

多元合金化对 25Cr 高铬铸铁的热力学及动力学的影响

宋绍峰¹, 杨 阳¹, 孙汇彬¹, 刘秀珍¹, 张 涛¹, 李秀兰²

(1. 重庆机电职业技术大学, 重庆 402760; 2. 四川轻化工大学, 四川宜宾 644002)

摘要: 探讨了V、Ti、Nb、Mo多元合金化对25Cr高铬铸铁凝固热力学及动力学的影响。分析表明, 随合金元素含量增加, 产生 M_xC 型高熔点碳化物的热力学吉布斯自由能 ΔG 对温度变化的敏感性、依赖度降低, 而形成铬碳化物的反应吉布斯自由能 ΔG 对温度的依赖度基本不变。内生高熔点 M_xC 型碳化物的热力学倾向随合金元素含量增加而加强, 强碳化物形成元素对碳原子的相互牵引交错竞争增强。凝固过程中碳原子偏摩尔势能、活度降低增强了扩散壁垒, 碳原子主要以空位、间隙机制扩散。合金化元素相互间承受各向牵制力致使团簇聚集阻力增强, 热力学条件满足时某些 M_xC 型高熔点碳化物的动力学条件不一定满足。

关键词: 多元合金化; 25Cr; 高铬铸铁; 热力学; 动力学

继普通铸铁、镍硬铸铁之后, 高铬铸铁作为公认的第三代耐磨铸铁在矿山、机械、冶金、电力等行业获得了广泛应用^[1-3]。其铸铁件的耐磨性由基体相和碳化物相协同决定, 碳化物形态、尺寸、数量分布直接影响零部件的可靠寿命, 掌握碳化物的析出长大机制, 尤其在高熔点异质核心和强化相方面一直以来都是研究者们关注的重点。截止目前高铬铸铁件表征在高硬度、低韧性的缺点犹然存在, 为此, 国内外学者为了进一步改善组织工艺提高性能进行了大量的科学研究, 有关合金化、孕育变质、热处理、成分及工艺优化等方面屡见报道^[4-17], 并在理论和实际应用上都取得了成绩。综上所述, 其本质致力于改善影响材料组织性能的热力学、动力学条件。在倡导“微元素、低成本、高性能”的前提下, 从成分角度对系统热力学及动力学进行探讨, 对深究开发提升产品质量就显得及其重要, 而在此方面对于高铬铸铁系统却罕见报道。本研究在拟定成分基础上, 通过多元合金化, 对影响组织中碳化物形成的热力学驱动力(高熔点碳化物生成趋势)及动力学问题(原子扩散能垒)进行探讨分析, 可为后续开发研究提供些许认知和参考。

1 碳化物热力学探讨

试验拟定成分如表1所示, 改变V、Ti、Nb、Mo强碳化物形成元素含量, 计算Fe-C-Cr系统经多元合金化后形成碳化物的吉布斯自由能, 分析合金元素在Fe-C-Cr合金体系中的作用及形成各种碳化物的热力学驱动力。

表1 合金成分
Table 1 Nominal chemical composition

编号	C	Cr	Si	Mn	S	P	Ni	Cu	V	Ti	Nb	Mo	$w_B / \%$
1 [#]	3.0	25	1.0	0.8	≤0.04	≤0.05	1.0	1.0	0	0	0	0	
2 [#]	3.0	25	1.0	0.8	≤0.04	≤0.05	1.0	1.0	0.2	0.2	0.2	0.2	
3 [#]	3.0	25	1.0	0.8	≤0.04	≤0.05	1.0	1.0	0.5	0.5	0.5	0.5	
4 [#]	3.0	25	1.0	0.8	≤0.04	≤0.05	1.0	1.0	0.8	0.8	0.8	0.8	

作者简介:

宋绍峰(1986-), 男, 高级工程师, 硕士, 主要研究方向为耐磨材料凝固及热处理仿真设计。电话: 13594082732, E-mail: songshaofeng1986@163.com

中图分类号: TG143.7
文献标识码: A
文章编号: 1001-4977(2022)10-1222-07

基金项目:

重庆市教委科技项目(KJQN202003703、KJQN202003704)。

收稿日期:

2021-12-22 收到初稿,
2022-01-20 收到修订稿。

1.1 微量元素在 Fe-C-Cr 熔体中形成碳化物的趋势

以2号中Ti元素为例，在一定条件下当组元Ti溶入熔体后，发生如下反应：

$$C=[C] \quad \Delta G^0=22\ 590-42.26T \quad (1)$$

$$Ti=[Ti] \quad \Delta G^0=-25\ 100-44.98T \quad (2)$$

$$Ti+C=TiC_{(s)} \quad \Delta G^0=-184\ 800+12.55T \quad (3)$$

将式(3)-(2)-(1)得：

$$[Ti]+[C]=TiC_{(s)} \quad \Delta G^0=-182\ 290+99.79T \quad (4)$$

文献[18]指出多组元系统中*i*组元的活度系数表示成对数形式有 $\lg f_i = \sum_{j=1}^n e_i^j [%j]$ ，*j*代表2, 3, 4, ...*n*各组元，*e_i^j*表示组元间相互作用系数，[%*j*]为各组元的质量分数。

根据上述活度系数对数形式，该熔体中Ti在标准温度1 600 °C时活度系数展开对数形式可表示为：
 $\lg f_{Ti}^{1600\text{ °C}} = e_{Ti}^C [%Ti] + e_{Ti}^{Si} [%Si] + e_{Ti}^{Mn} [%Mn] + e_{Ti}^S [%S] + e_{Ti}^P [%P] + e_{Ti}^{Cr} [%Cr] + e_{Ti}^{Mo} [%Mo] + e_{Ti}^V [%V] + e_{Ti}^{Ti} [%Ti] + e_{Ti}^{Nb} [%Nb] + e_{Ti}^{Ni} [%Ni] + e_{Ti}^{Cu} [%Cu]$

相关文献资料^[18-20]指出在1 600 °C时组元对Ti原子的活度相互作用系数：*e_{Ti}^C* = -0.209，*e_{Ti}^{Si}* = -0.026，*e_{Ti}^{Mn}* = 0.009，*e_{Ti}^S* = -0.06，*e_{Ti}^P* = -0.209，*e_{Ti}^{Cr}* = 0.055，*e_{Ti}^{Mo}* = 0.013，*e_{Ti}^V* = 0.029，*e_{Ti}^{Ti}* = 0.048，*e_{Ti}^{Nb}* = 0.028，*e_{Ti}^{Ni}* = 0.011，*e_{Ti}^{Cu}* = 0.001，已知拟定2号样中组元质量分数：
 %3.0C，%25Cr，%1.0Si，%0.8Mn，%0.04S，%0.05P，%1.0Ni，%1.0Cu，%0.2V，%0.2Ti，%0.2Nb，%0.2Mo，将活度相互作用系数及组元百分含量带入Ti在1 600 °C的活度系数对数展开公式，计算在1 600 °C时Ti原子对数形式活度系数为 $\lg f_{Ti}^{1600\text{ °C}} = 0.76$ ，同理可计算C原子对数形式活度系数 $\lg f_C^{1600\text{ °C}} = 0.64$ 。

又因 $\ln f_i = \ln 10 \times \lg f_i$ ，转换计算得 $\ln f_{Ti}^{1600\text{ °C}} = 1.75$ ， $\ln f_C^{1600\text{ °C}} = 1.47$ 。

关于铁基合金的热力学数据（活度相互作用系数、标准吉布斯自由能）目前大多在炼钢温度1 600 °C（1 873 K）下测定，而实际铸铁合金熔炼温度往往低于1 600 °C，为有效利用1 600 °C时的热力学数据来计算F-C-M合金溶液某温度下的热力学数据，将此Fe-C-Cr溶液似为规则溶液，文献[21]指出某温度下活度系数与1 600 °C时关系 $\frac{\ln f(T_i)}{\ln f(T)} = \frac{T}{T_i}$ （*T_i* = 1 600 °C），即 $\ln f(T) = \frac{T_i \ln f(T_i)}{T}$ ，将计算结果 $\ln f_{Ti}^{1600\text{ °C}} = 1.75$ ， $\ln f_C^{1600\text{ °C}} = 1.47$ ，

带入上式，可得某温度下Ti、C原子的对数形式的活度系数 $\ln f_{Ti}^T = \frac{3\ 278}{T}$ ， $\ln f_C^T = \frac{2\ 760}{T}$ 。

根据反应自由能：

$$\Delta G = \Delta G_0 - RT \ln (f_{Ti} \times [%Ti] \times f_C \times [%C]) \quad (5)$$

将以上计算结果代入式(5)可得TiC吉布斯自由

能随温度变化规律：

$$\Delta G_{TiC} = -232\ 466 + 104T \quad (6)$$

同理计算可得2号样中其他强碳化物形成元素V、Nb、Mo凝固生成高熔点碳化物的吉布斯自由能温度关系式，如表2所示。

表2 2号样碳化物吉布斯自由能变化规律
Table 2 Variation of carbides Gibbs free energy of No.2

碳化物	$\Delta G / (J \cdot mol^{-1})$
VC	-130 962+101T
V ₂ C	-158 600+154T
NbC	-191 889+101T
Nb ₂ C	-258 152+176T
MoC	-146 416+93T
Mo ₂ C	-142 307+160T

绘制经多元合金化后2号试样中强碳化物元素产生第二相吉布斯自由能温度变化图，如图1所示。

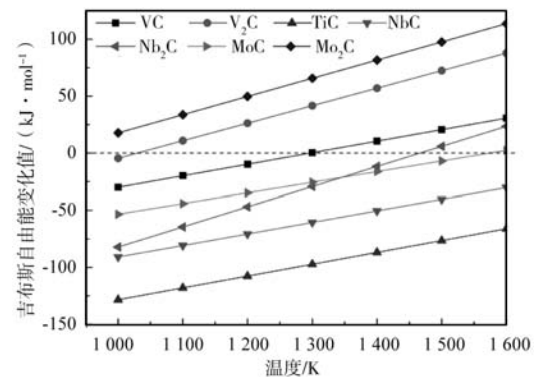


图1 2号样碳化物 ΔG -*T*图

Fig. 1 ΔG -*T* diagram of No. 2 carbide

根据以上方法，同理可计算出3、4号样中强碳化物形成元素生成碳化物的吉布斯自由能与温度的关系式，如表3所示，其关系图如图2、图3所示。

表3 3、4号样碳化物吉布斯自由能变化规律
Table 3 Variation of carbides Gibbs free energy of No.3 and No.4

碳化物	$\Delta G / (J \cdot mol^{-1})$	
	3号	4号
TiC	-233 030+96T	-233 654+92T
VC	-131 071+94T	-131 528+90T
V ₂ C	-159 497+139T	-160 876+131T
NbC	-192 296+94T	-192 761+90T
Nb ₂ C	-259 647+160T	-261 044+151T
MoC	-146 358+86T	-146 200+82T
Mo ₂ C	-142 875+145T	-143 022+137T

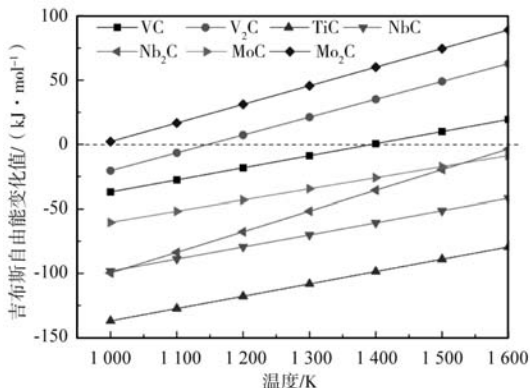


图2 3号样碳化物 ΔG-T图

Fig. 2 ΔG-T diagram of No. 3 carbide

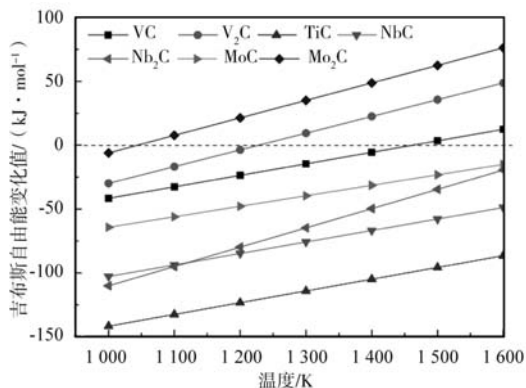


图3 4号样碳化物 ΔG-T图

Fig. 3 ΔG-T diagram of No. 4 carbide

1.2 高熔点碳化物的热力学分析

图1可见, T 小于 1 500 K 时, 2号成分中 ΔG_{NbC} 、 ΔG_{TiC} 、 ΔG_{MoC} 均小于 0, 满足热力学条件, 有生成这些碳化物的可能性, 其生成碳化物的热力学趋势为: $TiC > NbC > MoC$, 即在热力学上生成 TiC 最稳定, 而 MoC 最差; 在熔体液态温度范围内, ΔG_{Nb_2C} 、 ΔG_{V_2C} 、 ΔG_{Mo_2C} 、 ΔG_{VC} 均大于 0, 热力学条件不满足。

由图2、3可见, 3、4号成分中产生各种类型碳化物的吉布斯曲线较图1沿纵坐标轴下移, 偏移负值更大。1 500 K 时, 3号试样中的 ΔG_{V_2C} 、 ΔG_{Mo_2C} 、 ΔG_{VC} 仍然大于 0, 热力学条件不满足; 而 ΔG_{VC} 仅在温度小于 1 400 K 时小于 0, 虽满足热力学条件, 但此时 $Fe-C-Cr$ 熔体已凝固。

图3可见, 在熔体液态温度范围之内, 4号样中有 ΔG_{V_2C} 、 $\Delta G_{Mo_2C} > 0$, 不满足热力学条件, 而其余 $\Delta G (M_iC) < 0$ 均满足, 其产生高熔点碳化物趋势为: $TiC > NbC > Nb_2C > MoC > VC$ 。

纵观图1-图3, 在其他条件 (压力 P 、温度 T 、工艺条件等) 一致而成分不一致时, 编号 2→4 熔体中产生高熔点碳化物的吉布斯自由能对温度的导数变化偏小, 即其斜率趋势为 $\frac{d(\Delta G)_2}{dT} > \frac{d(\Delta G)_3}{dT} > \frac{d(\Delta G)_4}{dT}$,

产生高熔点碳化物的熔体吉布斯自由能变化由于成分原因导致系统能量发生改变, 对温度的敏感性、依赖程度逐渐降低, 不同合金化程度对生成高熔点碳化物所需的热力学吉布斯自由能影响较大, 各强碳化物元素对碳原子的牵制力交错竞争加强。

1.3 铬碳化物的热力学分析

为进一步探究多元合金化后对 M_7C_3 、 $M_{23}C_6$ 型碳化物的影响, 计算多元合金化对 Cr_7C_3 、 $Cr_{23}C_6$ 型碳化物的反应吉布斯自由能的影响, 以 2 号样为例计算如下。

$$Cr=[Cr] \quad \Delta G^0=19\,250-48.86T \quad (7)$$

$$7Cr+3C=Cr_7C_3 \quad \Delta G^0=-153\,600-37.2T \quad (8)$$

$$23Cr+6C=Cr_{23}C_6 \quad \Delta G^0=-309\,600-77.4T \quad (9)$$

将式 (8) - 7×(7) - 3×(1) 得:

$$7[Cr]+3[C]=Cr_7C_3 \quad \Delta G^0=-356\,120+418T \quad (10)$$

将 (9) - 23×(7) - 6×(1) 得:

$$23[Cr]+6[C]=Cr_{23}C_6 \quad \Delta G^0=-887\,890+125\,4T \quad (11)$$

计算熔体中 Cr 原子对数形式的活度系数方法与上述计算 TiC 高熔点碳化物一样, 通过计算得 1 600 °C 时 Cr 原子的对数形式活度系数为 $\lg f_{Cr}^{1600\text{ °C}} = -0.04$ 。

根据 $\ln f_i = \ln 10 \times \lg f_i$ 的关系进一步 $\lg f_{Cr}^{1600\text{ °C}} = -0.09$ 。

又根据文献[21]某温度下活度系数与 1 600 °C 的关系

$$\ln f(T) = \frac{T_i \ln f(T_i)}{T}, \text{ 进一步得 } \ln f_{Cr}^T = \frac{-169}{T}。$$

将上述计算的 Cr_7C_3 、 $Cr_{23}C_6$ 标准吉布斯自由能公式 (10)、(11), Cr 及 C 在某温度下的对数活度关系式结果带入反应吉布斯自由能与标准吉布斯自由能关系式 (5) 可得 Cr_7C_3 、 $Cr_{23}C_6$ 型碳化物反应吉布斯自由能温度关系式:

$$\Delta G_{Cr_7C_3} = -415\,096+203T \quad (12)$$

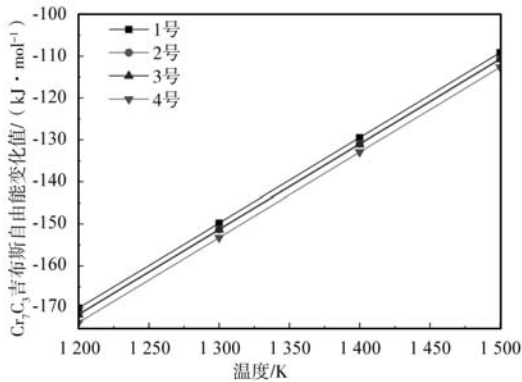
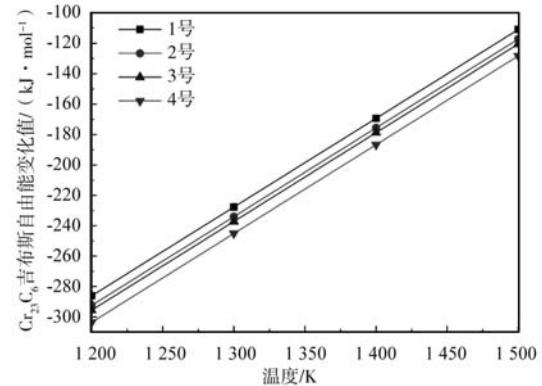
$$\Delta G_{Cr_{23}C_6} = -993\,202+584T \quad (13)$$

同理可计算其他试样的 Cr_7C_3 、 $Cr_{23}C_6$ 型碳化物吉布斯自由能的温度关系式, 结果见表 4 所示, 吉布斯自由能与温度关系曲线如图 4、图 5。

从图 4、图 5 结果可见, 1 号到 4 号样生成 Cr_7C_3 、 $Cr_{23}C_6$ 型碳化物的反应吉布斯自由能沿纵坐标向下偏移, 即势能呈加强趋势。正是由于强化物元素对碳原子的交互竞争作用, 强化了碳化物的热力学驱动力。而从图可见产生 Cr_7C_3 、 $Cr_{23}C_6$ 型碳化物反应吉布斯自由能与温度的依赖关系上基本一致, 即其斜率 $\frac{d(\Delta G)_1}{dT} = \frac{d(\Delta G)_2}{dT} = \frac{d(\Delta G)_3}{dT} = \frac{d(\Delta G)_4}{dT}$ 一致, 主要因 Cr 元素为 $Fe-C-Cr$ 系统主体元素之一, 所添加微量的合金元素含量还不足以改变形成铬碳化物热力学驱动力 ΔG 对温度的依赖度。

表4 Cr_7C_3 、 Cr_{23}C_6 吉布斯自由能变化规律
Table 4 Variation of Cr_7C_3 and Cr_{23}C_6 carbides Gibbs free energy

碳化物	$\Delta G/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
Cr_7C_3	$-413\ 667+203T$	$-415\ 096+203T$	$-415\ 262+203T$	$-417\ 124+203T$
Cr_{23}C_6	$-986\ 904+584T$	$-993\ 202+584T$	$-996\ 377+584T$	$-10\ 042\ 288+584T$

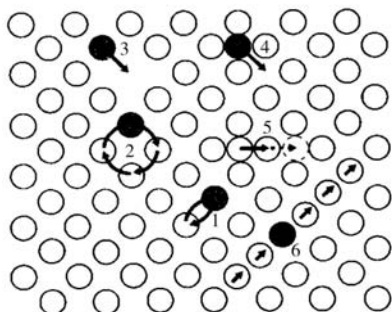
图4 Cr_7C_3 碳化物 $\Delta G-T$ 图Fig. 4 $\Delta G-T$ diagram of Cr_7C_3 carbide图5 Cr_{23}C_6 碳化物 $\Delta G-T$ 图Fig. 5 $\Delta G-T$ diagram of Cr_{23}C_6 carbide

2 原子扩散动力学探讨

2.1 碳原子扩散机制

熔体在液态中存在的能量、结构、成分等起伏为凝固形核、原子扩散提供相应驱动力，凝固过程原子在其平衡位置作热振动，从一个平衡位置跳到另一个平衡位置，发生迁移扩散，一些可能的扩散机制如图6所示^[22]。

图6中1所示的直接交换机制受温度条件影响较大，且周围环境中相邻原子半径、间距、周围原子的阻碍、牵引力限制等影响，使得直接交换机制往往需要大的激活能、畸变能。在经过多元合金化的Fe-C-Cr熔体中，C原子半径小，其含量相对Fe、Cr少，不是最大的主体元素，且合金化后带来较多的不同于C的异类原子，异类原子对碳原子产生的交错竞争力等都将使得直接交换机制更加困难，故这种直接交换机制在Fe-



1. 直接交换 2. 环形交换 3. 空位 4. 间隙 5. 推填 6. 挤列

图6 晶体中原子扩散机制

Fig. 6 Atomic diffusion mechanism in crystal

C-Cr系统中发生概率小或者不可能发生。

图6中2所示的环形交换机制，虽然涉及的能量小于直接交换机制，但C原子在Fe-C-Cr体系中受周围强碳化物元素、基体铁原子运动的约束，产生可能性仍然偏小。

而图6中所示的空位、间隙机制，正是C原子在Fe-C-Cr体系中的主要运动扩散方式。熔体凝固过程存在较多间隙、空位，原子以空位及间隙机制扩散，所需能量较小，且C原子相对于Fe、Cr原子及合金化原子的半径小，更易在大原子之间的空隙及空位中扩散。

经多元合金化后，Fe-C-Cr三元体系在凝固过程中，合金熔体中的碳原子扩散可分为三个阶段。第一阶段，液态到固液态，碳原子扩散以空位机制为主导，此时熔体温度较高，平衡空位浓度较大，并伴随有间隙扩散机制（包括推填、挤列，如图6中5、6所示），其扩散系数 D 为： $D_{\text{空位}} > D_{\text{间隙}}$ ；第二阶段，固液态到完全凝固，碳原子扩散以间隙扩散机制为主，以及少量的空位机制， $D_{\text{间隙}} > D_{\text{空位}}$ ；第三阶段，完全凝固态至室温，此时已经完全凝固，主要表现在晶体缺陷、位错、晶界等周围原子的扩散，以及晶粒内部的少量扩散，扩散系数表现为 $D_{\text{缺陷}} > D_{\text{晶粒内部}}$ 。

通过Jmtpro软件计算近似表征C原子在Fe-C-Cr系统中经多元合金化后的偏摩尔势能和活度，如图7所示。由图可见，1号-4号Fe-C-Cr体系经多元合金化后，碳原子偏摩尔吉布斯自由能及活度均较未合金化向下偏移。受多元强碳化物元素的影响，2-4号样中碳原子在以上三阶段的活度较1号均偏小，且偏摩尔势能值更

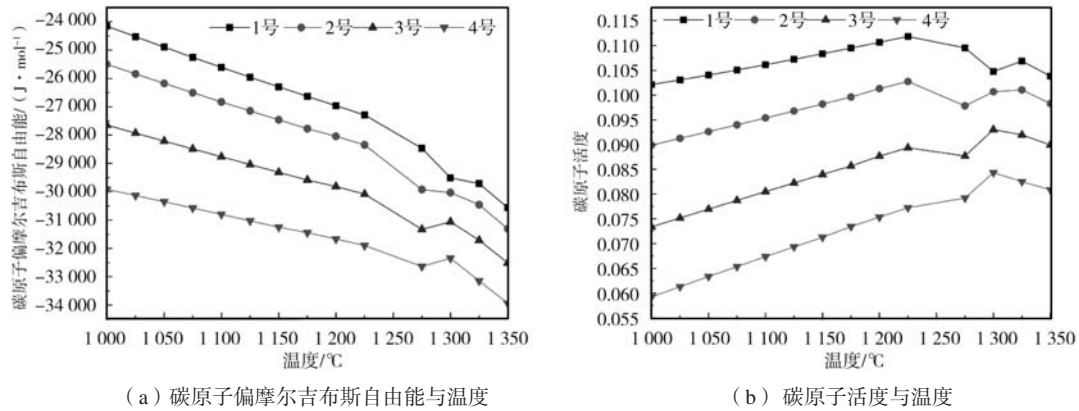


图7 碳原子活度及偏摩尔吉布斯自由能

Fig. 7 Carbon atom activity and partial molar Gibbs free energy

负，增强了粒子的移动扩散壁垒。

2.2 碳原子扩散模型及讨论

同一工艺条件下Fe-C-Cr熔体经多元合金化后，化学成分改变不但体现在影响了熔体凝固过程中的温度场、浓度场，合金元素在熔体凝固过程中的排列状态也显著改变，最终直接影响到C原子的扩散。图8a、b分别近似表征了高铬白口铸铁未合金化（1号）及合金化（2-4号）后试样凝固过程中第二阶段的原子分布、C原子扩散、受牵制状态模型。

上述分析已知熔体中C原子主要以空位及间隙机制扩散，试样1未合金化，熔体从凝固第一阶段到第三阶段，除了温度降低抑制碳原子扩散，C原子扩散过程中还受限于Cr、Fe原子的牵制，杂质元素的阻碍。铬、铁原子均为碳化物形成元素对碳原子吸引牵制，在晶

体凝固长大过程中将制约C原子扩散聚集，当达到一定Cr/C时，Fe、C、Cr原子聚集凝固形成 M_7C_3 型碳化物晶核，随着原子的继续扩散富集，晶体不断长大；然而这种互相制约的作用有限，表现结果为对C原子扩散限制不足，碳化物生长迅速。

2-4号样经合金化后，C原子扩散将受到合金元素更大的限制，如图8b所示。高温液态熔体原子分布均匀，C原子周围除了聚集主元素Cr、Fe原子，微合金化元素V、Ti、Nb等也将在C原子周围富集。凝固过程中，C先与强碳化物形成元素V、Ti、Nb形成高熔点碳化物，剩余C原子扩散形成 M_7C_3 、 $M_{23}C_6$ 型碳化物。在扩散过程中，C将受到V、Ti、Nb高熔点碳化物、原有杂质、Fe、Cr、剩余V、Ti、Nb等原子的影响，其周围分布的高熔点碳化物、合金化元素对碳原子的扩散过程存有拉拽牵制作用，表现在对C原子的吸引或阻碍。

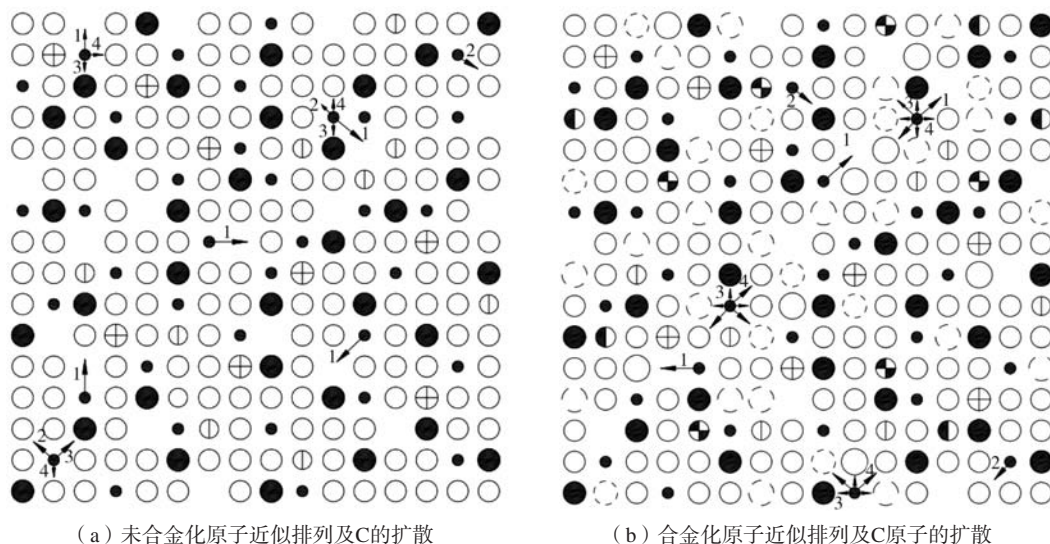


图8 未合金化、合金化原子近似排列及C的扩散

Fig. 8 Approximate arrangement of unalloyed, alloying atoms and diffusion of C

注：白色，Fe；小黑点，C；大黑点，Cr；圆中加竖线，Si；圆中加十字线，Mn；其他圆圈，合金元素；图中箭头1表示空位扩散，2表示间隙扩散，3、4分别代表Cr、Fe原子对碳原子扩散的约束；其他箭头表示合金化原子对碳原子扩散的制约。

四周的吸引力致使碳原子向任意方向扩散都将受到四周“合金元素牵制力”的抑制，反之也增强了合金化元素的聚集阻力；而合金化中所添加的Cu、Ni元素，也能在C原子扩散过程中阻碍碳原子的扩散，最终共同作用导致碳化物生长缓慢以至某些 M_xC 碳化物在热力学驱动力满足的同时而动力学能垒难以跨越。

2.3 碳化物原子含量

进一步通过Jmatpro软件近似表征1-4号样 M_7C_3 型碳化物原子含量，如图9所示。可见，随着Fe-C-Cr系统合金化，凝固析出 M_7C_3 型碳化物中包含的合金元素增加，表明合金元素在熔体凝固过程中与C原子交互作用，牵制竞争增强，进一步影响C原子的扩散过程。

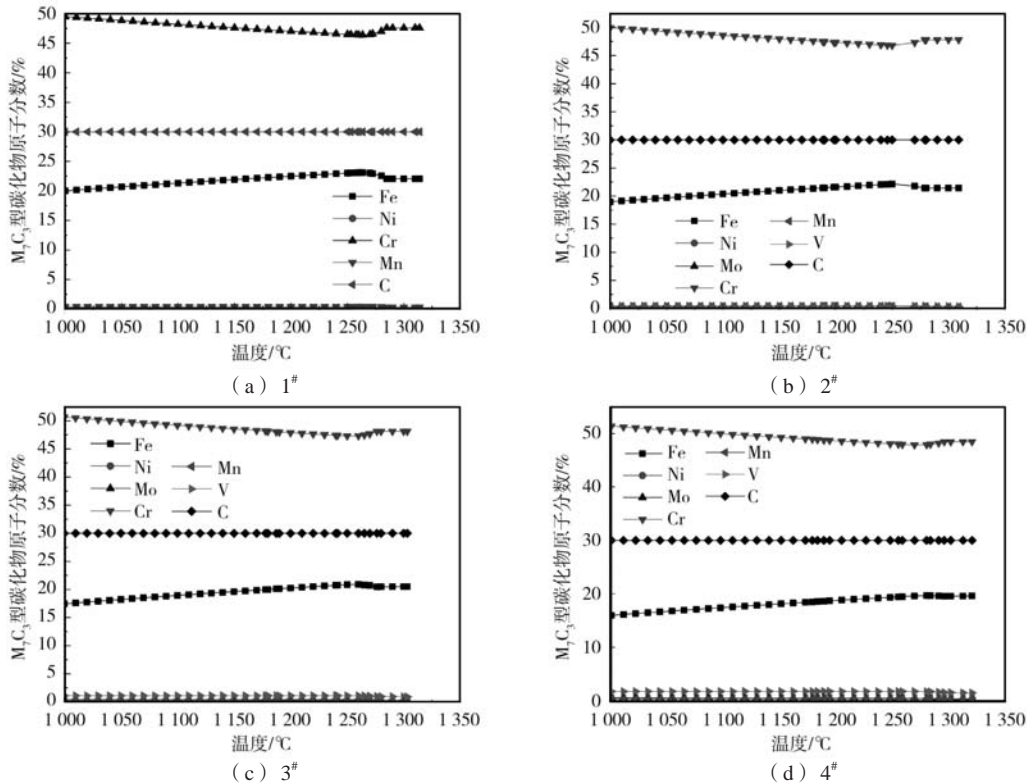


图9 M_7C_3 型碳化物原子含量随温度的变化规律

Fig. 9 Atomic content variation of M_7C_3 type carbide with temperature

3 结论

(1) 随合金元素含量增加，产生 M_xC 型高熔点碳化物的热力学吉布斯自由能 ΔG 对温度变化的敏感性、依赖度降低，而形成铬碳化物反应的吉布斯自由能 ΔG 对温度的依赖度基本不变。

(2) 内生高熔点 M_xC 型碳化物的热力学倾向随合金元素含量增加而增大，强碳化物形成元素对碳原子

的相互牵引交错竞争增强。

(3) 凝固过程中碳原子偏摩尔势能、活度降低增强了扩散壁垒，碳原子主要以空位、间隙机制扩散。

(4) 合金化元素相互间也承受各向牵制力致使团簇聚集阻力增强，热力学条件满足时某些 M_xC 型高熔点碳化物的动力学条件不一定满足。

参考文献:

- [1] 郭克星, 夏鹏举. 高铬铸铁耐磨性的研究进展与展望 [J]. 铸造技术, 2018, 39 (9): 2138-2141.
- [2] CHUNG R J, TANG X, LI D Y, et al. Effect of titanium addition on microstructure and wear resistance of hypereutectic high chromium cast iron Fe-25wt.%Cr-4wt.%C [J]. Wear, 2009, 267 (1-4): 356-361.
- [3] 魏世忠, 徐流杰. 钢铁耐磨材料研究进展 [J]. 金属学报, 2020, 56 (4): 523-538.
- [4] ZHANG Y, SONG R, PEI Y, et al. The formation of TiC-NbC core-shell structure in hypereutectic high chromium cast iron leads to significant refinement of primary M_7C_3 [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 824: 153806.
- [5] 刘凤伟, 季峰, 张艳, 等. 钛含量对高铬铸铁耐磨性能的影响 [J]. 铸造, 2021, 70 (1): 68-73.

- [6] HAO Feifei, LI Da, DAN Ting, et al. Effect of rare earth oxides on the morphology of carbides in hardfacing metal of high chromium cast iron [J]. *Journal of Rare Earths*, 2011, 29 (2): 168-172.
- [7] BEDOLLA-JACUINDE A, CORREA R, QUEZADA J G, et al. Effect of titanium on the as-cast microstructure of a 16% chromium white iron [J]. *Materials Science & Engineering A*, 2005, 398 (1-2): 297-308.
- [8] DUPIN P, SCHISSLER J M. Influence of additions of silicon, molybdenum, vanadium, and tungsten upon the structural evolution of the as-cast state of a high-chromium cast (20%Cr, 2.6%C) [J]. *AFS Trans.*, 1984, 92 (1): 355.
- [9] GUO Erjun, WANG Lihua, WANG Liping, et al. Effects of RE, V, Ti and B composite modification on the microstructure and properties of high chromium cast iron containing 3% molybdenum [J]. *Rare Metals*, 2009, 28 (6): 606-611.
- [10] RAZAQ A, YIN Y, ZHOU J, et al. Influence of alloying elements Sn and Ti on the microstructure and mechanical properties of gray cast iron [J]. *Procedia Manufacturing*, 2019, 37: 353-359.
- [11] 平兆福, 郑宝超, 涂小慧, 等. 定向凝固技术在高铬铸铁中的应用 [J]. *铸造*, 2021, 70 (8): 899-905.
- [12] HUANG Zhifu, XING Jiandong, ZHANG Anfeng. Microstructure and property of hypereutectic high chromium cast iron prepared by slope cooling body-centrifugal casting method [J]. *J. Mater. Sci. Technol.*, 2006, 22 (6): 775-778.
- [13] 皇志富, 黄卫东, 张安峰, 等. 半固态过共晶高铬铸铁的冲击及磨损性能研究 [J]. *西安交通大学学报*, 2005, 39 (7): 775-778.
- [14] 皇志富, 邢建东, 贺伟. 重熔时间对半固态过共晶高铬铸铁初生相的影响 [J]. *西安交通大学学报*, 2005, 39 (3): 282-285.
- [15] 黄鹏, 纪秀林, 吴怀超, 等. 冷却速度对高铬铸铁凝固组织及耐磨性的影响 [J]. *铸造*, 2019, 68 (8): 854-859.
- [16] 史磊, 张凤营. 热处理工艺对Cr26型高铬铸铁组织和性能的影响 [J]. *铸造*, 2017, 66 (4): 408-410, 417.
- [17] 李峰, 左立杰, 颜敏辉, 等. 球化退火及后续热处理对高铬耐磨铸铁组织与性能的影响 [J]. *铸造*, 2016, 65 (12): 1185-1188.
- [18] 梁英教, 车荫昌. *无机物热力学数据手册* [M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1993.
- [19] DING X Y, FAN P, WANG W Z. Thermodynamic calculation for alloy systems [J]. *Metall. Mater. Trans. B*, 1999, 30 (2): 271-277.
- [20] JU T H, DING X Y, ZHANG L, et al. A general model for solutes activity interaction parameters in dilute metallic solutions [J]. *ISIJ International*, 2020, 60 (11): 2416-2424.
- [21] 李秀兰, 周新军, 谢文玲, 等. 合金化对高铬铸铁相析出的影响 [J]. *金属热处理*, 2015 (7): 78-81.
- [22] 胡庚祥, 蔡珣, 戎咏华. *材料科学基础* [M]. 2版. 上海交通大学出版社, 2006.

Effect of Multi Alloying on Thermodynamics and Dynamics of 25Cr High Chromium Cast Iron

SONG Shao-feng¹, YANG Yang¹, SUN Hui-bin¹, LIU Xiu-zhen¹, ZHANG Tao¹, LI Xiu-lan²

(1. Chongqing vocational and Technical University of Mechatronics, Chongqing 402760, China; 2. Sichuan University of Science & Engineering, Yibin 644002, Sichuan, China)

Abstract:

The effects of V, Ti, Nb and Mo multi-alloying on the solidification thermodynamics and dynamics of 25Cr high chromium cast iron are discussed. The analysis shows that with the increase of alloy element content, the sensitivity and dependence of thermodynamic Gibbs free energy ΔG of M_xC high melting point carbide on temperature change decrease. The dependence of Gibbs free energy ΔG on temperature is basically unchanged. The thermodynamic tendency of endogenous high melting point M_xC carbides increases with the increase of alloy element content, and the mutual traction and staggered competition of strong carbide forming elements to carbon atoms increases. The decrease of partial molar potential energy and activity of carbon atoms during solidification enhances the diffusion barrier, and carbon atoms diffuse mainly by vacancy and gap mechanism. The alloying elements bear an isotropic restraining force, which increases the cluster aggregation resistance. When the thermodynamic conditions are met, the kinetic conditions of some M_xC type high melting point carbide may not be met.

Key words:

multi-element alloyed; 25Cr; high chromium cast iron; thermodynamic; dynamics