形等。根据它们的析出尺寸可知，第二相粒子的析出顺序应为TiN-TiS-TiC。

4 结论

4.1 厚规格Ti、Nb微合金化Q345B钢板中夹杂物的主要类型，是锰、钙的氧化物和硫化物以及它们的复合夹杂物，还有 Al_2O_3 和硅酸盐类夹杂物。

4.2 氧化物以MnO、 SiO_2 居多，还有少量的CaO和MgO，常以硅酸盐的形式存在。氧化物大多呈球状或椭球状。硫化物大多为MnS和CaS，多数呈长条状。部分硫化物呈小链状分布于钢的晶界上，并与刚玉一起结晶，成为晶界硫化物。氧化物和硫化物的复合夹杂物形状较复杂，有球状、条状、链状以及一些不规则形状。

4.3 析出物主要是铌和钛以及它们的化合物。弥散分布的第二相粒子主要在晶界析出，平均尺寸约在几十纳米到几百纳米之间。钛主要以TiN的形式存在，还有TiS和TiC。TiN呈方形或矩形；TiS一般为椭圆形、圆形和不规则形状等；TiC多为圆形和椭圆形。根据析出尺寸可知，析出顺序应为TiN—TiS—TiC。铌主要以尺寸较大的碳氮化物形式存在，以椭圆为主，也有圆片形及有棱多边形。析出的部位主要在奥氏体晶内、晶界上。铌和钛的复合析出物尺寸较小，形状不规则。