维普资讯 http://www.cqvip.com

第10卷第2期
1998年4月

钢铁研究学报
JOURNAL OF IRON AND STEEL RESEARCH

Vol. 10, No. 2
Apr. 1998

(16) 66-69

TG142.13

铌在钢中的物理冶金学基础数据*

雍岐龙　裴和中　田建国　周晓玲　潘俐　杨文勇

Physico-Metallurgical Data of Niobium in Steel

Yong Qilong　Pei Hezhong　Tian Jianguo　Zhou Xiaoling　Pan Li　Yang Wenyong

摘　要　根据近年来的试验及理论研究结果，同时参阅了大量国外文献资料，全面地搜集了铌在钢中的物理冶金学基础数据，可供有关研究工作者及生产技术人员参考选用。

关键词　铌，物理冶金学，钢　沉淀强化

ABSTRACT　According to the experimental and theoretical research results and authoritative works in this field abroad, the fundamental physico-metallurgical data of niobium and niobium carbonitride in steel have been collected comprehensively. The information and data are provided to the concerned researchers and technicians for reference.

KEY WORDS　niobium, physico-metallurgy, steel

铌在钢中具有阻止晶粒长大、抑制形变奥氏体再结晶及产生显著的沉淀强化效果等作用，因而在钢中获得了广泛的应用。铌是低合金高强度钢中十分重要的微合金元素，在工具钢、不锈钢、耐热钢及高级弹簧钢等大量钢种中广泛采用铌合金化。目前，全世界每年生产的含铌钢钢材接近 3×10^7 t，约占钢材总产量的 4 %[1]。

为了充分发挥铌在钢中的有益作用，必须进行深入的理论和试验研究，而在这些研究中均需要准确掌握和应用铌在钢中的物理冶金学基础数据。近年来，作者不仅搜集整理了大量有关的资料，从中筛选出较为可靠的基础数据，而且采用各种试验研究和理论推导方法填补了很多重要的基础数据。本文对这些工作进行了归纳总结，旨在较全面地提供完整且准确可靠的数据，以促进含铌钢的研究、研制开发和生产应用。

铌在钢中的存在形态主要有：微量固溶于铁基体中或形成碳氮化铌第二相。在此分别论述固溶铌及碳氮化铌的有关物理冶金学基础数据。

1　固溶铌的基础数据

铌是位于元素周期表第五周期（第二长周期）第Ⅴ副族的过渡族金属元素，原子序数为 41，其外层电子结构为 $4d^4 5s^1$，原子量 92.906 4。

固溶铌是体心立方结构的晶体，室温（20 ℃）下的点阵常数为 0.330 07 nm，最近邻原子间距为 0.285 85 nm，摩尔体积为 $1.083\cdot10^{-5}$ m^3/mol，密度为 8.578 g/cm^3，配位数为 12 时的原子半径为 0.147 nm，比铁的原子半径大 15.2 %。铌在整个固态存在温度范围内无固态多型性相变。

铌是原子结合力相当强的过渡族金属元素，其升华热为 7.222×10^5 J/mol，略低于钨、锇、钽、铼，但高于其他所有金属元素；其熔点为 2 467±10 ℃，低于钨、铼、锇、钽、钼而高于其他所有金属元素；其沸点为 4 740 ℃，低于铼、钨、钽、锇而高于其他所有金属元素[2]；线膨胀系数（0～100 ℃）为 $7.2\cdot10^{-6}$/

* 国家自然科学基金资助项目

作者单位：云南工业大学（Yunnan Polytechnical University）
联系人：雍岐龙，教授，昆明（650051），云南工业大学机械工程学院

维普资讯 http://www.cqvip.com

K[3]，在过渡族金属元素中是较低的，略低于钒、钛而远低于铁（12.1×10^{-6}/K）；其平均比热（0～100 ℃）为268 J/(kg·K)[3]，远小于钒[498 J/(kg·K)]、钛[528 J/(kg·K)]和铁[456 J/(kg·K)]。

铌在室温（20 ℃）下的正弹性模量 $E=1.049\times10^5$ MPa，切变弹性模量 $G=3.75\times10^4$ MPa，体积压缩模量 $K=1.703\times10^5$ MPa，泊松比 $\upsilon=0.397$[4]。其弹性模量值与钛、锆接近，低于钒、铪、钽，明显低于铬、锰、铁，显著低于钼、钨、铼；另一方面，其泊松比在过渡族金属元素中相对是最高的。铌单晶在室温下的各弹性刚度分别为：C_{11} 2.45×10^5 MPa，C_{44} 2.84×10^4 MPa，C_{12} 1.32×10^5 MPa；其各弹性柔度分别为：S_{11} 6.56×10^{-12} Pa^{-1}，S_{44} 35.2×10^{-12} Pa^{-1}，S_{12} -2.29×10^{-12} Pa^{-1}[5,6]。

铌与铁的平衡相图属于B Ⅰ型，即由于中间相的存在而破坏了包围γ区的α+γ相带完整性的γ区缩小型。铌的加入使铁的 A_4 点下降，A_3 点上升，但由于拉氏相 $NbFe_2$（由于缺位或其他原因而使之化学成分接近于 Fe_3Nb_2，文献中常写为 Fe_3Nb_2）的出现和限制，在铁铌平衡相图中没有形成封闭的γ相圈。由铁铌平衡相图可知，铌在γ铁中的最大溶解度约为2 %（质量分数，下同），铌在α铁中的最大溶解度约为1.8 %[7]。

用放射性元素示踪法测得 Nb^{95} 在γ铁中的扩散系数为[8]：

1 160～1 290 ℃

$$D=530\exp\left(\frac{-82\ 300}{RT}\right)\quad(\mathrm{cm^2/s})\qquad(1)$$

而Leak[9]得到的铌在软钢奥氏体中的扩散系数则为：

$$D=400\exp\left(\frac{-80\ 000}{RT}\right)\quad(\mathrm{cm^2/s})\qquad(2)$$

式中　R——气体常数；

　　T——绝对温度。

Kurokawa等[10]在几乎完全不含间隙固溶原子的高纯Fe、Fe-0.6Si、Fe-1.5Mn、Fe-0.6Si-1.5Mn合金中测定了铌在奥氏体中的扩散系数，其结果与式(1)和式(2)基本吻合。从他们的工作可看出，锰稍微降低铌在奥氏体中的扩散系数，而硅则使之略有提高。目前，式(1)是常用的铌在γ铁中的扩散系数计算式。

至于铌在α铁中的扩散系数，现在尚未见到较为准确的测定数据，Gray等[11]曾用式(3)估算铌在铁素体中的扩散系数：

$$D=400\exp\left(\frac{-70\ 000}{RT}\right)\quad(\mathrm{cm^2/s})\qquad(3)$$

最后，用放射性元素示踪法测定的铌的自扩散系数为[12]：

1 080～2 420 ℃

$$D=8\times10^{-3}\exp\left(\frac{-83\ 500}{RT}\right)+3.7\exp\left(\frac{-104\ 700}{RT}\right)\quad(\mathrm{cm^2/s})\qquad(4)$$

2　碳氮化铌的基础数据

铌是相当强烈的碳氮化物形成元素，在大部分含铌钢中，铌主要以碳氮化物的形式存在而发挥作用。

碳、氮原子半径与铌原子半径的比值分别为约0.53和0.49（均小于0.59），因此铌的碳化物和氮化物均为简单点阵结构的间隙相。钢中通常存在的碳化铌和氮化铌为NaCl(B1)型面心立方结构的间隙相，其中的间隙原子（特别是碳原子）常会发生一定程度的缺位，使其化学组成式中碳或氮的系数成为小于1的小数，如碳化铌的化学组成式可从 $NbC_{0.686}$ 变化到NbC[13]。根据大量的试验结果可知，在低合金高强度钢中存在的碳化铌的化学组成式主要为 $NbC_{0.87}$ 至 $NbC_{0.877}$[14]，而氮化铌则因氮原子缺位甚少，故通常仍将其认为是完整的NbN。作者的试验结果则表明，在铁素体中沉淀析出的微细碳化铌中的碳原子将发生有序的缺位，而由其有序化规律可推知其化学组成式应为 $NbC_{0.875}$ (Nb_8C_7)[15]。

室温下，完整碳化铌的点阵常数为0.447 02 nm[16]（也有文献报道为0.446 9 nm[17]），摩尔体积为 1.345×10^{-5} m^3/mol，密度为7.801 g/cm^3。出现碳缺位并当其化学式由 $NbC_{0.994}$ 变化到 $NbC_{0.826}$ 时，其点阵常数由0.447 0 nm变化到0.443 3 nm[18]，基本可认为是随碳缺位程度而线性变化。由此可得 $NbC_{0.875}$ 的点阵常数为0.444 2 nm，摩尔体积为 1.320×10^{-5} m^3/mol，密度为7.837 g/cm^3。碳化铌的线膨胀系数为 6.5×10^{-6}/K（20～1 100 ℃）[19]，或为 7.02×10^{-6}/K（0～1 000 ℃）[20]，其熔点为(3 500±75) ℃，室温下的 $E=3.385\times10^5$ MPa，显微硬度为HV2 400[20]。碳化铌的定压比热容 $c_P=45.18+7.243\times10^{-3}T-9.002\times10^5/T^2$ J/(K·mol)（298～1 800 K），298 K时的形成热 $\Delta H=(-140.7\pm3.3)$ kJ/mol[20]；$NbC_{0.877}$ 的 $c_P=40.6+8.33\times10^{-3}T-6.32\times10^5/T^2$ J/(K·mol)（298～1 800 K），298

维普资讯 http://www.cqvip.com

K时，$\Delta H=-138.6$ kJ/mol[20]。

室温下氮化铌的点阵常数为0.438 8 nm[19]，摩尔体积为1.272×10^{-5} m³/mol，密度为8.405 g/cm³，线膨胀系数为10.1×10^{-6}/K(20～270 ℃)[19]，其熔点为2 050 ℃，室温显微硬度为HV1 396[20]，$c_P=36.38+22.61\times10^{-3}T$ J/(K·mol)(298～600 K)，$c_P=44.96+8.311\times10^{-3}T$ J/(K·mol)(600～1 643 K)，298 K时，$\Delta H=-249.5$ kJ/mol[20]。

钢中存在的碳化铌和氮化铌在整个固态范围内均可完全互溶而形成碳氮化铌，其点阵常数和密度可用线性内插法计算得到。

很多研究者得到碳化铌和氮化铌在γ铁中的固溶度积公式，其中常用的为：

$$\lg([Nb]\cdot[C])_\gamma=2.96-7\,510/T\pm0.2^{[14]} \quad (5)$$

$$\lg([Nb]\cdot[C]^{0.87})_\gamma=3.11-7\,520/T\pm0.1^{[14]} \quad (6)$$

$$\lg([Nb]\cdot[C]^{0.875})_\gamma=2.97-7\,500/T\pm0.06^{[21]} \quad (850\sim1\,200\ ℃) \quad (7)$$

$$\lg([Nb]\cdot[N])_\gamma=2.80-8\,500/T^{[22]} \quad (8)$$

碳化铌和氮化铌在α铁中的固溶度积非常小，试验难于测定，目前仅有由热力学数据推导而得的平衡固溶度积公式：

$$\lg([Nb]\cdot[C])_\alpha=5.43-10\,960/T^{[14]} \quad (9)$$

$$\lg([Nb]\cdot[N])_\alpha=4.96-12\,230/T^{[14]} \quad (10)$$

$$\lg([Nb]\cdot[C]^{0.875})_\alpha=4.87-10\,060/T^{[21]} \quad (300\sim1\,000\ K) \quad (11)$$

由上述固溶度积公式和碳化铌及氮化铌的理想化学配比值可计算出含铌钢中任一温度下的溶铌量[Nb]、溶碳量[C]或溶氮量[N][14]，通过稍微复杂的计算还可得出任一温度下碳氮化铌的化学组成式(即NbC_xN_{1-x}或$NbC_{0.875x}N_{1-x}$中的x)及溶铌量、溶碳量和溶氮量[23]。此外，由此还可计算出碳化铌、氮化铌及碳氮化铌在γ铁或α铁中沉淀析出时的化学自由能[24]。

微细MC或MN相在钢中沉淀析出时，与铁基体之间具有确定的位向关系，碳化铌、氮化铌及碳氮化铌也具有同样的位向关系，即：

$(100)_{MCN}//(100)_\gamma$，$[010]_{MCN}//[010]_\gamma$[25]

$(100)_{MCN}//(100)_\alpha$，$[011]_{MCN}//[010]_\alpha$[26]

由此，根据错配位错理论，可以计算出碳化铌、氮化铌与奥氏体之间的半共格界面比界面能[27]：

$$\sigma_{NbC\text{-}\gamma}=1.005\,8-0.449\,3\times10^{-3}T \quad (J/m^2) \quad (12)$$

$$\sigma_{NbN\text{-}\gamma}=0.971\,7-0.434\,0\times10^{-3}T \quad (J/m^2) \quad (13)$$

$$\sigma_{NbC_{0.875}\text{-}\gamma}=0.991\,6-0.442\,9\times10^{-3}T \quad (J/m^2) \quad (14)$$

至于它们与铁素体之间的半共格界面能，也可用类似的理论计算方法计算[28]，但由于各方向上的错配度不一样，因而比界面能也不一样，由此导致在铁素体中沉淀析出的碳化铌、氮化铌呈圆片状，其底面为$(100)_{MCN}//(100)_\alpha$面，且其径厚比以及侧面比界面能与底面比界面能之比值基本固定不变，对碳化铌而言为1.35，对氮化铌而言为1.40，各温度下比界面能的具体计算结果详见文献[28]。

碳氮化铌与奥氏体和铁素体之间的比界面能则可用线性内插法计算得到。

碳化铌、氮化铌及碳氮化铌均是非常稳定的第二相，它们在很高的温度下长时间保温仍可保持细小的尺寸，在铁基体中均匀分布时其平均尺寸的粗化规律可用下式计算[29～31]：

$$r_t^3=r_0^3+\frac{8D\sigma V_{MCN}C_V}{9RT}t=r_0^3+m^3t \quad (15)$$

式中 r_0，r_t——初始时刻和t秒后第二相的平均半径；

V_{MCN}——第二相的摩尔体积；

C_V——控制元素(这里为铌)在基体相中溶解的平衡溶质浓度(摩尔体积)；

m——粗化速率；

t——粗化时间。

根据相应的计算[32]，当钢材成分满足理想化学配比时，碳化铌的粗化速率在900 ℃时为0.216 nm/s$^{1/3}$，1 200 ℃时为3.34 nm/s$^{1/3}$，而对氮化铌来说则分别为0.130和2.08 nm/s$^{1/3}$，比Fe_3C的粗化速率小3～4个数量级。通常钢材成分并不满足理想化学配比，这时其粗化速率还将进一步减小。由此，钢中固态析出的碳氮化铌通常可保持几至几十纳米的数量级，从而充分发挥其强韧化作用。

碳氮化铌在钢中沉淀强化时，其强化机制可能是切过机制，也可能是Orowan机制，有关的理论计算表明[33]，强化机制发生转换时的临界尺寸对碳化铌而言为1.89 nm，对氮化铌为2.26 nm。因此，钢中碳氮化铌的沉淀强化机制为Orowan机制[33]。

3 结 语

根据近年来的试验及理论研究结果，同时参阅大量国外文献资料，全面地搜集总结了铌在钢中的

维普资讯 http://www.cqvip.com

物理冶金学基础数据,可供有关研究工作者及生产技术人员参考选用。

(1997年7月2日收到)

参 考 文 献

1 雍岐龙,马鸣图,吴宝榕. 微合金钢—物理和力学冶金. 北京:机械工业出版社,1989. 29

2 Brandes E A. Smithells Metals Reference Book. London: Butterworth & Co Ltd,1983. 8-8

3 Brandes E A. Smithells Metals Reference Book. London: Butterworth & Co Ltd,1983. 14-2

4 Brandes E A. Smithells Metals Reference Book. London: Butterworth & Co Ltd,1983. 15-3

5 Schlader D M, Smith J F. J. Appl. Phys.,1977,48:5062

6 Walker E, Peter M. J. Appl. Phys.,1977,48:2820

7 Storms E K, Krikorian N H. J. Phys. Chem.,1960,64:1471

8 Sparke B, James D W, Leak G M. J. Iron Steel Inst.,1965,203:152

9 Barford J. J. Iron Steel Inst.,1966,204:134

10 DeArdo A J, Gray J M, Meyer L. Fundamental Metallurgy of Niobium in Steel. In: Stuart H ed. Niobium 81. New York: AIME,1984. 685

11 Gray J M, Yeo R B G. Trans. ASM,1968,61:255

12 Einziger R E, Mundy J N, Hoff H A. Phys. Rev.,1978,B17:440

13 Huber E J, Head E L, Holly C E *et al*. J. Phys. Chem.,1961,65:1846

14 Nordberg H, Aronsson B. J. Iron Steel Inst.,1968,206:1263

15 雍岐龙,郑 鲁,孙珍宝. 金属学报,1986,22(6):A529

16 Amendola A. Polytec. Inst. Brooklyn, New York:1958

17 萨姆索诺夫 Г B 著. 冶金部科技情报所书刊编辑室 译. 难熔化合物手册. 北京:中国工业出版社,1965. 51

18 Nagakura S, Oketani S. Trans. Iron Steel Inst. Jpn.,1968,8:265

19 Brauer G. J. Less-Common Metals,1960,2:131

20 Barin I, Knache O. Thermochemical Properties of Inorganic Substances. Berlin: Springer-Verlag,1973. 566

21 郑 鲁,雍岐龙,孙珍宝. 金属学报,1987,23(6):B277

22 Johnson T H *et al*. Trans. AIME,1967,239:1651

23 雍岐龙,吴宝榕,孙珍宝,王桂金. 钢铁研究学报,1989,1(4):47

24 雍岐龙,马鸣图,吴宝榕. 微合金钢—物理和力学冶金. 北京:机械工业出版社,1989,422

25 Davenport A T, Brossard L C, Miner R E. J. Metals,1975,27(6):21

26 Baker R G, Nutting J. Precipitation Processes in Steels. ISI Special Report (64). London: ISI,1959. 1

27 雍岐龙,李永福,孙珍宝,吴宝榕. 金属学报,1988,24(5):A373

28 雍岐龙,李永福,孙珍宝,吴宝榕. 科学通报,1989,34(6):467

29 Lifshitz I M, Slyozov V V. J. Phys. Chem. Solids,1961,19:35

30 雍岐龙. 钢铁研究学报,1991,3(4):51

31 雍岐龙,白埃民,干 勇. 钢铁研究学报,1992,4(1):59

32 雍岐龙,马鸣图,吴宝榕. 微合金钢—物理和力学冶金. 北京:机械工业出版社,1989. 252

33 雍岐龙. 科学通报,1989,34(9):707