

神奇的Nb- 铌在钢铁中的应用

(迄今经验与未来发展)

东 涛 孟繁茂 王祖滨 傅俊岩 编著



 中信美国钢铁公司 (北京)
CITIC-CBMM 铌钢发展奖励基金

神奇的 Nb- 铌在钢铁中的应用

(迄今经验与未来发展)

东 涛 孟繁茂 编著
王祖滨 付俊岩

中信美国钢铁公司(北京)
CITIC—CBMM 铌钢发展奖励基金

一九九九年六月

内 容 简 介

本书重点叙述了铌钢的冶金原理、现代铌钢的发展及其生产工艺。对我国的钢材品种优化、结构调整具有很强的实用性和先进性。它是我国当代钢铁企业的决策者、组织者、生产技术人员的良好益友。

此外,还介绍了铌资源、铌在现代科学技术中的应用。对了解铌和开发铌在高温、耐蚀、超导、电子等领域中的应用的,也有参考价值。

题词

借鉴国外先
进经验，加速
中国钢铁全
钢发展。

王军 一九九二年四月八日

中国国际信托投资公司董事长：王军题词

神奇的 Nb—铌在钢铁中应用丛书编委会

主 编:付俊岩

副主编:东 涛

委 员:孟繁茂 王祖滨 P. 鲍迪侓
邱文光 曹铁柱 赵志军

序

自 1989 年以来,中信美国钢铁公司(北京)(以下简称中信)与巴西铌公司(CBMM)合作,为中国市场提供铌铁,至今已有 10 年。10 年前,中信首次为宝钢、武钢、上钢一厂进口 15 吨铌铁,发展到 1998 年年进口铌铁近 600 吨,10 年间累计为我国 30 余家钢厂进口铌铁 1420 多吨。这些企业用此生产含铌微合金化高强度钢 250 多万吨。

在我国开发生产的含铌微合金化高强度钢中,最具典型的有宝钢开发生产的石油、天然气管线钢(X60、X65),汽车用 IF 钢和武钢开发的 14MnNbQ 大桥钢,舞钢和浦钢开生产的高强度船板,包钢和鞍钢开生产 的铌—稀土钢轨,首钢开生产 的 113 槽 15MnNb 钢,济钢、宣钢开生产 的建筑用热轧带肋钢筋 20MnSiNb 钢,等等。这些钢种的开发和生产为推动我国钢铁工业品种结构调整,开发高附加值产品,以产顶进,提高企业效益和国民经济建设做出了重要贡献。

中信在与 CBMM 合作,共同开发中国铌铁市场的同时,还为深入推动我国含铌微合金化高强度钢的发展做了许多卓有成效的基础工作。1994 年,由中信出资 100 万元,建立了中信铌钢发展奖励基金。这是一个由中信、原冶金部、宝钢、武钢、鞍钢、钢铁研究总院和 CBMM 公司等单位的专家组成的非政府机构的科技基金组织。以该基金为中心,团结了一大批在国内外有影响的专家,对国内钢铁企业急需解决的产品质量和品种开发的课题予以强有力的技术支持。

1999 年是中华人民共和国成立五十周年。在过去的五十年中,中国钢铁工业取得了辉煌的成就,今年也是巴西铌公司(CBMM)和中国冶金工业合作二十周年,同时也是和中信合作十周

年。为此,中信公司特邀我国钢铁材料专家编著《神奇的铌—铌在钢中的应用(迄今经验和未来的发展)》这部书。本书集中体现了自1975年“微合金化75”国际会议以来,国内外铌微合金化技术的最新发展,是二十几年来当代国内外冶金学家所做关于铌微合金化冶金学理论和生产实践的精华,对我国钢铁企业实现结构调整,提高质量,降低成本,增加市场竞争力很有益处。在庆祝国庆五十周年之际,特把此书奉献给正在为我国钢铁工业发展,实现“钢铁强国”转变而奋斗的朋友们。

中国国际信托投资公司

副总经理:

秘信

序

中国自 1996 年生产 1 亿吨钢以来一直保持最大钢生产国的地位,向世界展示了在钢铁工业中的重要作用。过去 20 年来的进展给人以深刻的印象。当我 1978 年初次访问中国时,钢产量为 3 千万吨左右。

高的产量已经成功地达到了。中国领导机关已经清楚地认识到,现在是需要优先使产品升级换代的时候了。对中国冶金工作者来说这将是一个有利时机,因为有机会去开发和生产新钢种和高附加值产品,其中包括含铌钢。

关于含铌钢,可以看看其他传统的产钢大国,例如日本、德国、法国和美国的铌铁消费水平,大致在吨钢 60 到 80 克 FeNb。中国的消费量还很低,这指明生产新的高附加值钢种的潜力和机遇。

CBMM 从 1979 年开始已向中国提供了铌钢技术。并与钢铁研究总院(CISRI)一起组织了第一次铌钢研讨会,这种合作一直至今。中信公司(CITIC)在技术项目方面也是很积极的。本书的组织出版以及铌钢发展奖励基金的设立证实了已经作过的努力。

CBMM 是世界最大的铌铁生产厂家。由 CBMM 在巴西 Minas Gerais 的 Araxa 开采的铌资源可供应世界市场几个世纪。同时也能保证世界范围内铌铁稳定供应,因为 CBMM 的生产能力超过世界需求,并在亚洲、欧洲和北美等主要消费区域内保持足够的战略储备。中国钢铁工业也从 CBMM 铌铁的迅速交货得益。

铌的发现正接近 2001 年 200 周年纪念,科学技术已体现在工业应用之中。大自然能保证几个世纪的资源,而提供稳定可靠供应的元素铌工业的加工工艺、生产能力已为新世纪作好充分准备。

José Alberto de Camargo 卡马戈

CBMM 总裁。

导 论

进入 90 年代,中国已是世界第一钢铁生产大国,也是世界最大的钢材消费国。国民经济持续地高速发展对钢材品种和质量不断提出更高的要求,而国产钢材品种结构现状、合金资源的利用及当用钢材的合金设计、工艺技术的较低水平,制约钢的强韧潜力的发挥,与这一要求极不适应,形成很大的反差。虽然年复一年地为新品种的开发注入了大量的资金,但还摆脱不了“技术追赶陷阱”的黑洞。

近 20 年来,钢的精炼和洁净化技术,钢的控轧控冷和细晶化技术,短流程及节能降耗低成本的制备技术,等等有了长足的进步,每年开发新品种、以产顶进 250 万吨,但缺乏创新,企业装备和技术结构又落后,钢材品种结构的调整谈何容易?

现今,把大力发展低合金钢和以我国富产资源为基础的微合金钢列为圆钢铁强国梦的一个重大举措,且要把这一共识变成一个现实,无疑尚有许许多多难题要去解决,资金、装备、新工艺和新技术,还有现代经营管理和市场竞争意识有待建立。中信美国钢铁公司(北京)和中信特钢发展奖励基金,几年来不遗余力为促进我国微合金钢的生产应用作出贡献;编撰这本书的苦心,就在于试图更全面更系统介绍含铌微合金化钢的研究成果和生产经验,推动企业决策者、经营者和科技人员,以较大的热情去开发生产微合金钢。

本书分四部分共九章:

第 1 章,世界铌资源。简述铌元素的发现,中国和世界铌资源的分布。铌资源的开发和应用无疑是当代冶金史上的一个重大事件,仅巴西一个矿区的铌储量、一家矿冶公司生产的铌制品,足以

供世界钢铁工业消费 500 年,全世界的铌资源可支持整整 20 个世纪,它将构成人类文明的新时代,与人类的宇宙世纪密不可分。

在第 2 章里,阐明了在生产以非合金钢和低合金钢为主的企业中,钢材品种结构调整的重要性和迫切性,在微合金化钢的开发和应用中,含铌钢有着不可低估的地位。宝钢、武钢和鞍钢等一些新品种开发基础扎实的企业的做法和经验,十分清楚地说明发展含铌钢生产,提高了产品质量,增强了市场竞争力,增加了企业的效益。宝钢含铌管线钢、武钢含铌桥梁钢、以及浦钢的含铌高强度级造船钢在国内外两个市场上立足,再好不过地表明一个道理,“技术机遇”和“市场机遇”同样重要,所谓远见卓识,没有预研的开发成果,哪会有市场的占有;没有对市场需求的预测,哪可能有开发的投入。

进入 1999 年,我国钢铁行业铌铁的消费量已由 5 年前的数十吨增加到近 600 吨,到本世纪末,铌铁消费可望打破千吨大关。但与工业发达国家相比,我国含铌钢的生产应用仍是刚刚起步而已,铌铁经营者、铌钢生产者、以及含铌钢材的使用者,将殊途回归,都将因铌微合金化而受益。

第 3 章,铌在现代科学技术中应用。铌资源应用具有极其广阔的前景,尤其在未来的核能、信息工程、宇宙开发及超高温、高侵蚀的服役条件的种种用途,铌合金将会发挥无以伦比的作用,本章仅试图站在较高较长远视角上,展示铌应用的重要性。铌基耐热合金广泛用于航空航天技术之中,美国代号为 SP-100 空间核动力计划中,设计要求在 1075℃ 下材料强度是 Nb-1Zr 的四倍。航空器、蒙皮、发动机动力系统以及结构材都为铌基合金,如 Nb-10W-10Ta、Nb-10Hf-1Ti、Nb-10W-12.5Zr 等等。超音速飞机的燃汽涡轮和叶片材料用 Nb-10Ti-10Mo、Nb-0.75Zr 等。火箭和航天器的保护涂层也普遍采用含 Nb 材料,才能耐住进入大气层时 1100℃ 高温。全世界每年消耗约 100-200 吨金属铌在超导工业中,铌钛合金是典型的超导材料,如 Nb-50Ti。而 Nb₃Sn 更广泛用于加速器、电工机械、磁浮列车、核聚变发电及输电工程,

如用以制造达 10 万高斯的磁体。在耐蚀合金中铌的作用在于固定碳以提高耐蚀性和高温强度。常用的国际牌号有 Inconel、Nicofer 和 Hastelloy 等系列,其含铌量在 0.7—4.15% 范围,在高温硫酸、硝酸中有异常的耐蚀性,还具有抗氯离子点蚀、耐应力腐蚀能力。利用光的振幅、频率、相位参数的变化,铌基合金的电光、声光、磁光效应实现信息传输。

第 4 章,铌钢的冶金学,是发展铌钢的基础,特意按众多企业和生产第一线的技术人员的要求撰写的,以较大的篇幅收集了有关铌的化学冶金性质方面的资料,诸如铌在铁液中的活度,铌在铁液——渣之间的平衡以及铌在铁液中的选择性氧化等,这些参数有助于铌矿物的综合利用、最大限度使铌——渣分离而富集于铁液之中。对于含铌钢的冶炼,国内外都积累了十分宝贵的经验,集中在铌铁合金化和铌渣直接合金化两个方面,文中特别指出含铌钢连铸坯表面裂纹的成因,把握钢的低塑性区、调整钢中 $[\%Al]$ $[\%N]$ 量的二冷制度,完全可以得到优质的钢坯。采取钢水保护、低过热度浇注以及电磁搅拌技术,就可以保证铸坯较高的化学均匀度和物理均匀度。在 Nb、V、Ti 诸碳氮化物形成元素中,铌在细化铸态组织、防止高温奥氏体长大、提高再结晶温度、在非再结晶的 γ —形变诱导相变和形变诱导析出,以及富化 $\gamma \rightarrow \alpha$ 生核等方面具有独特的性质。应当强调,铌在钢中的溶解——析出行为,不仅是钢的物理冶金过程的主导因素,而且是建立组织与性能的相关性之中,铌的析出是钢的强化和韧化表达式的主导因素。这些结论十分有用,将使铌钢生产企业受益无穷。含铌钢既有其化学冶金特点,又有物理冶金的特性,所以,利用这些基本规律可开发和生产各类处理方式、交货状态和赋予不同性能水平的钢材品种。

近二十多年钢铁冶金工艺技术的最重要的进展,莫过于钢的微合金化和控制轧制技术的成就,而其最富有物理冶金内容的部分,又莫过于铌微合金化板材的开发。因而在第 5 章中,以“铌微合金化钢生产的现代进展”为题,不惜篇幅介绍含铌的油气长输管线用钢,含铌的汽车用热、冷轧钢板,含铌的高强度造船钢板,含铌的

桥梁钢板,并介绍了荷兰鹿特丹大桥应用实例、含铌的高层建筑用钢板以及含铌的工程机械用钢板等品种,它们都明显地优于单一钒微合金化或单一钛微合金化的板材。含铌的板材品种的综合性能达到了空前的高水平,而恰恰又是以较低的碳含量和焊接碳当量的情况下获得的,钢的高强度和高韧性仅仅借助于工艺手段。还应当指出的,当今新一代高强高韧微合金钢基础研究的目标,就是反映这一发展趋势,以较低的合金成分,通过化学冶金和物理冶金,实现微米级的晶粒度和超细的微观结构,达到强度增一倍、寿命长一倍。

在第6章和第7章中,详细介绍了微合金化钢筋、微合金化棒线材的生产经验。中国建筑钢筋年产量在1600万吨以上,连同建筑用热轧低碳盘园在内,达2400万吨,约占总钢产量的1/3,但钢筋的等级及其实物质量与国际标准差距还不小。随着经济发展的需求增长,面临钢筋的标准、用钢规范的更新换代。本章中分别列举了铌在热轧可焊接和非焊接钢筋中应用及其生产工艺,此外还介绍了控轧的低温用热轧钢筋的合金设计和生产经验,冷加工钢筋的母材选择,等等。可以看到,长条材生产工艺与扁平材有所不同,但强韧化的工艺要点是一致的,以较低的加热温度、在 γ —非再结晶区加大变形量、较低的终轧温度以及轧后加速冷却(或淬火自回火的穿水工艺),这些都是我国目前钢厂迫切需要借鉴的资料。

第8章,含铌合金钢和高合金,这一章仅列入了铌在结构钢、弹簧钢、模具钢、不锈钢、耐热钢、高速钢轧辊及高温合金中的应用。铌在结构钢中的应用在我国还是被忽视的领域,在前面已述的非调质钢是比较成功举例。在弹簧钢和高速钢中的应用可借鉴的经验也为数甚少,但不论是在中国还是在国外、在模具钢、不锈钢、耐热钢和高温合金中,铌元素大有用武之地,本书用较大的篇幅介绍了这一部分。我国模具钢的研制和开发已取得长足的进步,在冷作模具钢中比较成熟的含铌钢牌号如6Cr4W3Mo2VNb,在热作模具钢中有5Mn15Cr8Mo3V2Nb、5Cr4W4MoVNb及

4Cr3W4Mo2VTiNb 等钢号,尤其是无镍的 5Mn15Cr8Mo3V2Nb 钢用于精锻齿轮,在高温强度和抗热疲劳方面远优于通用的 3Cr2W8V 钢。在塑料模具钢中还有 3Cr4Mo2NiVNb 和 0Cr16Ni4Cu3Nb 等牌号,属于机械新产品开发所需的关键模具钢品种,同类钢材年进口约 4000 吨左右,前者的综合性能与 H13 相当,钢的导热性和耐冷、热疲劳性还优于 H13,且不含钨,后者属马氏体时效析出硬化不锈钢,含铌使钢在含有氟氯离子或卤化物介质中的耐蚀能力大大提高,甚至优于美国的 17-4PH 钢。在本章里,现代不锈钢和耐热钢中的铌一节,从钢的生产技术到钢中铌的物理冶金,在含铌不锈钢的发展中较详尽介绍了含铌马氏体不锈钢和铁素体不锈钢的生产和应用的实例。值得关注的在本书中还收集了关于用巴西铌铁在不锈钢焊接材料中应用的试验研究的一些资料。我国高温合金生产具有相当规模,已形成多个生产基地,年生产能力在 10000 吨以上,含铌钢在高温合金领域占有重要的地位,尤其是在航空发动机的燃气室结构、涡轮盘和涡轮叶片方面的应用,颇有成效。本节分别介绍了含铌铸造高温合金、含铌的铁基和镍基高温合金、以及铌在低偏析、耐腐蚀、粉末高温合金中应用的最新发展,在民用工业中含铌高温合金的应用也有一席之地,如柴油机、燃气轮机增压涡轮及玻璃工业的喷吹离心头等部件。

铌在铸铁和铸钢中应用列入本书的第 9 章,重点在铌在现代铸件生产中应用一节,列举了具有代表性的球铁轧辊、铸钢轧辊、钢-球铁复合辊、球铁活塞环,以及在高铬耐磨钢球中的应用经验。以机理上讲,铸铁和铸钢中的铌能在基体中析出高硬度、高熔点、均匀弥散的质点(Nb(CN)),这是铸件具有高耐磨性的基础。铸件中通常的加铌量在 0.15~0.4%,使铸件的耐磨性较普通铸铁件增加 5 倍,比含硼铸铁件提高一倍,较铬钼铜铸件提高 1-3 倍。

从当前中国和世界钢材市场供求的形势看,继 1998 年的新的一年中钢材资源仍供大于求,国内钢材生产增长过快、增幅过大,是一个较大的问题。实行钢铁压产政策未必能收到效果,装备先进

的大型企业以开发高技术含量、高附加值的钢材品种来弥补压产10%的效益损失,但多数中小企业钢材品种结构调整步履艰难,大路货品种生产难以压下来,甚至趁虚而扩大规模,落后装备无法淘汰。此外,对短缺品种进口也难以实施监督。新的一年,钢材市场持续疲软已成定局,钢材低价位运行是极其致命的。钢铁行业的钢材品种结构调整势在必行,已普遍列为企业调整任务中关键的一个组成部分。在这一形势下,发展微合金化钢,大力开发含铌钢,或许是新世纪材料发展的对策之一,因此,全面介绍铌钢的生产和应用经验十分必要。

冶金专家们认为,在中国大力开展铌微合金化钢的条件已成熟,“天时”、“地利”、“人和”方方面面表明,已具备可比前几年以更快的速度发展含铌钢。

目 录

序

导论

第 1 章 世界铌资源	1
1.1 铌的宇宙丰度和地球铌的发现	1
1.2 铌的经济资源	9
1.3 巴西阿拉沙的铌.....	15
1.4 巴西冶金矿业公司的铌生产与供应.....	26
1.5 中国铌工业概况.....	30
第 2 章 钢材品种结构调整中铌的地位	36
2.1 钢材品种结构调整势在必行.....	36
2.2 铌微合金化—实现钢铁强国目标的重要环节.....	39
2.3 主要钢铁企业含铌低合金钢开发.....	47
第 3 章 铌在现代科学技术中的应用	72
3.1 在钢铁工业中应用概述.....	72
3.2 铌基耐热合金在航空航天工程中应用.....	73
3.3 铌在超导工业中应用.....	80
3.4 含铌核能源材料.....	86
3.5 铌在耐蚀材料方面的应用.....	88
3.6 铌在电子学、光学以及电子陶瓷中的应用	94
第 4 章 铌钢冶金学	103
4.1 铌的化学冶金性质	103
4.2 含铌钢的冶炼	134
4.3 铌微合金化钢强韧化原理	199
4.4 铌钢的物理冶金	227
4.5 微合金化元素铌及钒、钛的特性.....	290
第 5 章 铌微合金化钢生产的现代进展	302
5.1 油气长输管线用钢	302

5.2	桥梁用钢	351
5.3	工程机械用钢	361
5.4	汽车用含铌钢板及其生产技术	373
5.5	汽车用钢—轿车和载重汽车用钢的新进展	387
5.6	造船用含铌钢板及其生产技术	408
5.7	铁道用含铌钢轨及其生产技术	415
5.8	高层建筑用含铌钢板及其生产技术	419
5.9	高强度建筑结构用钢	422
第6章	铌微合金化棒线材	430
6.1	热轧微合金化线材和棒材	430
6.2	淬火和自回火微合金化线材和棒材	440
6.3	利用微合金化和控制夹杂物改善棒材性能	450
第7章	铌在钢筋生产中应用	467
7.1	当代中国的建筑钢筋	467
7.2	铌在钢筋中应用	478
7.3	现代含铌钢筋生产	480
7.4	济钢无应变时效倾向钢筋性能	512
7.5	宣钢 20MnSiNb 钢筋的生产	513
7.6	冷加工钢筋母材选择	516
第8章	含铌合金钢和高合金	521
8.1	铌在结构钢中应用	521
8.2	铌在弹簧钢中应用	525
8.3	铌在模具钢中应用	535
8.4	铌在高速钢轧辊中应用	544
8.5	现代不锈钢和耐热钢中的铌	554
8.6	铌在我国高温合金中应用	599
第9章	铌在铸铁和铸钢中应用	642
9.1	铌在熔铁中的物理冶金	642
9.2	铌在现代铸件生产中应用	654
附录:关于铌铁标准应该是物尽其用		

第 1 章 世界铌资源

1.1 铌的宇宙丰度和地球铌的发现

在月球上观赏地球,地球是个非常美丽的“月亮”,天兰色间或乳白色,镶嵌在黑幕上。如果从天文学角度考查铌,纵横数十亿光年,来往于数千亿颗恒星,体验宇宙造物的美。恒星以它巨大无比的能量制造宇宙间物质,又以它的以身殉职的精神,粉身碎骨的形式把所形成的元素撒向空间,宣告恒星一生的结束,星际物质,又以引力塌缩开始新一代恒星孕育、成长……。铌同所有元素一样,由太阳系成员地球,随同恒星造物的花环,带到了人间。

1.1.1 铌的宇宙丰度

铌的宇宙丰度如图 1.1 所示。

宇宙间氢最多,氦次之,氢是一切元素的核合成的原材料。氢氦约占宇宙物质的 99%,而其它 100 多种元素只占 1%。然而这不足 1%的微量元素的存在,才使宇宙得以发展人类这样的智慧来研宇宙自己。从图 1.1 可见铌的宇宙丰度极小。铁的含量与硅相似,大约为氢的几十万分之一,而铌是铁的百万分之一。

太阳系成员的铌的丰度:

太阳中的铌为 79(相对于 $H=1 \times 10^{12}$)。

月球铌的丰度,是美国 APOLLO11、12、14、15、16、17 号以及苏联宇宙自动站 Luna 16、20、24 号飞行器,从月球上取样分析的结果,结果指出,除有 Si、Ti、Al、Fe、Mn、Mg、Ca、Na、K、P、Cr 等外,还有亲石元素 Ba、Zr、Hf、Nb、Ta、U、Th 等

其中 Nb、Ta(ppm)