



技术简报

关于在钢包精炼过程中添加铌铁的指导，以优化铌的收得率



CBMM产量的90%以上用于全球钢铁工业。

基于其提高强度、韧性和可焊性的独特作用，铌在许多钢种中占有一席之地。大约15%的铌铁（FeNb）最终应用在不锈钢的生产中，这是一个重要的增长领域，但目前绝大多数铌铁（FeNb）都用在生产我们所说的高强度低合金（HSLA）钢，也就是通常所称的微合金钢。

所有这些钢的成功生产要求对铌含量进行仔细的控制，并且在浇铸后铌必须始终以某特定形式存在，以便在随后的加工过程中产生所预期的冶金效果。

重要的是钢厂可以有把握地预测钢材的最终成分并依赖可掌控的大于95%的收得率。

因此，本文件的主要目的是提供关于在钢中添加铌铁的最佳技术指导，以便取得最大的铌收得率和把最终产品中铌含量的波动最小化。

铌在钢中的添加

钢包精炼与化学反应

铌通常以铌铁 (FeNb) 的形式添加到钢中(图1)。铌铁粒度的范围可以根据不同的钢种和炼钢工艺而变化, 以满足特定的客户需求[1]。



图1. 块状铌铁。

从图2所示的 Ellingham 图 [2] 中可以看出, 铌与氧的亲势低于钒钛等其他微合金元素, 也低于常规的炼钢脱氧剂铝、硅甚至锰的亲势。

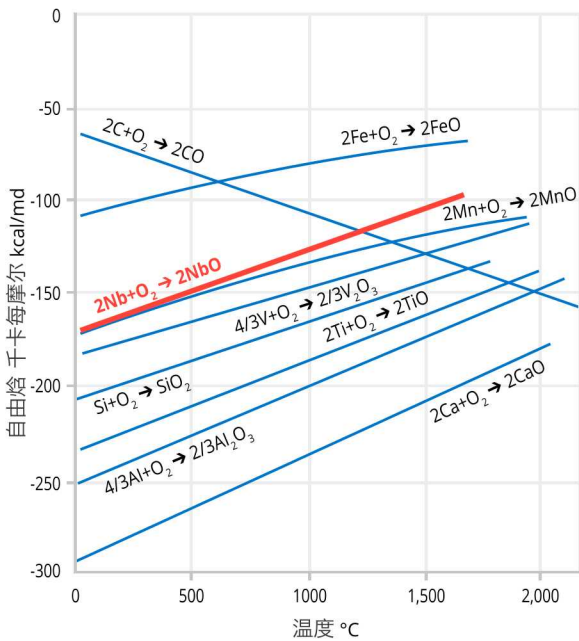


图 2. Ellingham图显示了不同氧化物的相对稳定性 [2].

然而, 铌会形成氧化物而导致其作用在后续加工过程中变得不明显。不应在氧含量高的初级冶炼中添加FeNb, 而应添加于脱过氧的钢包中。这种在钢包中通过冶金反应引入关键元素的方法是大多数炼钢车间中常见的做法, 具有实用和经济意义。它也有提高相关元素收得率的作用。

把铌的氧化损失减至最低

铌可以通过与溶解氧或钢渣的反应而发生氧化。为了使前者的反应降至最低, 应在出钢初期加入铝和硅等脱氧剂, 远早于FeNb 的添加。

如果铌与钢渣接触, 它就很容易地被氧化和从钢水中被除去。出于这个原因, 必须小心地使钢渣与FeNb之间的任何相互作用最小化。

如果钢渣的流动性过高, 就可增高 FeNb 与钢渣混合的概率。这取决于钢渣的成分、钢水温度和含氧量。这个问题可能会因为添加了FeNb后无法穿透钢水达到足够的深度而加剧。

氧气顶吹转炉 (BOF) 炼钢法出钢时钢水的氧含量高于电弧炉炼钢法的钢水。所以BOF转炉的钢渣流动性较高, 导致有更多的钢渣进入钢包。因此, BOF转炉炼钢法的钢渣和钢水混合概率能更大。无论是BOF或EAF炼钢工艺, 钢渣从初炼炉里被带入到钢包里对钢的纯净度是有害的, 所以应尽量减少钢渣被带入钢包里。

在出钢过程中, 改变钢水流动特性的其他因素也会影响到钢渣/钢水的混合, 例如损耗的出钢口。

这是一个复杂而重要的关注领域, 也是缺乏经验的操作工需要警惕的潜在隐患之一。通过杜绝不必要的氧化来最小化铌的损失是钢包添加技术成功的关键。

物理因素

正如前一节所指出的，铌氧化的潜在损失是一个重要因素，但也有一些物理因素可能会阻碍铌的最佳收得率。它们就是无法成功地将FeNb颗粒送入钢液中，以及FeNb颗粒本身的不完全溶解。

将FeNb颗粒添加到钢液中

铁铌 (FeNb) 的密度约为 8.1 g/cm^3 ，而钢水的密度为 7.1 g/cm^3 [3]。因此，如没有足够的搅拌FeNb颗粒将倾向于沉落在钢水底部。

为了减少铌的损失，FeNb颗粒被添加进了钢水里后应该完全溶解。为了促进这一点，可以在任何钢渣覆盖层中打开一个入口 [4]，以允许FeNb颗粒不受阻碍地进入到钢液中（图3）。重要的是入口应该足够大，以允许FeNb颗粒进入钢液里而不会被矿渣捕获。使用氩气或电磁搅拌器搅拌可以促进FeNb颗粒和钢水的混合。

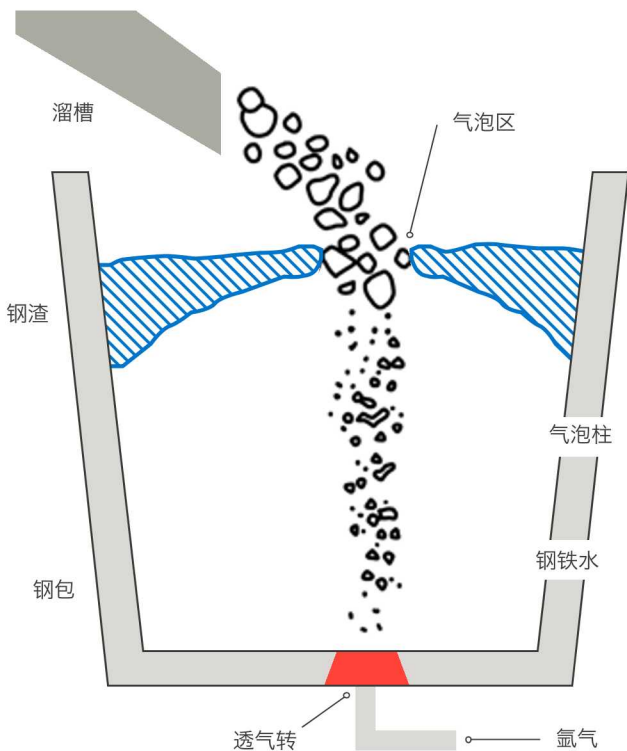


图3. 添加FeNb颗粒到钢包里的输送系统示意图 [4]。

较小的颗粒可能会被与钢包中物质的高温相关的强对流气流带走。粉尘收集系统也可能将这些细小的颗粒吸入除尘系统而阻止它们进入到钢包。如果收集灰尘的管道接近添加合金的溜槽，这情况将更加突出。通常，从5到50 毫米的粒度分布可以产生最佳收得率。当使用小于5毫米的粒度时，也可以通过使用罐装或包芯线添加以规避损失FeNb的风险。

确保将FeNb颗粒输送到钢水中的足够深度，使其与钢渣的相互作用减至最小

在钢的大生产过程中，FeNb颗粒通常通过某种形式的溜槽被添加到钢包内的钢水中。

溜槽里应该没有障碍物，其几何形状和表面的光洁度必须保证FeNb颗粒能以足够的速度进入钢水，以达到低于表面的一个深度，从而在FeNb颗粒有足够的溶解时间之前把与炉渣的相互作用降至最低。

最大限度地溶解FeNb颗粒

铌的熔点是 2477°C ，远高于铁的熔点 1538°C 。加入铁会显著地降低合金的熔点，在达到大约15 wt%的铌时[5]，如图4所示，熔点达到最低的温度 1370°C 。表1给出了标准铌铁 (CBMM的111规格) 的化学成分。铌不低于63.5wt%，在 1500°C 温度左右有一个共晶反应区，CBMM也可以提供其他规格以满足客户的个性化需求。

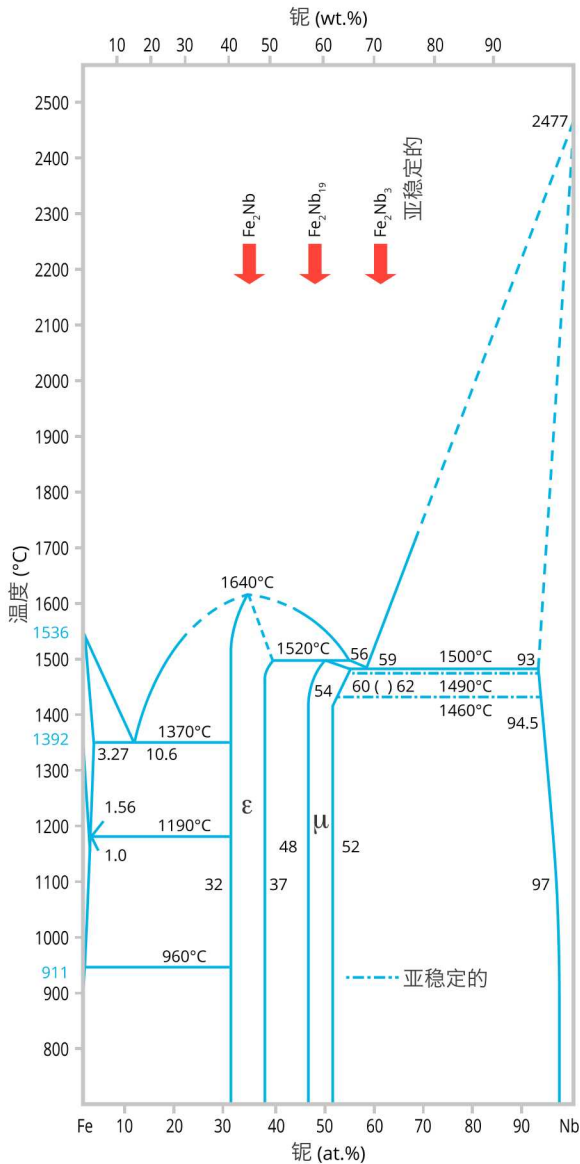


图4. FeNb的相图。改编自Zelaya Bejarano [5]。

铌铁标准的化学成分规格 (wt.%)							
Nb	Si	Al	P	C	S	Ta	Fe
63,5	3,0	2,0	0,22	0,20	0,04	0,20	余量
最小值	最大值	最大值	最大值	最大值	最大值	最大值	

表1. 标准铌铁化学成分 (CBMM 6.0版的111规格)。

图5示出了使用扫描电子显微镜 (SEM) 和能量色散光谱显示的FeNb微观结构。它包括两个主要区域: 金属间化合物 $Fe_{21}Nb_{19}$ (μ)的原始板条和共晶区。共晶区是由三个相形成: (e1) $Fe_{21}Nb_{19}$, (e2) 铌微粒和 (e3) Fe_2Nb_3 。主要相的化学组成如表2所示。

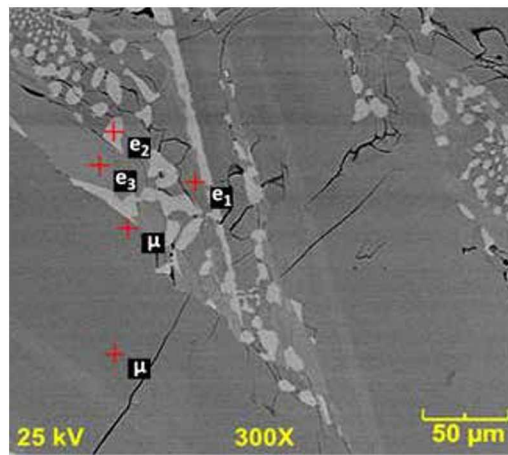
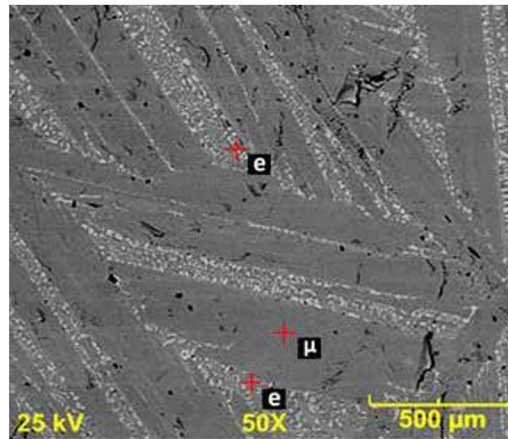


图5. 铌铁铌的典型显微结构扫描电镜 (SEM) 图像[6]。

区域	相	原子 %					
		Al	Si	Ti	Mn	Fe	Nb
针状 (μ)	$Fe_{21}Nb_{19}$ (原始)	2,2 $\pm 0,3$	3,2 $\pm 0,6$	0,9 $\pm 0,1$	0,8 $\pm 0,1$	43,5 ± 8	49,4 $\pm 0,6$
	$Fe_{21}Nb_{19}$ (共晶)	2,0 $\pm 0,3$	1,2 $\pm 0,7$	1,5 $\pm 0,3$	0,8 $\pm 0,1$	43,8 $\pm 1,0$	50,5 $\pm 0,5$
共晶 (e)	Niobium (共晶)	0,8 $\pm 0,2$	0,0 $\pm 0,0$	1,5 $\pm 0,3$	0,3 $\pm 0,1$	6,2 $\pm 0,6$	91,3 $\pm 0,6$
	Fe_2Nb_3 (共晶)	1,6 $\pm 0,3$	1,0 $\pm 0,3$	1,9 $\pm 0,4$	0,7 $\pm 0,1$	36,5 $\pm 0,5$	58,3 $\pm 0,4$

表2. 标准铌铁铌中主要相的化学成分组成[6]

原始板条的熔化发生于1575 °C 到1530 °C , 而共晶熔化是从1510 °C 到1500 °C [6] 。



FeNb颗粒的溶解包括如下模型所示的三个不同阶段(图6) [5, 6]。

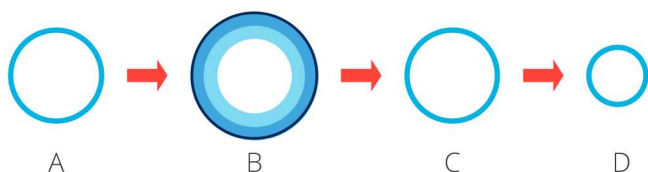


图6. 标准铌铁颗粒在液体中的溶解模型。

第一阶段 (A→B)：室温下的颗粒被添加到大约为1600 °C 左右炼钢温度的钢液中后，颗粒很快被加热并开始使钢液局部降温，在颗粒周围形成凝固的钢壳 (B)；

第二阶段 (B→C)：当钢壳温度与钢液液相线温度相等时，钢壳达到最大厚度，并开始重新熔化。甚至在钢壳层重熔开始之前，FeNb颗粒已达到高于共晶区熔化的1500 °C 并开始与铁反应，从而在已凝固的钢壳下面形成一个反应层。当钢壳完全重熔后，部分熔化的FeNb颗粒立即与钢水直接接触；

第三阶段 (C→D)：在此阶段，溶解本身是通过FeNb颗粒的熔化和液相/固相扩散的组合机制进行的。一般炼钢温度约1600 °C 左右的，这甚至高于金属间化合物 $Fe_{21}Nb_{19}$ 原始板条的液相线温度，即

1575 °C。所以，在这个过程中即便是剩余的金属间化合物 $Fe_{21}Nb_{19}$ (μ) 的原始板条也会被熔化的。

搅拌或吹气(引入动态条件)将大大缩短溶解时间，但必须避免过度的搅拌，以免扰乱钢渣钢液界面层。

在某些特殊的情况下，FeNb也可以通过含有直径小于2毫米的微细颗粒的包芯线来添加。当这种技术与真空工艺(例如RH炉)一起使用时，接近100%的铌收得率是可能的。

FeNb颗粒的成功溶解取决于一系列因素：

1. 钢水的温度。

温度越高，颗粒溶解的速度越快

2. 允许的溶解时间。

除了钢水的温度，这也取决于FeNb的粒度

3. 钢水的搅动程度。

更快速的搅拌将会加快溶解速率，但搅拌不能过于剧烈，因为这可能会导致向钢渣流失合金成分。

在经历了低于预期的铌收得率的情况下，可以通过重复取样试验来确定在正常的工厂操作条件下FeNb颗粒完全溶解所需的时间。

炼钢中铌收得率最大化的检查表

基于上述考虑，应采取以下策略以最大限度地提高铌的收得率：

- 用粒度足够小的FeNb规格，以允许在正常的工厂操作条件下溶解，但不能因粒度过细而由于空气中的强对流气流或遭钢渣捕获造成损失。通常，从5到50毫米的粒度分布可以产生最佳收得率。当使用小于5毫米的粒度时，通过使用罐装或包芯线添加也可以规避损失FeNb的风险。
- 虽然铌与其它元素如铝、硅、钛相比没有那么强的氧化反应，但也应该在钢水完全脱氧后才加入FeNb，以防止因为氧化反应造成铌的损失。
- 应采用吹氩搅拌，以加快FeNb颗粒的溶解，防止大的FeNb颗粒沉降在钢包底部，并促进形成一小块无渣液面而避免钢渣捕获FeNb造成损失。在添加了块状标准铌铁后，推荐10~15分钟的吹氩以完全溶解FeNb颗粒。
- 应在出钢初期添加主要脱氧剂（如铝和硅），并在其后再加入FeNb。
- 在出钢的过程中，当钢包满到30- 60%时在钢包中加入FeNb。过早添加可造成氧化损失，而过晚添加可能会导致没有足够的时间来完全溶解。
- 确保加料系统能以足够的速度将FeNb颗粒送入钢包中，使其达到钢水液面以下，以尽量减少与钢渣的相互作用。
- 确保渣盖开口足够大，以便在添加过程中FeNb不会被钢渣捕获。
- 确保钢水温度、搅拌时间和搅拌程度允许FeNb颗粒在浇铸完成前全部溶解。溶解时间可以通过反复采样和测量铌含量开始保持恒定的时间来确定。

遵循这个检查表可获得超过95%的高稳定性铌收得率。然而，如果问题仍然存在，额外的建议可以从www.cbmm.com网站获得。如果需要，CBMM公司的专家可以个别访问客户以提供现场支持。

参考文献

1. <http://www.cbmm.com.br/en/pages/ferroniobium.aspx>
2. H. J. T. Ellingham, "Reducibility of Oxides and Sulfides in Metallurgical Processes," Journal of the Society of Chemical Industry, London, 63 (1944), 125-133.
3. E. Burgos Cruz, Internal CBMM report.
4. H. Kajioka, "Niobium in Steelmaking Process," in "How to Use Niobium for Improvement of Steel Properties" (H. Takechi, editor), CBMM Asia (2005), 1-27.
5. J. M. Zelaya-Bejarano, S. Gama, C. A. Ribeiro and G. Effenberg, "The Iron-Niobium Phase Diagram," Zeitschrift fur Metallkunde, 84 (3) (1993), 160-164.
6. E. Burgos Cruz et al., "Dissolution of FeNb in Liquid Steel and Best Practices to Increase Niobium Recovery During Ladle Refining." Paper presented at Baosteel Bac 2010 - The Fourth Baosteel Biennial Academic Conference, Shanghai, November 16-18, 2010.



CBMM

Niobium Nb

技术内容由 P F Morris 博士 和 P R Kirkwood 博士整理并由
Beta 技术公司协助编辑