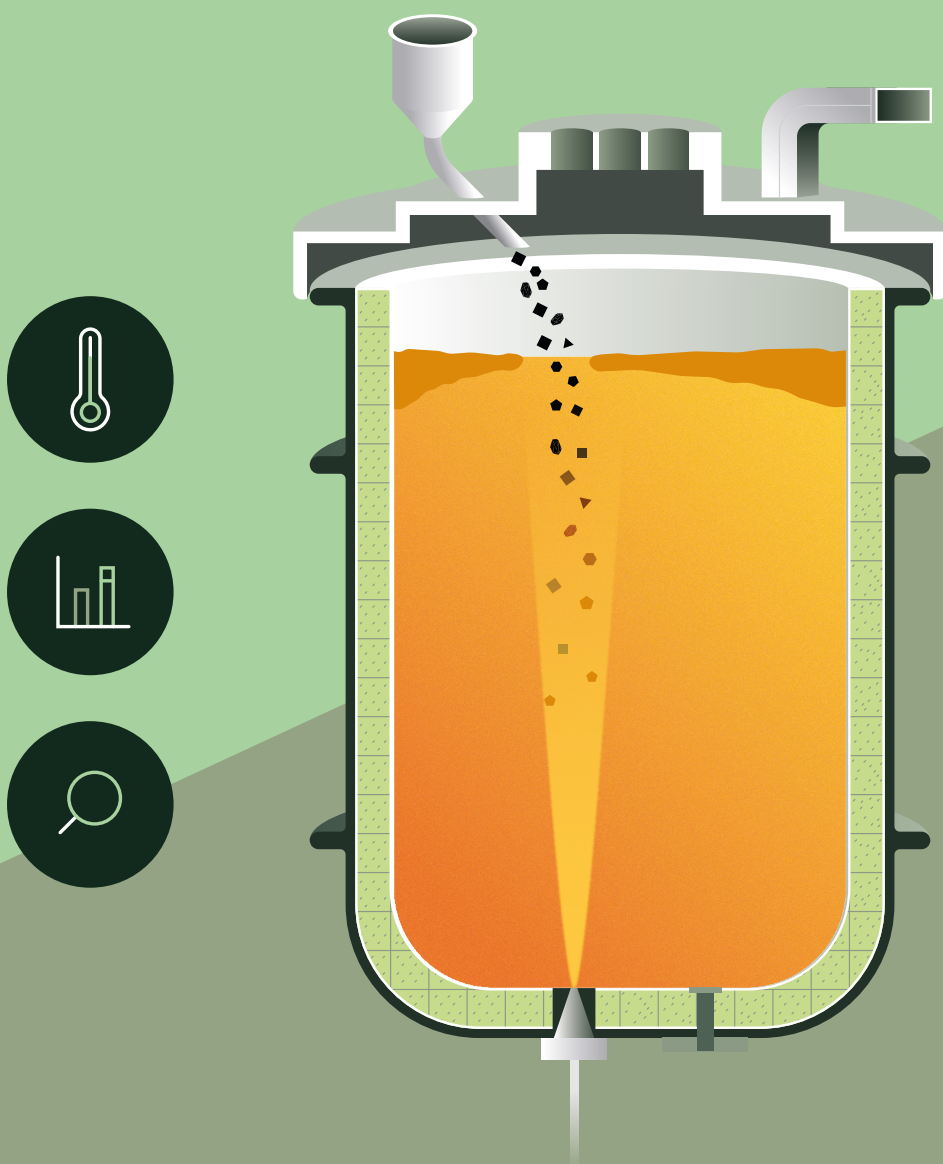


技术简报

钢包精炼中的 铌铁添加指南

优化铌回收





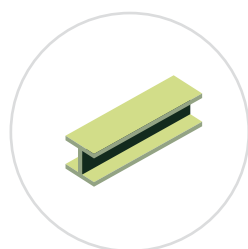
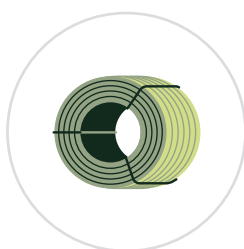
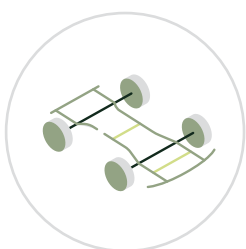
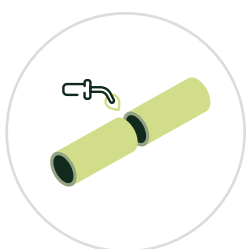
巴西矿冶公司超过 90% 的产量供给世界钢铁工业使用。

铌具有改善强度、韧性和焊接性的独特优势，因此在诸多类型的钢铁产品中占有一席之地。大约 15% 的铌铁 (FeNb) 用于重要增长型行业——不锈钢生产，但是绝大多数铌铁目前均用于生产高强度低合金 (HSLA) 钢、结构钢和管线钢。此外，**铌**越来越多地用于制造低强度结构钢，且由于具有成本效益而成为高合金化和高加工成本原料的替代品。在这些牌号的钢材中，仅需少量添加的**铌**，即可替代锰 (Mn) 和钒 (V) 等大量其他合金元素。

所有这些钢材的成功生产均需严格控制**铌**的含量，并且在铸造工序结束后，**铌**必须以某种形式持续存在，以便在后续加工过程中产生所需的冶金效果。

钢铁制造商必须能够确切预测其最终成分，并需要依赖超过 95% 的可重复“产量”。

因此，本文主要提供在钢中添加铌铁的最佳技术指导，从而尽可能提高回收率，并减少最终产品中出现的任何**铌**含量变化。



钢中的铌添加

钢包精炼与化学

铌通常以铌铁的形式添加到钢中（图 1）。粒度范围可以根据具体客户需求而确定¹，具体取决于钢种和炼钢路线。



图 1 铌铁颗粒

如图 2 中的埃林汉姆图²所示，铌的氧亲合力低于其他微合金添加物（例如，钒和钛）和传统的炼钢脱氧剂（铝、硅，甚至锰）。

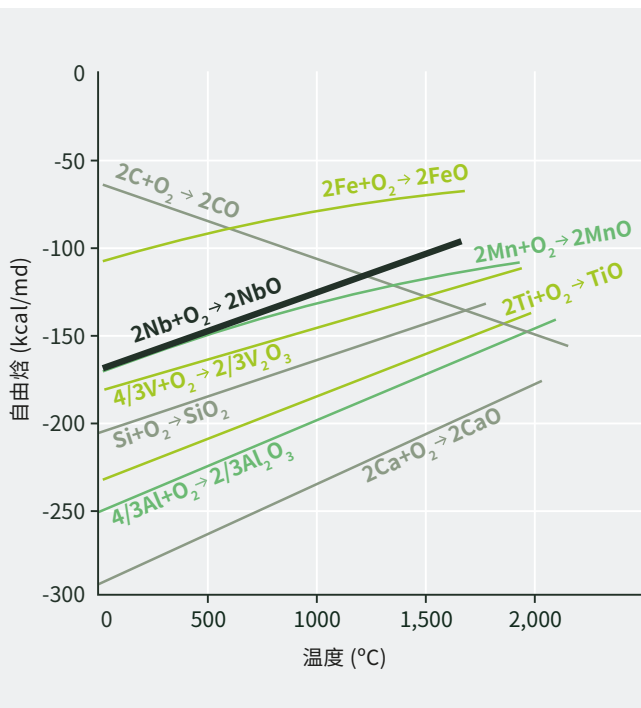


图 2 埃林汉姆图显示了不同氧化物之间的相对稳定性对比。²

然而，铌会形成氧化物，从而可能在后续钢铁加工过程中失去效用。在钢包中添加铌铁的时间是在钢镇静阶段结束后，而非在含氧量较高的初级炼钢过程中。利用钢包中的冶金反应引入关键元素，是大多数熔炼车间的常见做法，具有实际意义和经济意义。这一方法还有助于提高相关元素的回收率。

通过与氧气发生反应而尽可能减少铌损失

铌与溶解氧或熔渣发生反应后会产生氧化作用。为尽可能减少氧化作用，应在出钢过程的早期以及在添加铌铁之前尽早加入脱氧剂（例如，铝和硅）。

铌一旦与熔渣接触，将极易被氧化并从钢液中消除。因此，必须注意尽可能减少熔渣与铌铁之间的任何相互作用。

如果熔渣流动度较高，则铌铁与熔渣可能会进一步混合，具体视熔渣成分、熔体温度和氧含量而定。添加铌铁后，铌铁颗粒无法渗透钢液至足够深度，从而加剧上述问题。

与电弧炉 (EAF) 炼钢法相比，采用氧气顶吹转炉 (BOF) 炼钢法生产的钢，出钢时的氧含量更高。因此，对于采用氧气顶吹转炉炼钢法生产的钢，熔渣流动度往往更高，这可能导致钢包内进入较多下渣。因此，对于采用氧气顶吹转炉炼钢路径生产的钢，熔渣与钢液混合的可能性更大。无论采用何种初级炼钢工艺（氧气顶吹转炉或电弧炉），从初级冶金容器进入钢包的下渣，均不利于清洁钢的生产，应尽可能减少。

在出钢过程中改变流动特性的其他因素（例如，磨损出钢口）亦会影响熔渣/钢液混合。

这是一个复杂但需要关注的重要方面，也是缺乏经验的操作人员需要警惕的潜在陷阱之一。尽可能减少因不必要的氧化反应而导致发生铌损失，是钢包添加技术成功的核心因素。

物理因素

如上一节所述，氧化反应导致的潜在**铌**损失是一个重要因素，但是物理因素的存在亦不利于实现最佳**铌**回收。这些物理因素是指无法成功将铌铁颗粒输送至钢液以及铌铁颗粒本身的不完全溶解。在从主熔炼设备（氧气顶吹转炉或电弧炉）到钢包出钢的过程中亦可输送铌铁颗粒，但是必须注意确保在钢流中以及在添加碳、硅和铝等脱氧剂后再添加铌铁颗粒。

将铌铁颗粒输送至钢液

铌铁³为 8.1 g/cm³，而钢液密度为 7.1 g/cm³。因此，未经充分搅拌时，铌铁颗粒往往会沉入熔体中。

为尽可能减少**铌**损失，铌铁颗粒应完全进入钢液并溶解。为此，可以在任何渣层⁴中凿开一个以使铌铁颗粒顺畅进入钢液（图 3）。这一开口必须足够大，以确保铌铁颗粒不受熔渣阻挡地进入钢中。使用氩气或电磁搅拌器进行搅拌，可促进铌铁与钢液的混合。

在钢包材料的高温下形成的强对流，可能将较小颗粒吹走。细小颗粒也可能被集尘排气系统拖入除尘系统，从而无法进入钢包。如果集尘器管道靠近合金添加斜槽，则这一现象至关重要。通常，粒度分布范围为 5~50mm 时的产量最佳。当粒度小于 5mm 时，在钢罐或包芯线中添加铌铁亦可避免发生铌铁损失风险。

确保将铌铁颗粒输送至一定钢液深度，以尽可能减少其与熔渣的相互作用

在散钢生产过程中，铌铁颗粒通常通过某种形式的斜槽输送至钢包中的钢液内。

斜槽应无障碍物，且其几何形状和表面光洁度必须能够确保铌铁颗粒以足够速度进入钢液，并达到钢液表面以下的一定深度，从而在有足够时间溶解之前，尽可能减少与熔渣的相互作用。

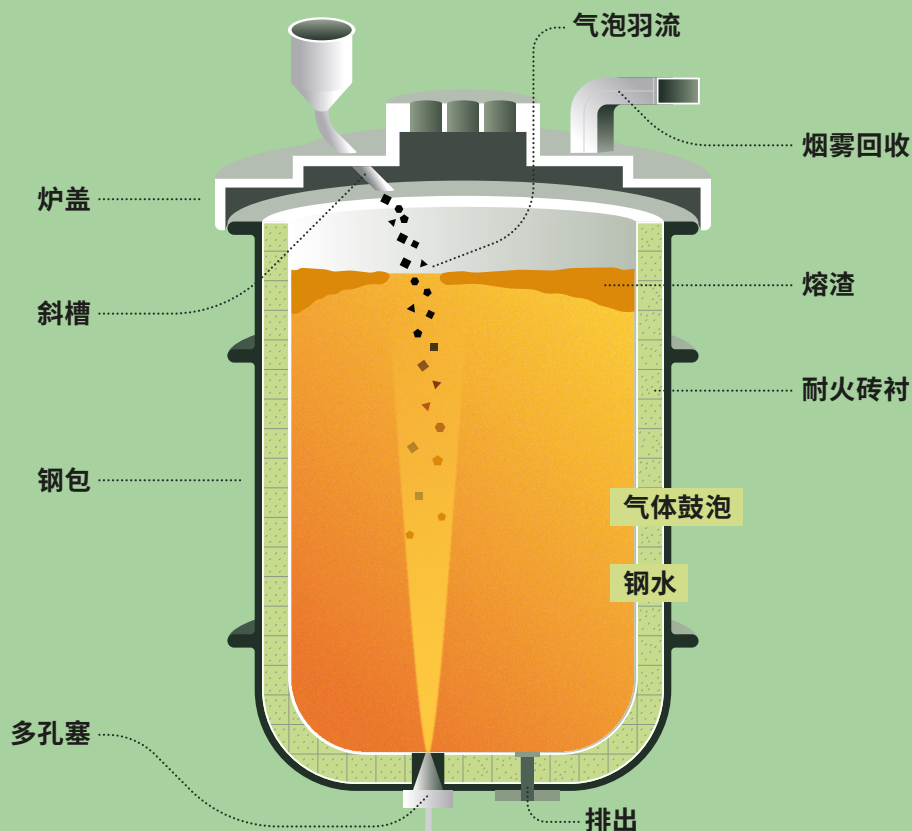


图 3 钢包中铌铁颗粒输送系统示意图。⁴

尽可能溶解铌铁颗粒

铌的熔点为 2.477°C，远高于铁的熔点 1.538°C。添加铁后，熔点明显降低，大约 15 wt.% 的最低达到 1.370°C⁵，如图 4 所示。表 1 列出了标准铌铁的化学规格（巴西矿冶公司规格111）。铌的含量至少达到 64 wt.%，从而形成一个大约 1.500°C 的共晶反应区。巴西矿冶公司亦可提供其他规格，以满足客户的个性化需求。

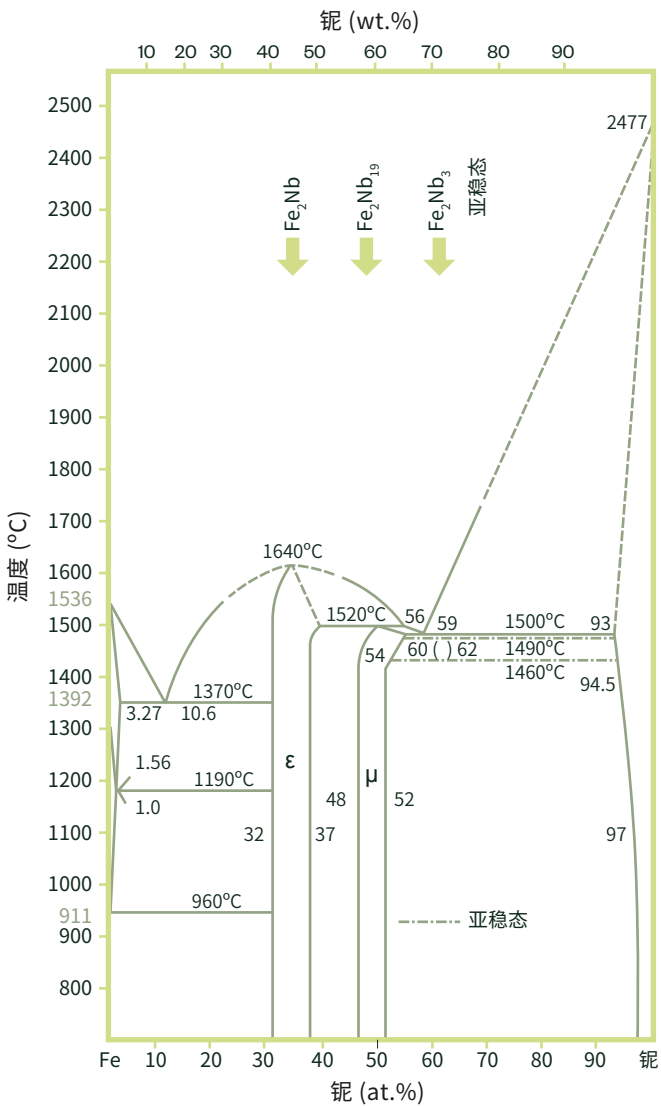


图 4根据 Zelaya-Bejarano 改编的铌铁相图。⁵

铌铁标准化学规格 (wt.%)							
铌	硅	铝	磷	碳	硫	钽	铁
63,5 最小值	3,0 最大值	2,0 最大值	0,22 最大值	0,20 最大值	0,04 最大值	0,20 最大值	均衡

表 1标准铌铁的化学规格（巴西矿冶公司规格111 版本） 6.0)

图 5 显示了使用扫描电子显微镜和能量色散谱表征的铌铁微观结构。该结构由两个主要区域组成：金属间化合物 Fe₂₁Nb₁₉ 的初级板条 (μ) 和共晶区。共晶区由三相组成：(e1) Fe₂₁Nb₁₉, (e2) 球状铌颗粒和 (e3) Fe₂Nb₃。主要相的化学成分如表 2 所示。

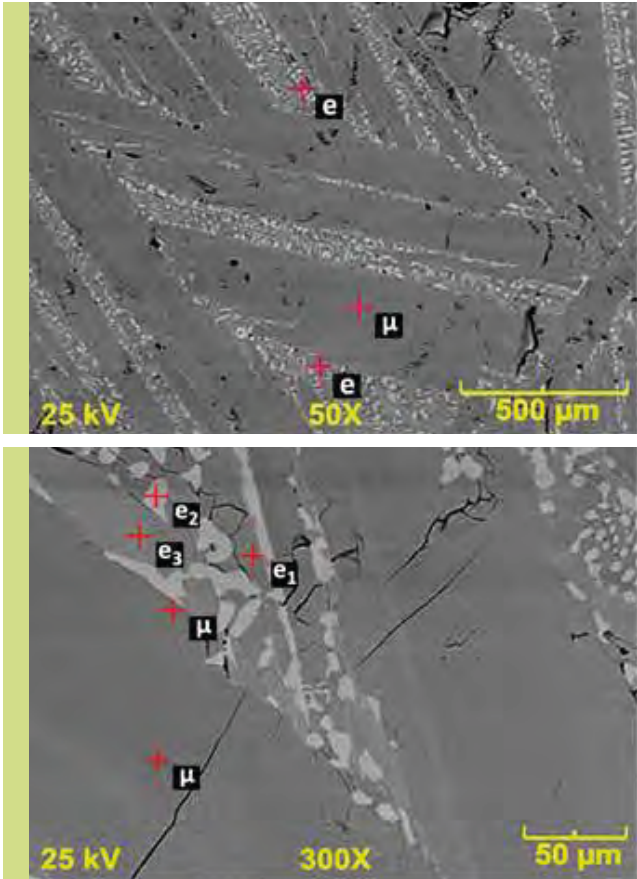


图 5扫描电子显微镜图像下的标准铌铁铌的典型微观结构。⁶

区域	相位	原子 %					
		铝	硅	钛	锰	铁	铌
突起物 (μ)	Fe ₂₁ Nb ₁₉ (初级)	2,2 ±0,3	3,2 ±0,6	0,9 ±0,1	0,8 ±0,1	43,5 ±0,8	49,4 ±0,6
	Fe ₂₁ Nb ₁₉ (共晶)	2,0 ±0,3	1,2 ±0,7	1,5 ±0,3	0,8 ±0,1	43,8 ±1,0	50,5 ±0,5
	铌 (共晶)	0,8 ±0,2	0,0 ±0,0	1,5 ±0,3	0,3 ±0,1	6,2 ±0,6	91,3 ±0,6
共晶 (e)	Fe ₂ Nb ₃ (共晶)	1,6 ±0,3	1,0 ±0,3	1,9 ±0,4	0,7 ±0,1	36,5 ±0,5	58,3 ±0,4

表 2标准铌铁铌中主要相的化学成分。⁶

初级板条的熔点为 1.575°C 至 1.530°C，而共晶板条的熔点为 1510°C 至 1.500°C。⁶



铌铁颗粒的溶解涉及三个不同的阶段，如下图 6 所示。^{5,6}

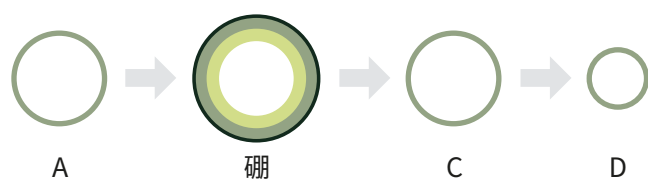


图 6 标准铌铁颗粒在液体中的溶解模型

第 1 阶段 (A→B): 将室温下的颗粒添加至炼钢温度约为 1.600°C 的钢浴后，颗粒将迅速升温，且钢液开始局部冻结，从而在周围形成凝固钢壳 (B)；

第 2 阶段 (B→C): 当钢壳温度与钢的液相线温度相等且开始重熔时，钢壳厚度达到最大值。在钢壳开始重熔之前，铌铁颗粒的温度就已经高于 1.500°C，此时共晶区熔化并开始与铁发生反应，从而在冻结的钢壳下方形成一个反应层。钢壳完全重熔后，部分熔化的铌铁颗粒迅速与钢液直接接触；

第 3 阶段 (C→D): 在这一阶段，铌铁颗粒的熔化和液/固扩散结合机制导致其发生溶解。正常炼钢温度约为 1.600°C，甚至高于金属间化合物 Fe₂₁Nb₁₉ 的初级板条的液相线温度，即 1.575 °C。

因此，即使是 Fe₂₁Nb₁₉ 的剩余初级板条 (μ) 亦可在此过程中熔化。

搅拌和/或气体鼓泡（引入动态条件）将明显缩短溶解时间，但必须注意避免过度搅拌，以免干扰熔渣金属界面层。

在某些特殊情况下，亦可使用充满直径小于 2mm 细小颗粒的包芯线来添加铌铁，并且将这一技术用于真空工艺（例如，RH 脱气机）时，**铌**回收率可能接近 100%。

铌铁颗粒的成功溶解取决于一系列因素：

1. 钢液温度。

温度越高，溶解速度越快。

2. 允许溶解时间。

除了钢的温度外，是否成功溶解还取决于铌铁颗粒的大小。

3. 钢液的搅动程度。

加速搅拌可增加溶解率，但搅拌不宜过于剧烈，因为这可能会导致熔渣损失。

如果**铌**回收率低于预期，则可以通过重复取样进行试验，以确定在工厂正常工作条件下完全溶解铌铁所需的时间。

钢铁生产中尽可能提高铌回收率的步骤清单

基于上述考虑，应采用以下策略来尽可能提高铌回收率：

- ☐ 所选择的铌铁粒度应足够小，以便能够在工厂正常工作条件下溶解，但铌铁粒度不宜过小，以免因空气中的强对流或熔渣截留而造成严重损失。通常，粒度分布范围为 5-50mm 时的产量最佳。当粒度小于 5mm 时，在钢罐或包芯线中添加铌铁亦可避免发生铌铁损失风险。
- ☐ 尽管铌不像其他铝、硅和钛等元素与氧发生反应，但是铌铁添加应在钢浴完全脱氧后进行，以免因氧化而导致铌损失。
- ☐ 通过采用氩气鼓泡搅拌来加速铌铁颗粒溶解，防止较大颗粒沉降在钢包底部，同时促使形成面积较小的无渣表面，从而避免因熔渣截留而导致发生铌铁损失。添加标准铌铁颗粒后，建议保持氩气鼓泡 5~10 分钟，以便促使铌铁完全溶解。
- ☐ 在从主熔炼设备到钢包出钢的过程中，铝和硅等初级脱氧剂应在出钢的早期阶段添加，然后再添加铌铁。
- ☐ 确保输送系统能够以足够速度将铌铁颗粒引入钢包，从而使其达到钢表面下方的一定深度，并最终尽可能减少与熔渣的相互作用。
- ☐ 确保渣层中的开口足够大，以避免铌铁在添加过程中被熔渣截留。
- ☐ 确保铸造之前钢的温度、搅拌时间和搅拌程度足以使铌铁颗粒完全溶解。在试验中通过重复采样和测量铌含量达到恒定值所需的时间来确定溶解时间。
- ☐ 此外，在从主熔炼设备到钢包出钢的过程中，当钢包满度达到 30-60% 之间时，将铌铁添加至钢包中过早添加铌铁可能因氧化反应而造成更大的损失，而过晚添加则可能因缺少足够时间而导致无法充分溶解。

只要根据这一步骤清单，则应该可以达到超过 95% 的持续高水平的铌回收率。但是，如果问题尚未解决，则请联系我们：

<https://niobium.tech/en/contact>



参考文献

1. <http://www.cbmm.com.br/en/pages/ferroniobium.aspx>
2. H. J. T. Ellingham, “冶金过程中氧化物和硫化物的还原性”。《化学工业协会会报》，伦敦，第 63 (1944) 期，第 125~133 页。
3. E. Burgos Cruz, 巴西矿冶公司内部报告。
4. H. Kajioka, “炼钢过程中的铌”，载于“如何使用铌来改善钢的性能” (H. Takechi, 编辑)，巴西矿冶公司亚洲子公司 (2005 年)，第 1~27 页。
5. J. M. Zelaya-Bejarano、S. Gama、C. A. Ribeiro 和 G. Effenberg, “铁铌相图”。Zeitschrift für Metallkunde, 第 84 (3) (1993) 期，第 160~164 页。
6. E. Burgos Cruz 等人, “铌铁在钢液中的溶解和提高钢包精炼过程中铌回收率的最佳实践”。在 2010 年第四届宝钢双年学术年会上提交的论文，上海，2010 年 11 月 16~18 日。



巴西矿冶公司是**铌**产品生产和营销的全球领导者，在 50 多个国家/地区拥有超过 500 个客户。公司总部位于巴西，在中国、荷兰、新加坡、瑞士和美国设有区域办事处，为基础设施领域、移动出行领域、航空航天、医疗保健和能源领域提供产品和技术。公司开辟了新业务前线，以加速**铌**技术在全球市场的准入为重点，开发全新的产品应用，从而为公司的增长计划提供支持。在过去 5 年里，**巴西矿冶公司**通过注入战略投资，推动用于锂离子电池的**铌**材料取得新的发展。**巴西矿冶公司**自成立以来，即已在巴西和世界多个国家均开展了项目开发工作，旨在推动多个行业采用**铌**技术。

请访问 www.cbmm.com 了解更多与巴西矿冶公司相关的信息, 或请访问 www.niobium.tech 了解更多与**铌**技术及其多种应用相关的信息。