

学校编码: 10384

密级 _____

学号: 20720061152073

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

**Fe-V-X (X: Nb, Ti) 系相平衡的实验测定
及微合金钢热力学数据库的建立与应用**

**Experimental Determinations of Phase Equilibria in the Fe-V-X
(X: Nb, Ti) Systems and Development of Thermodynamic
Database of Microalloyed Steel and Its Applications**

刘 长 江

指导教师姓名: 刘 兴 军 教授

专 业 名 称: 材 料 物 理 与 化 学

论 文 提 交 日 期: 2 0 0 9 年 7 月

论 文 答 辩 日 期: 2 0 0 9 年 月

2009年7月

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文(包括纸质版和电子版)，允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

()1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于
年 月 日解密，解密后适用上述授权。

()2. 不保密，适用上述授权。

(请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。)

声明人(签名)：

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘要

低碳钢微合金化技术是 20 世纪 70 年代金属材料学科的新型研究领域,也是提高材料性能的重要技术之一。

Fe-V-X (X: Nb, Ti) 合金系是微合金钢开发中重要的子体系,同时也是有前途的金属储氢材料体系。Fe-V-X (X: Nb, Ti) 合金相图的研究是 Fe-V-Nb 和 Fe-V-Ti 合金设计及各种性能研究的基础。

本研究对 Fe-V-X (X: Nb, Ti) 系相平衡进行了深入研究,初步建立了 Fe-V-Nb-Ti-C-N 六组元的微合金钢热力学数据库,并探讨了该热力学数据库的应用。本研究主要完成的工作如下:

(1) 首次实验测定了 Fe-V-Nb 三元系在 1000 °C、1100 °C、1200 °C 和 1300 °C 下的全成分范围等温截面相图。

(2) 基于文献报道的 Fe-V、Fe-Nb 和 Nb-V 三个子二元系的优化结果,利用 CALPHAD 技术,在本研究实验结果的基础上,对 Fe-V-Nb 三元系的相平衡进行了热力学优化与计算。

(3) 实验测定了 Fe-V-Ti 三元系在 800 °C、1000 °C、1050 °C、1100 °C、1200 °C 和 1300 °C 下的全成分范围等温截面相图,基于 XRD 结果确定了新三元化合物 ϕ 相的成分为 $\text{Fe}_3\text{Ti}_6\text{V}_1$, 属六方晶系, MgZn_2 结构。

(4) 利用 CALPHAD 技术,结合文献报道的 Fe-V、Fe-Ti 和 Ti-V 二元系的优化结果,在本研究实验结果的基础上,选择和建立了合理的热力学模型,对 Fe-V-Ti 三元系的相平衡进行了热力学优化与计算。

(5) 基于本研究的研究成果和文献报道的其他二元系和三元系热力学信息,初步建立了 Fe-V-Nb-Ti-C-N 六元系相图的热力学数据库,并探讨了该热力学数据库的应用。利用该数据库计算了微合金钢的纵断面相图及不同成分微合金钢平衡凝固时相分数与温度的关系图,从相平衡角度阐明了在微合金钢中铌可以部分替代钒,且添加 0.01 wt.% Nb 的作用约与 0.02~0.05 wt.% V 的作用相当。

关键词: 微合金化 CALPHAD 相图 Fe-Nb-Ti-V-C-N 合金 热力学数据库

Abstract

Micro-alloying technology of low-carbon steel is a new field of the metallic materials in the 1970s, and is also an important method to improve the material properties.

Fe-V-X (X: Nb, Ti) alloy system is the important sub-system to develop the microalloyed steel, and is also the promising hydrogen storage material system. The study of the phase diagrams of the Fe-V-X (X: Nb, Ti) system is the basis of alloy design and investigation performance in these systems.

In the present work, the studies of phase equilibria in the Fe-V-X (X: Nb, Ti) system were experimentally carried out. The thermodynamic database of microalloyed steel system was initially developed under the framework of the CALPHAD, and its applications were discussed. Major research results are listed as follows:

(1) This work is to firstly experimentally determine four isothermal sections at 1000 °C, 1100 °C, 1200 °C and 1300 °C in the Fe-V-Nb ternary system.

(2) Based on the reports of the thermodynamic assessments of the Fe-V, Fe-Nb and Nb-V sub-binary systems in ternary Fe-V-Nb system, the thermodynamic optimization was carried out by combining the CALPHAD method with the experimental results in this study. Calculated results are in good agreement with the experimental data.

(3) Six isothermal sections at 800 °C, 1000 °C, 1050 °C, 1100 °C, 1200 °C and 1300 °C in the Fe-V-Ti ternary system were experimentally established, and a new ternary compound $\text{Fe}_3\text{Ti}_6\text{V}_1$ with a hexagonal lattice of the MgZn_2 type, which is named as the “ ϕ ” phase in this paper, was identified by XRD measurement in the Fe-V-Ti ternary system;

(4) Based on the reports of the thermodynamic assessments of the Fe-V, Fe-Ti and Ti-V sub-binary systems in ternary Fe-V-Ti system, the thermodynamic

optimization was carried out by combining the CALPHAD method with the experimental results in this study. Calculated results are in good agreement with the experimental data.

(5) The thermodynamic database of the Fe-V-Nb-Ti-C-N system was developed based on the present and previous thermodynamic assessments. Some vertical sections and phase fraction diagrams on the multicomponent systems were calculated from this database. These calculated results indicate that V can be substituted by Nb in some extent, and the effect of 0.01 wt.% Nb on the carbonitride precipitation in microalloyed steel is equivalent to that of 0.02-0.05 wt.% V.

Keywords: Microalloyed; CALPHAD; Phase diagram; Fe-Nb-Ti-V-C-N alloy; Thermodynamic database

目 录

中文摘要	I
英文摘要	II
_Toc235843111 第一章 绪论	1
1.1 Fe-V-X (X: Nb, Ti) 合金的性能特点及其应用	1
1.1.1 Fe, V, Nb, Ti 元素及 Fe-V-X (X: Nb, Ti) 合金的性能特点	1
1.1.2 Fe-V-X (X: Nb, Ti) 合金的应用	5
1.2 钢的微合金化	6
1.2.1 钒在钢中的作用及强韧化机理	8
1.2.2 铌在钢中的作用及强韧化机理	8
1.2.3 钛在钢中的作用及强韧化机理	9
1.2.4 复合微合金化	9
1.3 相图及相图计算方法	12
1.3.1 相图及其测定方法	13
1.3.2 相图计算方法	16
1.4 本论文的研究目的和内容	23
参 考 文 献	24
第二章 实验方法与热力学模型	28
2.1 实验方法	28
2.1.1 合金样品的制备	28
2.1.2 热处理方法	28
2.1.3 显微组织观察	29
2.1.4 成分分析	29
2.1.5 X-ray 结构分析	30
2.2 热力学模型	30
2.2.1 纯组元	31
2.2.2 液相和端际固溶体相	31
2.2.3 化学计量比化合物	34

2.2.4 金属间化合物溶体相	34
参 考 文 献	38
第三章 Fe-V-Nb 三元系相平衡的实验测定与热力学优化	39
3.1 引言	39
3.2 Fe-V-Nb 三元系的相图信息	39
3.2.1 基础二元系	39
3.2.2 Fe-V-Nb 三元系	44
3.3 Fe-V-Nb 三元系等温截面相平衡的实验测定	44
3.3.1 实验方法	44
3.3.2 Fe-V-Nb 三元系的实验结果与讨论	46
3.4 热力学优化与计算过程	61
3.5 计算结果与讨论	61
参 考 文 献	68
第四章 Fe-V-Ti 三元系相平衡的实验测定与热力学优化	76
4.1 引言	76
4.2 Fe-V-Ti 三元系的实验相图信息	76
4.2.1 基础二元系	76
4.2.2 Fe-V-Ti 三元系	79
4.3 Fe-V-Ti 三元系相平衡的实验测定	82
4.3.1 实验方法	82
4.3.2 Fe-V-Ti 三元系的实验结果与讨论	86
4.4 热力学优化与计算过程	105
4.5 计算结果与讨论	106
参 考 文 献	113
第五章 微合金钢热力学数据库的建立及应用	121
5.1 引言	121
5.2 微合金钢热力学数据库的建立	121
5.3 微合金钢热力学数据库的应用	124
5.3.1 基础二元系相图的计算	125
5.3.2 三元系相图的计算	135

5.3.3 Fe-Nb-Ti-V-C-N 系热力学数据库在微合金钢设计中的应用	140
参 考 文 献.....	150
第六章 总结与展望	154
6.1 总结.....	154
6.2 展望.....	155
致 谢.....	156
攻读硕士学位期间论文发表目录	157

厦门大学博硕士论文摘要库

Table of Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	II
CHAPTER 1 Introduction	1
1.1 Properties and research background of the Fe-V-X (X: Nb, Ti) based alloys	1
1.1.1 Properties of Fe, V, Nb and Ti elements.....	1
1.1.2 Research background of the Fe-V-X (X: Nb, Ti) alloys.....	5
1.2 Microalloying	6
1.2.1 Role of Vanadium in the steel and the strengthening and toughening mechanism.....	8
1.2.2 Role of Niobium in the steel and the strengthening and toughening mechanism.....	8
1.2.3 Role of Titanium in the steel and the strengthening and toughening mechanism.....	9
1.2.4 Composite micro-alloying.....	9
1.3 Phase diagram and CALPHAD method	12
1.3.1 Phase diagram and its determination method.....	13
1.3.2 CALPHAD method.....	16
1.4 Major purpose and content of this work	23
Reference	24
CHAPTER 2 Experimental methods and thermodynamic models ..	28
2.1 Experimental methods used in this work	28
2.1.1 The preparation of alloy samples.....	28
2.1.2 Heat treatment method.....	28
2.1.3 Observation of microstructures.....	29
2.1.4 Determination of alloy composition.....	29
2.1.5 Analyzation of structures by XRD.....	30
2.2 Thermodynamic models used in this work	30
2.2.1 Pure elements.....	31

2.2.2 Liquid and other solutions.	31
2.2.3 Stoichiometric phases.	34
2.2.4 Intermetallic compounds.	34
Reference.	38
CHAPTER 3 Experimental determination and thermodynamic assessment in the Fe-V-Nb ternary system.	39
3.1 Introduction.	39
3.2 Information on the Fe-V-Nb ternary system.	39
3.2.1 Basic binary system.	39
3.2.2 The Fe-V-Nb ternary system.	44
3.3 Experimental investigation of phase equilibria in the Fe-V-Nb ternary system.	44
3.3.1 Experimental method.	44
3.3.2 Experimental results and discussion.	46
3.4 Optimization procedure.	61
3.5 Results and discussion.	61
Reference.	68
CHAPTER 4 Experimental determination and thermodynamic assessment in the Fe-V-Ti ternary system.	76
4.1 Introduction.	76
4.2 Information on the Fe-V-Ti ternary system.	76
4.2.1 Basic binary system.	76
4.2.2 The Fe-V-Ti ternary system.	79
4.3 Experimental investigation of phase equilibria in the Fe-V-Ti ternary system.	82
4.3.1 Experimental method.	82
4.3.2 Experimental results and discussion.	86
4.4 Optimization procedure.	105
4.5 Results and discussion.	106

Reference.....	113
CHAPTER 5 Development of thermodynamic database of microalloyed steel and its applications.....	121
5.1 Introduction.....	121
5.2 Development of thermodynamic database of microalloyed steel.....	121
5.3 Applications of thermodynamic database of microalloyed steel.....	124
5.3.1 Thermodynamic calculation of the binary system in this senary system.....	125
5.3.2 Thermodynamic calculation of the ternary system in this senary system.....	135
5.3.3 Applications in the design of microalley steel.....	140
Reference.....	150
CHAPTER 6 Summary and expectation.....	154
6.1 Summary.....	154
6.2 Expectation.....	155
Acknowledgements.....	156
Publications.....	157

第一章 绪论

1.1 Fe-V-X (X: Nb, Ti) 合金的性能特点及其应用

1.1.1 Fe, V, Nb, Ti 元素及 Fe-V-X (X: Nb, Ti) 合金的性能特点

1.1.1.1 Fe, V, Nb, Ti 元素的性能特点

(1) Fe 元素性能特点

铁 (Iron) 元素在门捷列夫元素周期表中属于 VIII 族金属, 化学符号为 Fe, 原子序数是 26, 原子量是 55.85。纯铁的主要物理性质^[1, 2]见表 1.1。

铁是古代就已知金属之一。铁矿石是地壳主要组成成分之一, 铁在自然界中分布极为广泛, 但人类发现和利用铁却比黄金和铜要晚。首先是由于天然单质状态的铁在地球上非常稀少, 而且它容易氧化生锈, 加上它的熔点 (1812 K) 又比铜 (1356 K) 高得多^[1], 就使得它比铜难于熔炼。人类最早发现的铁是从天空落下来的陨石, 陨石中含铁的百分比很高, 是铁和镍、钴等金属的混合物, 在融化铁矿石的方法尚未问世, 人类不可能大量获得生铁的时候, 铁一直被视为一种带有神秘性的最珍贵的金属。

铁是地球上分布最广的金属之一。约占地壳质量的 5.1%, 居元素分布序列中的第四位^[2], 仅次于氧、硅和铝。金属铁比铁具有更强的硬度和延展性, 但磁性较差, 与钒, 镍, 铝等共熔可得良好的磁性钢。铁同水和空气不发生作用, 但能迅速地被盐酸、硫酸和硝酸所侵蚀, 还会缓慢地被氢氟酸、氨水和氢氧化钠所侵蚀^[2]。

在工业社会, 铁是最有用、最价廉、最丰富的金属之一。工农业生产中, 铁是最重要的基本结构材料, 铁合金用途广泛, 国防和战争更是钢铁的较量, 钢铁的年产量代表一个国家的现代化水平。

(2) V 元素的性能特点

钒 (Vanadium) 在门捷列夫元素周期表中位于 VB 族, 化学符号为 V, 原子序数是 23, 原子量是 50.94。纯钒的主要物理性质^[3, 4]见表 1.1。

钒的分布非常广泛, 遍布全世界。在地壳中, 钒的含量并不少, 平均在两万个原子中, 就有一个钒原子, 比铜、锡、锌、镍的含量都多, 但钒的分布太分散

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库