

引用格式:张青学,王麒,李成儒,等.TiC 粒子增强型耐高温磨损钢设计[J].材料工程,2025,53(11):101-112.  
ZHANG Qingxue, WANG Qi, LI Chengru, et al. Design of TiC reinforced high-temperature wear resistant steel[J]. Journal of Materials Engineering, 2025, 53(11): 101-112.

# TiC 粒子增强型耐高温 磨损钢设计

Design of TiC reinforced high-  
temperature wear resistant steel

张青学<sup>1</sup>,王麒<sup>2</sup>,李成儒<sup>2</sup>,邓想涛<sup>2\*</sup>,王昭东<sup>2</sup>

(1 湖南华菱湘潭钢铁有限公司,湖南湘潭 411101;

2 东北大学 轧制技术及自动化国家重点  
实验室,沈阳 110819)

ZHANG Qingxue<sup>1</sup>, WANG Qi<sup>2</sup>, LI Chengru<sup>2</sup>,  
DENG Xiangtao<sup>2\*</sup>, WANG Zhaodong<sup>2</sup>

(1 Hunan Xiangtan Hualin Iron and Steel Co., Ltd., Xiangtan  
411101, Hunan, China; 2 State Key Laboratory of  
Rolling and Automation, Northeastern  
University, Shenyang 110819, China)

**摘要:**为了开发可在高温环境中使用的具有高回火稳定性的高温耐磨钢,利用固体和分子经验电子理论计算了不同合金元素与 C 元素的键能,并设计了系列 TiC 粒子增强型耐高温磨损钢成分,通过 Thermo-Calc 软件对 TiC 粒子析出温度进行计算,并对最佳热处理后的钢板进行不同温度和时间的回火稳定性实验。结果表明,Cr、Mo、W 与 C 所形成的键能与 Fe—C 键能相比提高幅度显著,因此,增大了 C 原子在马氏体中扩散的激活能,阻碍了 C 原子在马氏体中的扩散,提高了马氏体的回火抗力,因此确定了 Cr、Mo 和 W 作为提高 TiC 强化马氏体耐磨钢热稳定性的主要添加元素。TiC 粒子在 1400~1500 °C 温度区间内析出,粒子形貌表明粒子呈仿晶界分布,通过热机械加工后可以实现微米 TiC 粒子在基体上均匀分布。回火稳定性实验结果表明,Cr 和 W 元素的添加大幅度提高回火稳定性。

**关键词:** TiC; 键能; 回火稳定性; 耐高温磨损钢

**doi:** 10.11868/j.issn.1001-4381.2023.000833 **CSTR:** 32421.14.j.issn.1001-4381.2023.000833

**中图分类号:** TG148 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2025)11-0101-12

**Abstract:** To develop high-temperature wear resistant steel with high tempering stability that can be used in high temperature environments, the bond energy between different alloying elements and C element is calculated by solid and molecular empirical electron theory, and a series of TiC particle-reinforced high-temperature wear-resistant steel components are designed. The precipitation temperature of TiC particles is calculated by Thermo-Calc software and the tempering stability of the steel plate after the best heat treatment is tested at different temperatures and time. The results show that the bond energy formed by Cr, Mo, and W with C is significantly higher than that of Fe—C. Therefore, the activation energy of C atom diffusion in martensite increases, which hinders the diffusion of C atom in martensite and improves the tempering resistance of martensite. Therefore, Cr, Mo, and W are determined as the main addition elements to improve the thermal stability of TiC-reinforced martensitic wear-resistant steel. TiC particles precipitate in the temperature range of 1400-1500 °C, and the particle morphology shows that the particles distribute like grain boundaries. After thermomechanical processing, micron TiC particles can uniformly distribute on the matrix. The experimental results of tempering stability show that the addition of Cr and W elements greatly improves the tempering stability.

**Key words:** TiC; bond energy; tempering stability; high-temperature wear resistant steel

低合金耐磨钢因成本低、加工性能好和耐磨性能优异等优点得到了应用和发展。基于 Archard 理论, 金属材料的耐磨性能与硬度呈正相关<sup>[1]</sup>。但是, 在高温应用时, 材料软化是不可避免的问题, 这会导致低合金耐磨钢的强度和耐磨性能恶化, 而且材料强度级别越高软化现象越严重。因此, 受金属基复合材料思想的启发, 通过在低合金耐磨钢基体中引入超高硬度和良好热稳定性的 TiC 强化相粒子来提高耐磨钢的高温强度和耐磨性能。此外, 基体的热稳定性也是必须考虑的因素。

近年来, 金属基体中引入了各种微米尺寸的强化相粒子, 利用其超高的硬度和弹性模量特点来提高材料的力学和耐磨性能得到广泛研究和报道。报道中的强化相粒子主要分为碳化物、氧化物、氮化物和硼化物, 其中, 碳化物主要包括 NbC、VC、TiC 和 WC<sup>[2-3]</sup>; 氧化物为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub> 和 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[4-5]</sup>; 氮化物主要为 TiN 和 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>[6-7]</sup>等, 硼化物包括 TiB<sub>2</sub> 和 CrB<sub>2</sub><sup>[8-9]</sup>等。与其他碳化物相比, TiC 是一种理想的强化相选择。主要基于以下几点考虑: 一是 TiC 具有超高的硬度, 可以有效地提高马氏体耐磨钢的强度和耐磨性能; 二是钛铁的价格低廉, 且 Ti 元素也是低合金耐磨钢中常添加的元素; 三是 TiC 具有很高的热稳定性和化学稳定性, 在后续的轧制及热处理过程中基本不会溶解以及不与其他元素发生化学反应。由于 TiC 粒子具有这些优势, TiC 作为强化相粒子, 被广泛应用到各种金属基复合材料中<sup>[10-12]</sup>。同时, Ti 元素的相对原子质量和 TiC 的理论密度分别为 47.867 和 4.944 g/cm<sup>3</sup><sup>[13]</sup>, 分别小于 Nb 元素的相对原子质量(92.91)和 NbC 的理论密度(7.803 g/cm<sup>3</sup>)<sup>[14]</sup>。因此, 在添加相同质量分数合金元素前提下, 析出 TiC 的质量分数大于 NbC, 同样质量分数的 TiC 比 NbC 体积分数大 56% 左右。

Cr、Mo 和 W 元素的添加是为了提高 TiC 强化马氏体耐磨钢的高温强度。同时 Cr 元素也用来提高 TiC 强化耐磨钢的抗氧化性能, 这是由于 Cr 元素经常被添加至不锈钢等材料中, 被认为是提高抗氧化性能的有效元素。Cr 是应用在 600 °C 左右条件下的热

作模具钢的主要添加元素, 热作模具钢中 Cr 元素质量分数一般在 3%~5% 左右。Cr 是 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 碳化物的主要形成元素, 高温下 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 型碳化物显著粗化是热作模具钢高温软化的重要原因。Mo 和 W 元素可以显著提高钢的回火稳定性和热强性, Mo 和 W 的碳化物较 Cr 的碳化物更稳定, 但 Mo 和 W 元素属于贵金属, 高含量的添加会明显提高材料成本, 而 Cr 元素相对更经济。

为了保证钢板的耐高温性能同时保证较低的合金成本, 需要对成分进行合理的设计, 本工作通过固体和分子经验电子理论计算, 确定了 Cr、Mo 和 W 是提高 TiC 强化马氏体耐磨钢热稳定性的主要添加元素, 设计了系列 TiC 粒子增强型耐高温磨损钢成分, 并通过实验验证了成分设计的合理性, 为耐高温磨损钢的设计提供了可靠的理论依据。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 实验材料

考虑 TiC 强化马氏体耐磨钢的高温性能要求以及生产成本, 确定了利用 Cr、Mo 和 W 作为强化基体高温性能的元素。基于上述的考量因素和控制变量法思想, 设计的实验钢成分如表 1 所示。通过真空感应炉对耐磨钢进行熔炼, 熔炼合格的钢水浇注进一个圆形模具中。为方便脱模, 模具采用锥形设计, 模具直径由 400 mm 减小至 350 mm, 模具长度为 520 mm。在 1200 °C 下进行锻造, 得到了两块尺寸为 120 mm × 160 mm × 1400 mm 的坯料(表 2)。通过两阶段控制轧制工艺将 4 种实验钢方坯轧制成 12 mm 厚的钢板, 第一阶段开轧温度为 1200 °C, 热轧至 58 mm; 第二阶段开轧温度为 950 °C, 轧后空冷至室温(表 3)。然后, 0.012Ti、0.6Ti 和 0.6Ti-3Cr 的热轧钢板在箱式电阻炉中 880 °C 下保温 30 min, 0.6Ti-3Cr-1W 的热轧钢板在箱式电阻炉中 900 °C 下保温 30 min 进行奥氏体处理, 然后水淬至室温。随后, 将淬火钢板在热风炉中 200 °C 下保温 40 min 后空冷进行回火处理来消除应力。

表 1 实验钢的化学成分(质量分数/%)

Table 1 Chemical compositions of experimental steel  
(mass fraction/%)

Experimental steel	C	Si	Cr	Mo	Ti	W	Fe
0.012Ti	0.27	0.25	0.30		0.012		Bal.
0.6Ti	0.40	1.51	0.30	0.25	0.60		Bal.
0.6Ti-3Cr	0.39	1.51	3.00	0.51	0.60		Bal.
0.6Ti-3Cr-1W	0.40	1.52	3.01	0.50	0.58	1.01	Bal.

表 2 实验钢的锻造工艺

Table 2 Forging process of experimental steel

Forging process	Flip angle/(°)	Size before forging/mm	Size after forging/mm	Reduction ratio/%	
First stage	1	0	400	300	25
	2	90	420	315	25
	3	90	315	270.9	14
	4	90	325	280	13.8
Second stage	1	0	280	224	20
	2	90	290	217.5	25
	3	90	230	184	20
	4	90	225	190	15.6
Third stage	1	0	190	152	20
	2	90	200	150	25
	3	90	160	135	15.6
	4	0	135	120	11.1

表 3 实验钢的轧制工艺

Table 3 Rolling process of experimental steel

Rolling process	Rolling pass	Entry thickness/mm	Exit thickness/mm	Rolling reduction/mm	Reduction ratio/%
Recrystallization zone	1	120	94	26	21.6
	2	94	72	22	23.4
	3	72	58	14	19.4
Non-recrystallization	1	58	43	15	25.9
	2	43	29	14	32.6
	3	29	18	11	37.9
	4	18	12	6	33.3

## 1.2 实验方法

利用 Thermo-Calc 软件和 TCFE9 数据库对实验钢的相图以及凝固过程中的物相和合金元素变化进行计算。利用 ZEISS ULTRA-55 扫描电子显微镜 (SEM) 观察样品的微观组织。实验钢中的元素分布通过电子探针显微分析仪 (EPMA, JEOL JXA-8530F) 进行分析。通过 Image Pro Plus (IPP) 软件对电子探针拍摄的 500 倍粒子形貌进行统计, 每种状态的实验钢统计 10 张照片, 共计粒子数 3000 个以上, 获得其平均粒子尺寸和粒子体积分数。借助 FEI Tecnai G2 F20 透射电子显微镜 (TEM) 分析实验钢的位错和析出物。透射样品的制备按照如下步骤: 首先从试样上切下直径为 3 mm 的样品, 然后将其研磨至约 50  $\mu\text{m}$  的厚度, 最后, 在  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  的体积分数为 10% 的高氯酸乙醇溶液中进行电解双喷。室温拉伸测试在 AG-X 100 kN 试验机上进行, 拉伸速度为 1 mm/min。根据国标 GB/T 228—2010《金属材料 拉伸试验 第 1 部分: 室温试验方法》, 制备出标距为 25 mm、平行段直径为 5 mm 的拉伸试样。冲击测试在摆锤冲击装置上进行。根据国标 GB/T 229—2020《金属材料 夏比摆锤

冲击试验方法》, 冲击试样尺寸为 10 mm $\times$ 10 mm $\times$ 55 mm, V 形开口深度为 2 mm。采用 KB3000BVRZ-SA 万能宏观硬度计测量实验钢的硬度, 3 次测量结果的平均值作为样品的硬度。

## 2 结果与分析

### 2.1 基体组织及成分设计原则

低合金耐磨钢作为工程机械用钢, 耐磨性能和强韧性是其最为重要的性能指标。高的强韧性是安全服役的保证, 高的硬度是优异耐磨性能的基础。组织决定了性能, 因此, 低合金耐磨钢组织的选择尤为重要。马氏体组织具有最大的硬度, 且低碳钢中的马氏体为板条马氏体, 板条马氏体具有良好的强韧性。传统的低合金耐磨钢也选择板条马氏体作为组织<sup>[15]</sup>。此外, 研究表明<sup>[16]</sup>, 强化相粒子与基体应当具有良好的强度匹配, 这样可以避免高硬度的强化相粒子过早的失效, 从而使强化相粒子可以发挥保护基体以及提高耐磨性能的作用。基于上述因素考虑, 选择板条马氏体作为粒子强化耐磨钢的基体组织。

对于应用在高温工况下的材料,具有优异的热稳定性是十分必要的。为了保证实验钢具有良好的耐磨性能,选择板条马氏体作为基体的组织。马氏体是一种C原子过饱和的固溶体,处于热力学不稳定的状态,其高的强度和硬度部分归因于过饱和的C原子。然而,高温下马氏体易发生分解,导致马氏体的强度和硬度大大降低。因此,阻碍马氏体在高温下的分解是保证马氏体热稳定性的重要出发点。

合金元素对合金结构钢的回火抗力有显著影响,其中,非碳化物和弱碳化物形成元素对回火抗力的影响较小,而碳化物形成元素可以有效提高合金结构钢的回火抗力<sup>[17]</sup>。在宏观层面上,合金元素提高合金结构钢的回火抗力主要是由于阻碍了马氏体的分解、残余奥氏体的转变以及渗碳体的析出和聚集。在微观层面上,合金元素影响了键能,进而影响了回火抗力<sup>[18]</sup>。1978年,余瑞璜提出了固体与分子经验电子理论(empirical electron theory, EET)<sup>[19]</sup>,该

理论处理方法简单,计算量较小,并成功应用在碳钢热稳定性的研究中<sup>[20-21]</sup>。一些学者<sup>[22-23]</sup>在EET的基础上提出相结构参数、含碳键的总成键能力和结构形成因子等电子结构参数,这些参数的提出为合金的微观层次研究提供了新的思路。因此,我们以EET及其发展理论为依据,出于提高TiC强化马氏体耐磨钢回火抗力的目的,对不同合金原子与C原子间的键能进行了计算,从而用于指导耐磨钢的成分设计。

根据以往研究成果<sup>[24-25]</sup>,淬火马氏体晶胞( $\alpha'$ -Fe-C)可以看作由不含C的 $\alpha$ -Fe晶胞和含C的 $\alpha$ -Fe-C晶胞加权形成。 $\alpha'$ -Fe-C晶胞的晶格常数( $a$ 和 $c$ )为 $\alpha$ -Fe的晶格常数( $a_0$ )与 $\alpha$ -Fe-C的晶格常数( $a_c$ 和 $c_c$ )的加权平均值。 $\alpha$ -Fe-C晶胞如图1(a)所示,当含有合金元素M时,M取代 $\alpha$ -Fe-C晶胞中Fe<sup>1</sup>原子的位置, $\alpha$ -Fe-C-M(M代表Mn、Si、Cr、Ni、W、Mo)的结构见图1(b)。

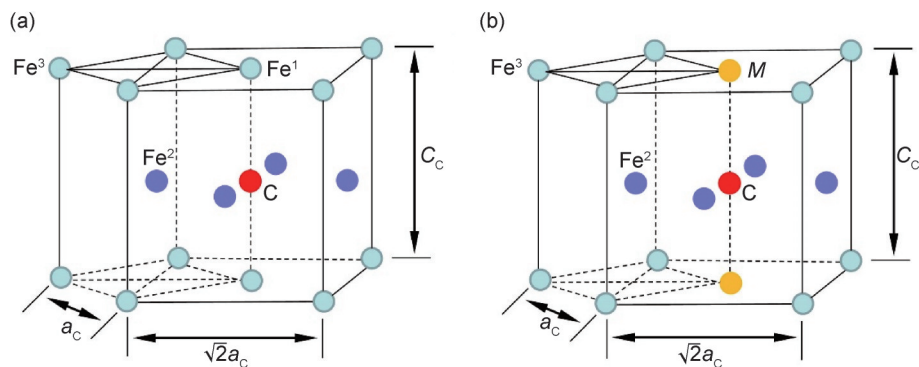


图1  $\alpha$ -Fe-C(a)和 $\alpha$ -Fe-C-M(b)晶胞的结构  
Fig.1 Crystal units of  $\alpha$ -Fe-C(a) and  $\alpha$ -Fe-C-M(b)

当合金元素M溶于 $\alpha$ -Fe-C马氏体晶胞中时,由于M原子的电负性与Fe原子比较接近,而与C原子相差较大,且奥氏体向马氏体的转变属于非扩散型相变,因此,合金元素M必然取代Fe<sup>1</sup>原子,形成 $\alpha$ -Fe-C-M晶胞,其结构模型如图1(b)所示。随着合金元素M的变化, $\alpha$ -Fe-C-M的点阵参数也会随之改变,但实际中较难测量。文献提出以 $\alpha$ -Fe-C晶胞的晶格常数为基础,用C、Fe<sup>2</sup>、Fe<sup>3</sup>原子状态的改变来反映合金元素M取代Fe<sup>1</sup>原子后引起的点阵参数变化。按照上述方法分别计算了 $\alpha$ -Fe-C-M晶胞内最强共价键的实验键距、理论键距、共价电子对数和键能<sup>[26-28]</sup>,根据文献<sup>[29]</sup>,确定了合金元素添加后各个原子的杂阶,计算结果汇总在表4中, $D_A$ 代表最强共价键。

淬火马氏体转变为回火马氏体时需要拆散 $\alpha$ -Fe-C的最强共价键 $D_A^{C-Fe^1}$ 来重构 $\epsilon$ 碳化物的键络,显然,共价键能越小,转变越容易。根据表4中计算结果可知,

从电子层次来看,与Fe原子相比,Mn、Si和Ni原子与C原子所形成的键能提高程度较小,所以对马氏体的回火抗力影响不明显。但Cr、Mo和W与C所形成的键能与Fe—C键能提高幅度显著,因此,增大了C原子在马氏体中扩散的激活能,阻碍了C原子在马氏体中的扩散,减慢了回火转变时碳化物析出和长大以及残余奥氏体的转变过程,从而提高了马氏体的回火抗力。

## 2.2 TiC析出过程计算

为了判断所设计的成分体系能否达到预期效果,对四种实验钢的相图进行了计算,如图2所示。计算结果表明,0.6Ti钢凝固阶段的相变过程主要分以下几个阶段:在1500℃以上,实验钢处于液相状态(最上方黑线),当温度逐渐降低,钢中开始析出 $\delta$ -Fe相,系统中存在L+ $\delta$ 两相;随着温度继续降低,发生L+ $\delta$ → $\gamma$ 相的包晶反应,系统中存在L+ $\delta$ + $\gamma$ 三相;包晶反应完成

表 4  $\alpha$ -Fe-C-M 晶胞中的实验键距、理论键距、共价电子对数、键距差和键能结果

Table 4 Experimental bond length, theoretical bond length, covalent electron pairs, bond length difference, and bond energy in  $\alpha$ -Fe-C-M crystal cell

Composition	Covalent bond	Atom hybrid order				Experimental bond length/nm	Theoretical bond length/nm	Bond length difference/nm	Covalent electron pairs	Bond energy/(kJ·mol <sup>-1</sup> )
		M	Fe <sup>2</sup>	Fe <sup>3</sup>	C					
$\alpha$ -Fe-C	$D_A^{C-Fe^1}$	11	10	8	6	0.18529	0.18447	0.00082	0.97920	199.05052
$\alpha$ -Fe-C-Mn	$D_A^{C-Mn}$	2	12	11	6	0.18529	0.18253	0.00276	1.38658	277.00906
$\alpha$ -Fe-C-Si	$D_A^{C-Si}$	6	12	11	6	0.18529	0.18268	0.00261	1.41112	276.40653
$\alpha$ -Fe-C-Cr	$D_A^{C-Cr}$	14	14	13	6	0.18529	0.18178	0.00351	1.76535	408.74868
$\alpha$ -Fe-C-Mo	$D_A^{C-Mo}$	4	13	11	6	0.18529	0.18182	0.00347	1.55966	365.23157
$\alpha$ -Fe-C-W	$D_A^{C-W}$	4	13	11	6	0.18529	0.18277	0.00252	1.60722	389.90459
$\alpha$ -Fe-C-Ni	$D_A^{C-Ni}$	7	12	11	6	0.18529	0.18235	0.00294	1.53157	290.93280

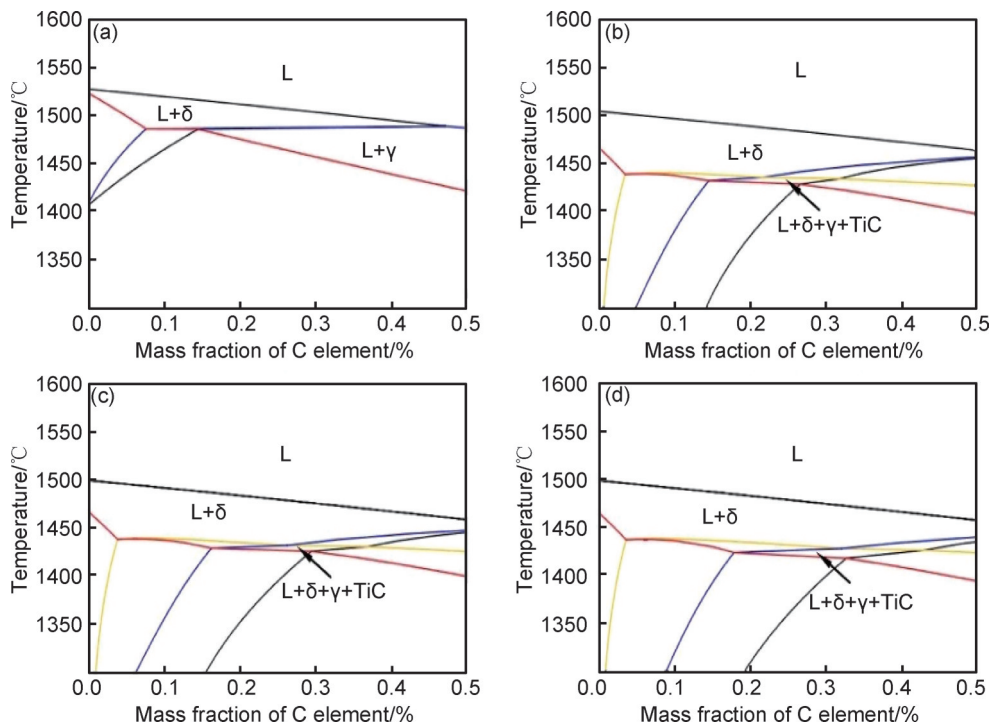


图 2 四种不同成分实验钢的凝固相图

(a)0.012Ti;(b)0.6Ti;(c)0.6Ti-3Cr;(d)0.6Ti-3Cr-1W

Fig.2 Phase diagrams of four steels with different chemical compositions during solidification

(a)0.012Ti;(b)0.6Ti;(c)0.6Ti-3Cr;(d)0.6Ti-3Cr-1W

后,系统中只剩下L+ $\gamma$ 两相;1440 °C左右,开始析出TiC相,系统中存在L+ $\gamma$ +TiC三相;当凝固结束时,系统中存在 $\gamma$ +TiC两相。根据图2可知,0.6Ti、0.6Ti-3Cr和0.6Ti-3Cr-1W三种实验钢的相图相差很小,且均存在TiC析出区间。TiC析出区间位于液相线和固相线之间且接近凝固末期,这表明TiC粒子不能在完全液相中直接析出,而是在大量 $\delta$ 相析出且发生了 $\gamma$ 相转变之后才可以析出。此时,TiC仍然从液相中析出,温度高且液相中原子运动快,因此,TiC具备长成微米尺寸的条件,这表明所设计的成分体系可以保证微米TiC强化相的引入。由图2(a)可知,

0.012Ti实验钢的相图中未观察到TiC析出区间,符合材料设计的预期目标。可以看到,0.012Ti实验钢的液相线和固相线温度分别为1506 °C和1462 °C。随着Ti质量分数从0.012%升高到0.60%,液相线降低至1483 °C,固相线降低为1426 °C,Ti质量分数的升高推迟了实验钢的凝固过程。

研究表明<sup>[30]</sup>,当钢中Ti和C含量达到TiC的溶解度时,TiC才会析出。钢中TiC主要在三个不同阶段发生析出:(1)在钢液中析出;(2)在奥氏体相变区间析出;(3)在铁素体相变区析出。图3为TiC在三个不同阶段的溶度积曲线,图中蓝色、红色和绿色曲线分

别代表液相区、奥氏体相区和铁素体相区的平衡溶度积曲线。所设计的0.6Ti、0.6Ti-3Cr和0.6Ti-3Cr-1W三种实验钢中Ti的质量分数为0.60%，C的质量分数为0.40%，两种元素的溶度积曲线为图3中黑色直线。其中，Ti和C的溶度积计算公式为：

$$Q_{\text{TiC}} = [\text{Ti}] \cdot [\text{C}] \quad (1)$$

式中： $Q_{\text{TiC}}$ 为溶度积； $[\text{Ti}]$ 为液相中Ti的质量分数； $[\text{C}]$ 为液相中C的质量分数。

按照上述相图结果，可以得出实验钢的液相线和固相线温度大约为1500℃和1426℃。以0.6Ti钢的实际成分为例，经过相图计算可知，其固相线温度约为1700K，如图3中黑色虚线所示。可以看到，在凝固线温度以上，实验钢的Ti和C的溶度积始终低于TiC析出的平衡溶度积，所以理论上TiC不会直接从液相中析出。由图3可知，随着温度的降低，TiC的平衡溶解度也在不断降低，因此TiC实际溶度积与平衡溶度积之差逐渐减小。按照杠杆定律，随着结晶过程的进行，合金中液相和固相的成分以及两相的相对含量不断地发生变化。在实验钢结晶过程中，固相和液相分别沿着固相线和液相线连续发生改变，这必然导致溶质和溶剂原子发生重新分配。由于结晶出来的固相中平衡成分低于实验钢初始的成分，溶质原子通过固液界面不断地向液相中排出，导致剩余液相的合金浓度不断增加。因此，凝固末期液相中Ti和C的溶度积达到平衡溶度积，导致TiC析出。上述分析解释了相图中凝固末期存在TiC相区的原因。

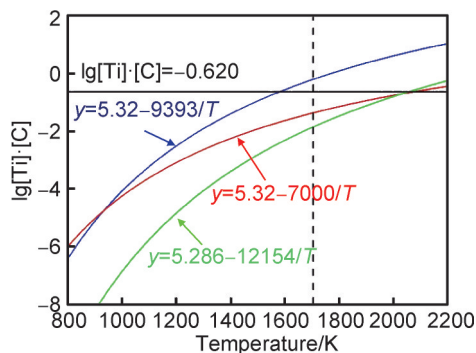


图3 钢中TiC在不同相区的平衡溶度积随温度的变化

Fig.3 Variation of equilibrium solubility of TiC in steel with temperature at different phase zones

在设计TiC强化马氏体耐磨钢时，相同质量分数的Ti和C元素被添加在不同实验钢中来保证得到相同质量分数的微米TiC粒子，其他合金元素被调控来改变基体的热稳定性。为了验证所设计的三种TiC粒子强化耐磨钢中TiC的含量，采用Thermo-Calc软件对实验钢凝固过程中平衡条件下的各相以及TiC的质

量分数变化进行了计算，结果如图4所示。

由图4可知，TiC析出曲线分为两个阶段。可以看到，在接近固相线温度区间，发生了TiC的析出。随着凝固进展到末期，剩余钢液中Ti和C的质量分数急剧升高，TiC的析出倾向增加，因此TiC的析出曲线在凝固末期急剧升高。此时，0.6Ti、0.6Ti-3Cr和0.6Ti-3Cr-1W三种实验钢的TiC粒子质量分数几乎相同，0.6Ti-3Cr-1W实验钢的TiC粒子质量分数略高，这表明所设计的三种实验钢可以保证相同含量的TiC粒子。当钢液完全凝固后，TiC析出速度明显变缓，此时是从固相中开始析出TiC粒子，元素扩散较慢。

### 2.3 微米尺寸TiC粒子演变过程和分布调控

上述结果从理论上对TiC粒子的析出过程进行了分析，0.6Ti、0.6Ti-3Cr和0.6Ti-3Cr-1W三种实验钢中TiC的析出过程基本相同。这部分将根据实验结果对TiC的演变过程和分布调控进行分析。对0.6Ti、0.6Ti-3Cr和0.6Ti-3Cr-1W三种实验钢凝固后TiC的分布和形貌进行了分析。图5为实验钢通过电子探针拍摄的铸坯中微米TiC粒子的形状和分布。微米TiC粒子呈仿晶界形式分布在基体上，这是微米TiC粒子在凝固末期析出所导致。

随着凝固过程的进行，剩余钢液主要分布在树枝晶之间，TiC粒子从这部分钢液中析出，其中，每一个枝晶生长成为一个晶粒。当钢液完全凝固后，这些树枝晶将紧密地连接起来，导致无法分辨出树枝状形貌，而是呈现各个晶粒的边界，液析TiC粒子恰恰分布在这些边界的位置。由图5中放大图可知，TiC粒子的形状主要为短棒状、多边形和粒子状。我们所观察到的是TiC粒子的截面形貌。实际上，TiC粒子是三维立体的形态，TiC粒子的最终形貌由各个晶面的生长速度所决定。当Ti与C原子键合生成TiC粒子晶坯时，这些晶坯存在着大量缺陷，游离的Ti和C原子随机吸附在TiC晶坯表面，并沿晶体的各个方向堆垛，从而导致TiC粒子不断生长。当晶体各个方向的长大速度一致时，形成的TiC粒子是球形结构。然而，球形的TiC粒子在热力学上是不稳定的，因此，在表面能的驱动下，TiC晶体中网面密度较大的晶面开始出现并逐渐生长，最终形成稳定状态的立方体结构<sup>[31]</sup>。由于TiC是NaCl型面心立方结构，各网面密度的大小顺序为： $\{111\} > \{110\} > \{100\}$ 。前人的研究结果表明<sup>[32]</sup>，当 $\{111\}$ 和 $\{100\}$ 两晶面的生长速率比值为1.73时，TiC晶粒将生长为8个面均为 $\{111\}$ 晶面的正八面体。当生长速率比值为1时，TiC晶粒的形貌为正方体。当两晶面生长速率比值介于这两者之间时，TiC晶粒将呈现出多面体形态。通过能谱发现TiC粒子内

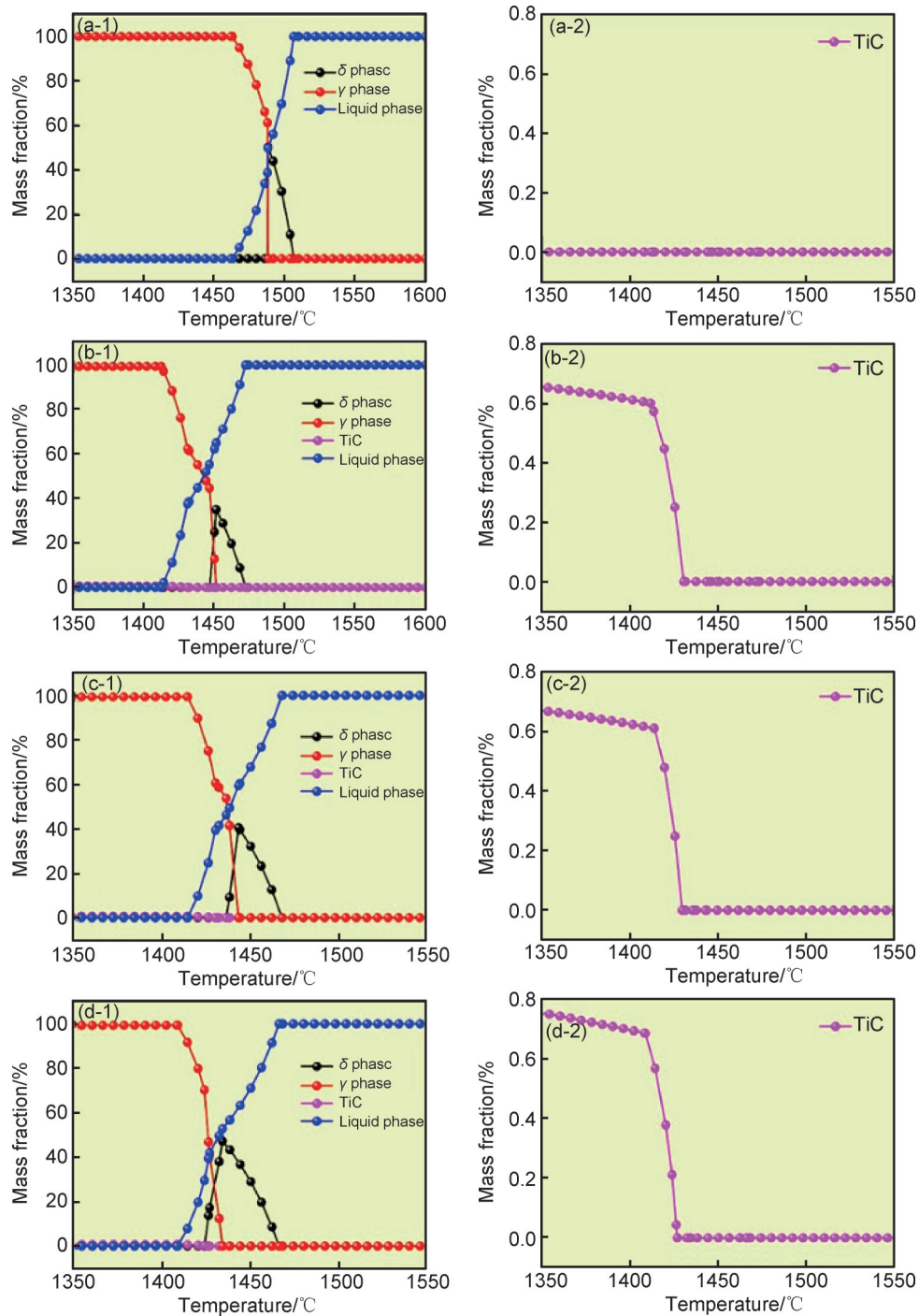


图 4 TiC 强化马氏体耐磨钢凝固过程中各相质量分数变化

(a)0.012Ti;(b)0.6Ti;(c)0.6Ti-3Cr;(d)0.6Ti-3Cr-1W;(1)全部相;(2)TiC 相

Fig.4 Mass fraction variation of each phase in TiC reinforced martensitic wear-resistant steel during solidification

(a)0.012Ti;(b)0.6Ti;(c)0.6Ti-3Cr;(d)0.6Ti-3Cr-1W;(1)all phases;(2)TiC phase

还含有少量的 Mo 元素,而在 0.6Ti-3Cr-1W 实验钢的粒子中还检测出 W 元素的存在,W 元素参与粒子的形成会导致粒子的体积分数略有增加,0.6Ti、0.6Ti-3Cr 和 0.6Ti-3Cr-1W 三种实验钢中 TiC 的体积分数分别为 1.22%、1.27% 和 1.37%,其变化规律与通过软件计算得到的质量分数的变化规律一致。

0.6Ti 钢的铸坯经锻造后的三维形貌如图 6 所示。

可以明显看到,经锻造后,微米 TiC 的分布发生了改变,破坏了 TiC 仿晶界分布的状态。高倍数的 EPMA 测量结果表明,微米 TiC 粒子中 Ti 和 C 元素在粒子核心位置的含量高于表面含量,Mo 元素在粒子中的含量明显低于 Ti 和 C 元素。0.6Ti-3Cr 钢和 0.6Ti-3Cr-1W 钢与 0.6Ti 钢具有相同的三维形貌,如图 7 所示。

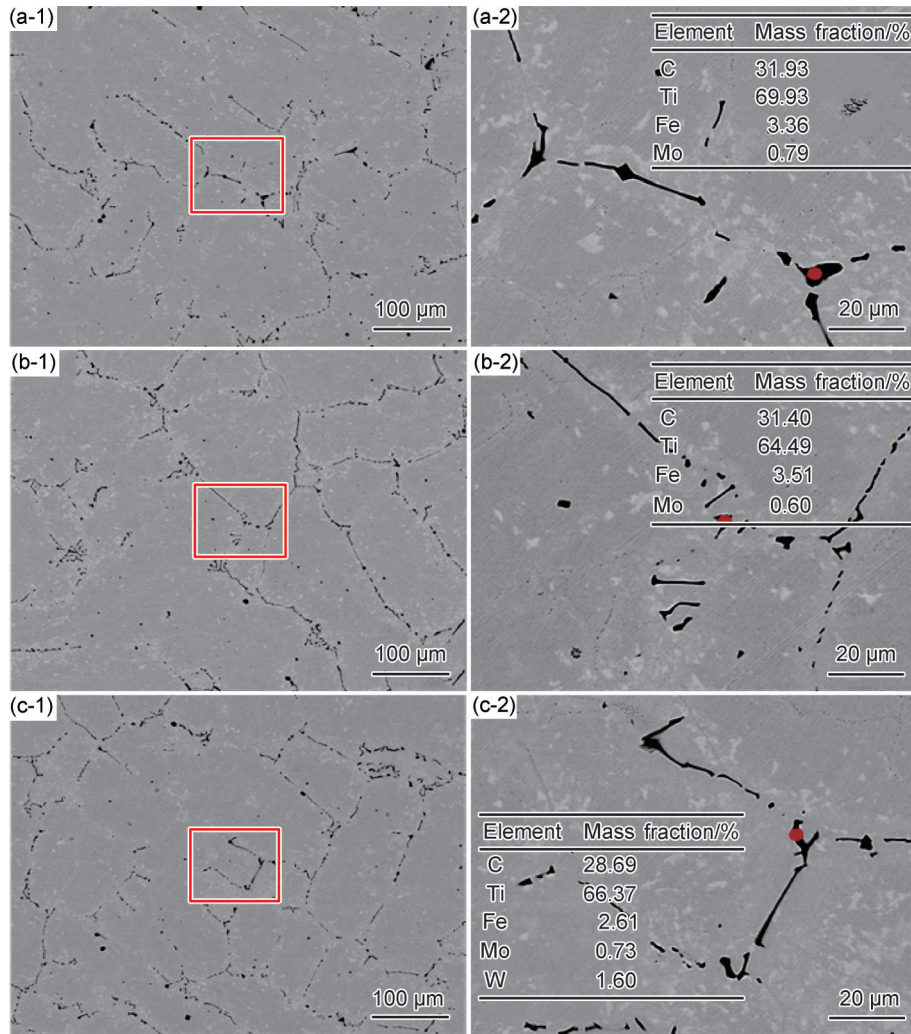


图5 铸坯中TiC粒子的分布低倍(1)和高倍(2)图 (a)0.6Ti;(b)0.6Ti-3Cr;(c)0.6Ti-3Cr-1W

Fig.5 Low magnification(1) and high magnification(2) images for distributions of TiC particles in the casting billet (a)0.6Ti;(b)0.6Ti-3Cr;(c)0.6Ti-3Cr-1W

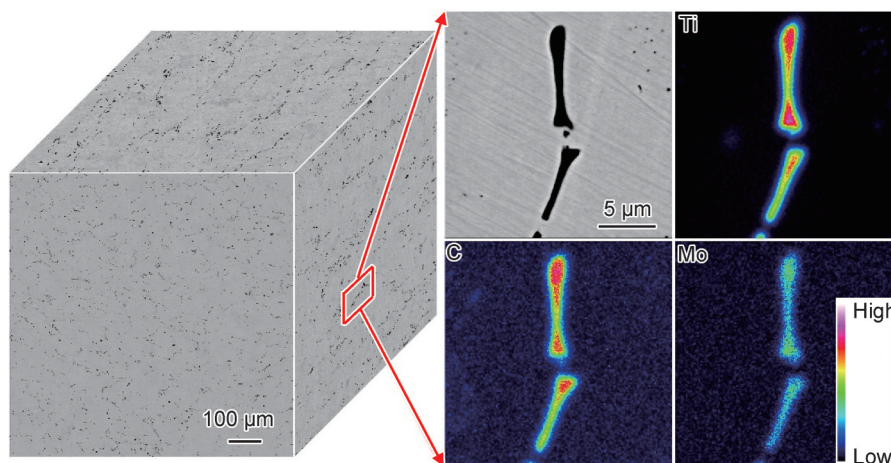


图6 0.6Ti钢锻坯的三维形貌和微米尺寸粒子的元素分布

Fig.6 3D topography of forging billet of 0.6Ti steel and distribution of alloy elements in micron-sized particles

实验钢锻坯经进一步热轧后, TiC粒子的分布状态如图8所示。经过大的塑性变形之后, 微米TiC粒子在钢板中的分布相对更加均匀。经过统计, TiC粒

子的尺寸为1~5 μm。其中, 0.6Ti-3Cr-1W钢中微米TiC粒子呈现亮白色是由于少量W元素溶入了TiC中。W元素相对原子质量较大, 导致强化相粒子在背

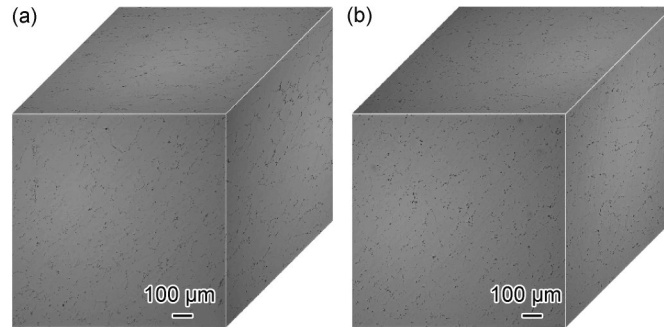


图 7 实验钢微米尺寸粒子的三维形貌 (a)0.6Ti-3Cr;(b)0.6Ti-3Cr-1W

Fig.7 3D topography of micron-sized particles in experimental steel (a)0.6Ti-3Cr;(b)0.6Ti-3Cr-1W

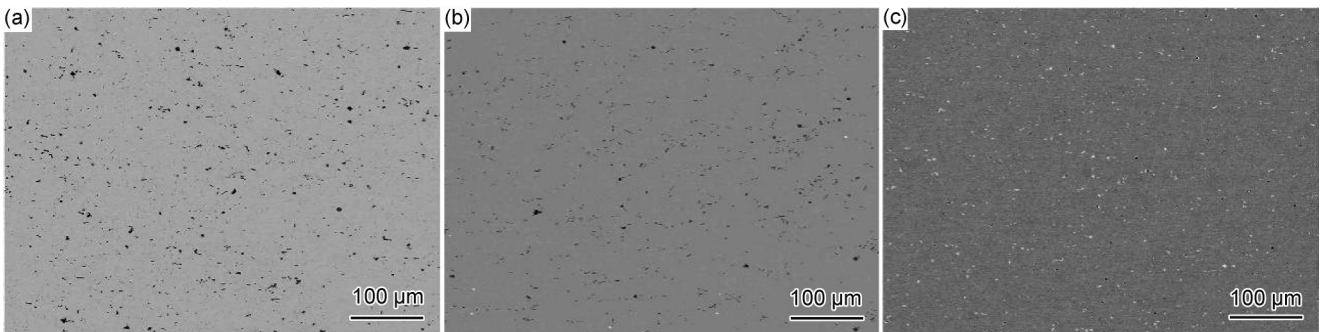


图 8 轧制后钢板中微米 TiC 粒子的分布 (a)0.6Ti;(b)0.6Ti-3Cr;(c)0.6Ti-3Cr-1W

Fig. 8 Distributions of micron-sized TiC particles in plate after hot rolling (a)0.6Ti;(b)0.6Ti-3Cr;(c)0.6Ti-3Cr-1W

散射图像中呈现亮白色,与 0.6Ti 和 0.6Ti-3Cr 钢中的粒子颜色存在显著差异。

### 2.4 实验钢回火稳定性

基于上述的材料设计,确定了实验钢基体以马氏

体为组织。为了得到完全马氏体组织,需要将实验钢加热至奥氏体化相区后保温,然后进行淬火处理。图 9 为设计的系列实验钢平衡状态下的相图,使用 TCFE 7 数据库、单点平衡模块进行计算。

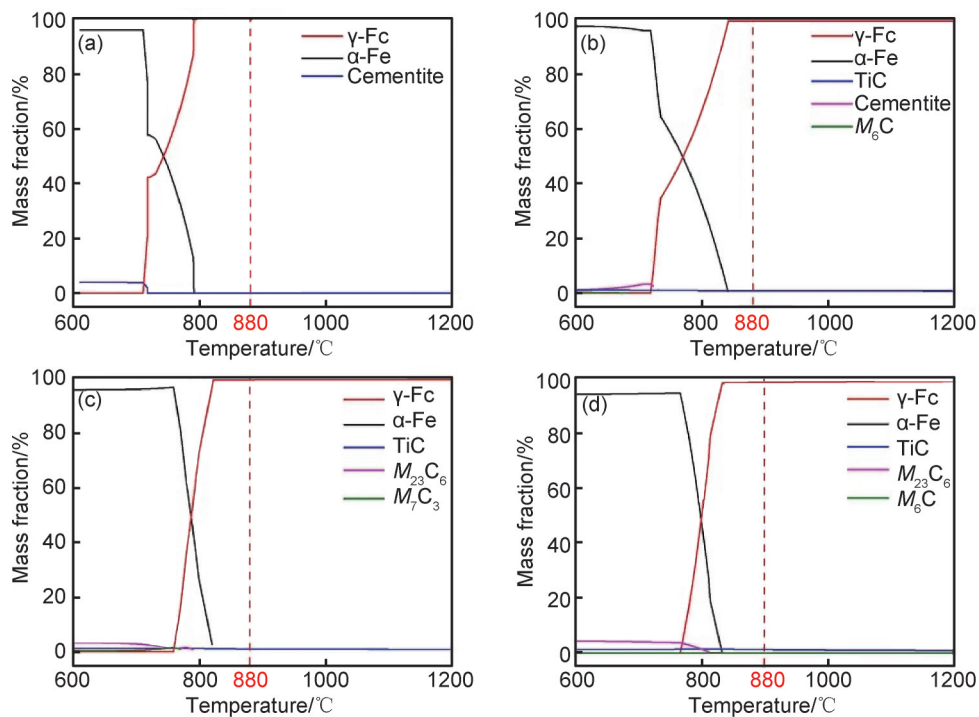


图 9 实验钢相含量随温度的变化 (a)0.012Ti;(b)0.6Ti;(c)0.6Ti-3Cr;(d)0.6Ti-3Cr-1W

Fig. 9 Variation of phase content of experimental steel with temperature (a)0.012Ti;(b)0.6Ti;(c)0.6Ti-3Cr;(d)0.6Ti-3Cr-1W

850 °C时四种实验钢均可以实现完全奥氏体化,但0.6Ti-3Cr-1W钢中碳化物完全溶解温度为810 °C左右。淬火温度选择既要保证实验钢快速奥氏体化以及实现元素的均匀化又要控制奥氏体晶粒尺寸。同时,为了保证实验钢板良好的强韧性,需要对淬火钢板进行低温回火处理来降低淬火应力。

结合实验钢的相图结果和课题组前期的研究以及目前商业耐磨钢的热处理工艺参数,确定了0.012Ti、0.6Ti和0.6Ti-3Cr钢的淬火温度为880 °C,0.6Ti-3Cr-1W钢的淬火温度为900 °C,四种实验钢的

回火温度均为200 °C。四种实验钢板经过淬火+低温回火处理后得到的基体微观组织如图10所示。可以明显看到,实验钢均为板条马氏体组织,0.012Ti、0.6Ti、0.6Ti-3Cr和0.6Ti-3Cr-1W钢马氏体板条的尺寸分别为213、208、200 nm和188 nm。经过系列热机械加工和热处理得到的四种实验钢室温条件下抗拉强度、宏观硬度、冲击功和伸长率等各项力学性能如图11所示。四种实验钢的抗拉强度在1600 MPa以上,冲击功大于16 J,伸长率大于7%,宏观硬度高于530HV。

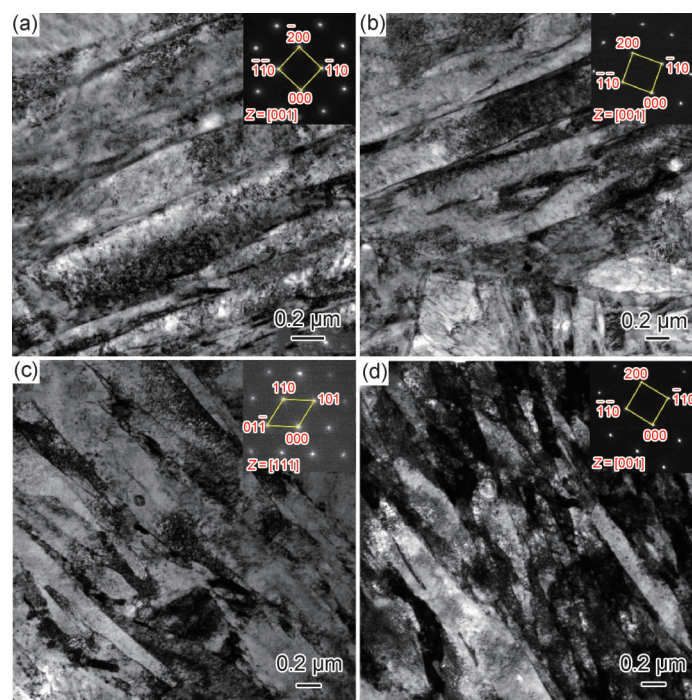


图10 实验钢经过热轧和热处理后的微观组织

(a)0.012Ti;(b)0.6Ti;(c)0.6Ti-3Cr;(d)0.6Ti-3Cr-1W

Fig.10 Microstructures of experimental steel after hot rolling and heat treatment

(a)0.012Ti;(b)0.6Ti;(c)0.6Ti-3Cr;(d)0.6Ti-3Cr-1W

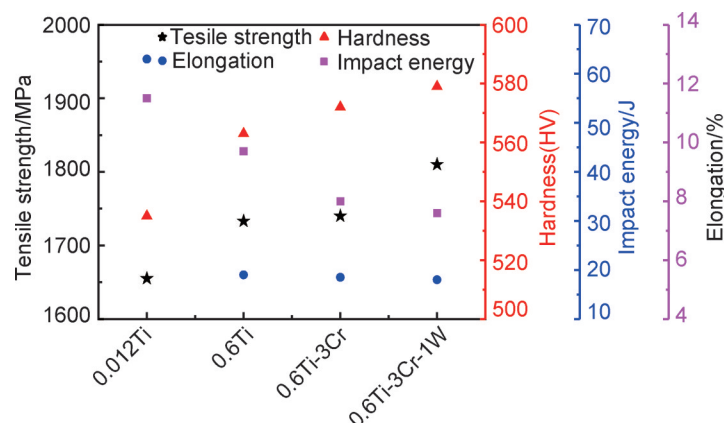


图11 实验钢25 °C时的力学性能

Fig.11 Mechanical properties of the experimental steels at 25 °C

为了验证所设计的实验钢板是否满足热稳定性的设计目标,对四种成品实验钢板进行了热稳定性检测,结果如图 12 所示。图 12(a)为实验钢板在 500 °C 保温不同时间后室温硬度变化,2 h 以后,硬度下降程度开始变得很缓慢,因此,为了检测四种实验钢在不同温度下的回火稳定性,均保温了 2 h。实验钢硬度随

温度的变化如图 12(b)所示,0.012Ti 钢(常规耐磨钢)的抗回火稳定性最差,随着温度的增加,硬度呈线性降低。0.6Ti 钢的热稳定性略有改善,0.6Ti-3Cr 和 0.6Ti-3Cr-1W 钢的回火稳定性大幅度提高,达到了预期的良好热稳定性目标。但 0.6Ti-3Cr-1W 钢与 0.6Ti-3Cr 钢的回火稳定性相差较小。

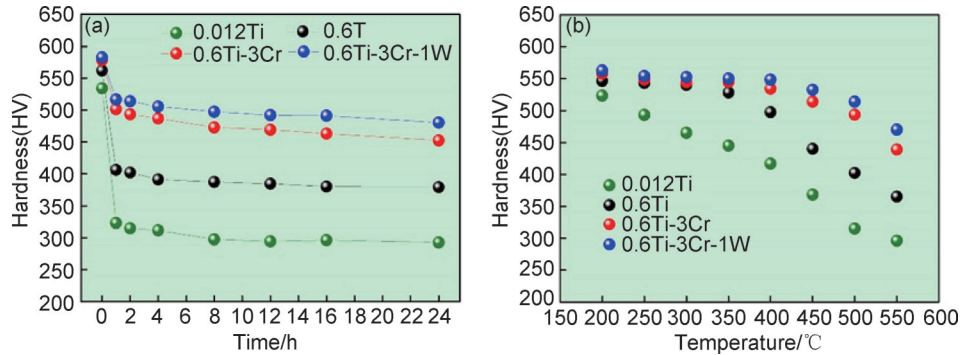


图 12 实验钢的回火稳定性

(a)500 °C保温不同时间后的室温硬度;(b)不同温度保温 2 h 后的室温硬度

Fig.12 Tempering stability of experimental steels

(a)hardness at room temperature after 500 °C holding for different time;(b)hardness of room temperature after 2 h of holding at different temperatures

### 3 结论

(1)根据微观组织与耐磨性的关系以及不同强化相粒子的特点,确定了耐磨钢以马氏体组织为基体,以 TiC 陶瓷粒子为增强相和耐磨相。

(2)利用固体和分子经验电子理论计算了不同合金元素与 C 元素的键能,最终确定 Cr、Mo 和 W 作为提高 TiC 强化马氏体耐磨钢热稳定性的主要添加元素。综合考虑合金元素在钢中的作用、TiC 强化耐磨钢的服役要求 and 经济成本等因素,确定了 TiC 强化耐磨钢成分体系。

(3)所设计的成分体系可以保证微米 TiC 粒子的引入,TiC 粒子在 1400~1500 °C 温度区间内析出,呈仿晶界分布,通过热机械加工后可以实现微米 TiC 粒子在基体上均匀分布。

(4)确定了系列实验钢的热处理工艺参数,0.012Ti、0.6Ti 和 0.6Ti-3Cr 钢的淬火温度为 880 °C,0.6Ti-3Cr-1W 钢的淬火温度为 900 °C,回火温度均为 200 °C。四种实验钢室温综合性能优异,硬度大于 530HV,强度在 1600 MPa 以上,伸长率大于 7%。0.6Ti-3Cr 和 0.6Ti-3Cr-1W 钢热稳定性较 0.012Ti 钢得到了显著提高。

#### 参考文献

[1] ARCHARD J F. Contact and rubbing of flat surfaces [J]. Journal

of Applied Physics, 1953, 24(8): 981-988.

- [2] CASATI R, VEDANI M. Metal matrix composites reinforced by nano-particles-a review [J]. Metals, 2014, 4: 65-83.
- [3] PARASHIVAMURTHY K I, KUMAR R K, SEETHARAMU S, et al. Review on TiC reinforced steel composites [J]. Journal of Materials Science, 2001, 36: 4519-4530.
- [4] HAMID A A, GHOSH P K, JAIN S C, et al. The influence of porosity and particles content on dry sliding wear of cast *in situ* Al (Ti)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(TiO<sub>2</sub>) composite [J]. Wear, 2008, 265: 14-26.
- [5] IBRAHIM I A, MOHAMED F A, LAVERNIA E J. Particulate reinforced metal matrix composites-a review [J]. Journal of Materials Science, 1991, 26: 1137-1156.
- [6] MORTENSEN A, LLORCA J. Metal matrix composites [J]. Annual Review of Materials Research, 2010, 40: 243-270.
- [7] SRIVYAS P D, CHAROO M S. Role of reinforcements on the mechanical and tribological behavior of aluminum metal matrix composites-a review [J]. Materials Today: Proceedings, 2018, 5: 20041-20053.
- [8] SALEH B, JIANG J H, MA A B, et al. Review on the influence of different reinforcements on the microstructure and wear behavior of functionally graded aluminum matrix composites by centrifugal casting [J]. Metals and Materials International, 2020, 26: 933-960.
- [9] TJONG S C, LAU K C. Sliding wear of stainless steel matrix composite reinforced with TiB particles [J]. Materials Letters, 1999, 41: 153-158.
- [10] EL-LABBAN H F, MAHMOUD E R I, ALGAHTANI A. Microstructure, wear, and corrosion characteristics of TiC-laser surface cladding on low-carbon steel [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2016, 47(2): 974-982.
- [11] DONG Y J, WANG H M. Microstructure and dry sliding wear

- resistance of laser clad TiC reinforced Ti-Ni-Si intermetallic composite coating [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2009, 204(5): 731-735.
- [12] DENG J, LIU L, YANG X, et al. Self-lubrication of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}/\text{CaF}_2$  ceramic composites in sliding wear tests and in machining processes [J]. *Materials & Design*, 2007, 28(3): 757-764.
- [13] CHEN X, LIAO D, ZHOU F, et al. Research on composition design of titanium microalloyed high-strength weathering steel [J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2020, 1653: 012050.
- [14] MAO X. Titanium microalloyed steel: fundamentals, technology, and products [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2019.
- [15] 汪剑, 江利, 闫非, 等. 抗磨材料的开发思路探讨[J]. *矿山机械*, 2009, 37(4): 21-25.  
WANG J, JIANG L, YAN F, et al. Discussion on the development of anti-wear materials [J]. *Mining Machinery*, 2009, 37(4): 21-25.
- [16] 刘家俊. 材料磨损原理及其耐磨性[M]. 北京: 清华大学出版社, 1993.  
LIU J H. Principle of material wear and its wear resistance [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 1993.
- [17] 郭成, 程羽, 尚春阳, 等. SiC 粒子增强铝合金基复合材料断裂与强化机理[J]. *复合材料学报*, 2001, 18(4): 54-57.  
GUO C, CHENG Y, SHANG C Y, et al. Fracture and strengthening mechanism of SiC particle reinforced aluminum alloy matrix Composites [J]. *Journal of Composites*, 2001, 18(4): 54-57.
- [18] 刘旭. 金属热处理原理[M]. 北京: 机械工业出版社, 1981.  
LIU Y X. Principle of metal heat treatment [M]. Beijing: China Machine Press, 1981.
- [19] 孙跃军, 李思南, 尚勇, 等. 合金元素影响马氏体回火抗力的电子层次[J]. *材料科学与工程学报*, 2012, 30(6): 900-903.  
SUN Y J, LI S N, SHANG Y, et al. Effect of alloying elements on electronic layers of martensite tempering resistance [J]. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2012, 30(6): 900-903.
- [20] 余瑞璜. 固体与分子经验电子理论[J]. *科学通报*, 1978(4): 217-224.  
YU R H. Empirical electron theory of solids and molecules [J]. *Chinese Science Bulletin*, 1978(4): 217-224.
- [21] LIU Z, SUN Z, LI Z. Structure formation factor in cast iron solidification theory [J]. *Chinese Science Bulletin*, 1995(16): 1389-1392.
- [22] DAI T, LIU Z, QU Y, et al. The valence electron structure of austenite in low alloy ultrahigh-strength steels and its influences on kinetics of phase transformation [J]. *Science in China*, 1990, 33(9): 1132-1140.
- [23] LIU Z, SUN Z, LI Z. Valence electron theory of graphite spheroidizing in primary crystallization [J]. *Science in China*, 1995, 38(12): 1492-1500.
- [24] 刘志林, 李志林, 刘伟东. 界面电子结构与界面性能[M]. 北京: 科学出版社, 2002.  
LIU Z L, LI Z L, LIU W D. Interfacial electronic structure and properties [M]. Beijing: Science Press, 2002.
- [25] 张瑞林, 余瑞璜. Fe-C 马氏体价电子结构分析[J]. *金属学报*, 1984, 20(4): 279-285.  
ZHANG R L, YU R H. Analysis of valence electron structure of Fe-C martensite [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 1984, 20(4): 279-285.
- [26] 刘志林, 林成. 合金电子结构参数统计值及合金力学性能计算[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008.  
LIU Z L, LIN C. Statistical values of electronic structure parameters of alloys and calculation of mechanical properties of alloys [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008.
- [27] KURDJUMOV G V, KHACHATURYAN A G. Nature of axial ratio anomalies of the martensite lattice and mechanism of diffusionless  $\gamma \rightarrow \alpha$  transformation [J]. *Acta Metallurgica*, 1975, 23(9): 1077-1088.
- [28] 张瑞林. 固体与分子经验电子理论[M]. 长春: 吉林科学技术出版社, 1993.  
ZHANG R L. Empirical electron theory of solids and molecules [M]. Changchun: Jilin Science and Technology Press, 1993.
- [29] 于鹏恩. 合金平面价电子结构与合金马氏体中合金元素原子杂化状态的确定[D]. 镇江: 江苏科技大学, 2008.  
YU P E. Planar valence electron structure of alloy and determination of hybrid state of alloying elements in alloy martensite [D]. Zhenjiang: Jiangsu University of Science and Technology, 2008.
- [30] 梁小凯, 孙新军, 雍岐龙, 等. 高钛钢中 TiC 析出机制[J]. *钢铁研究学报*, 2016, 28(9): 71-75.  
LIANG X K, SUN X J, YONG Q L, et al. TiC precipitation mechanism in high titanium steels [J]. *Journal of Iron and Steel Research*, 2016, 28(9): 71-75.
- [31] ENOMOTO M, YANG Z G, NAGANO T. Calculation of the equilibrium shape of TiN particles in iron [J]. *ISIJ International*, 2004, 44(8): 1454-1456.
- [32] THERENTIEV S. Molecular-dynamics simulation of the effect of temperature of the growth environment on diamond habit [J]. *Diamond and Related Materials*, 1999, 8(8): 1444-1450.

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFB0305100)

收稿日期: 2023-12-11; 录用日期: 2024-03-15

通讯作者: 邓想涛(1983—), 男, 教授, 博士, 主要研究方向为高强及耐磨钢研究与开发和高性能特种钢铁材料成型过程中的组织性能, 联系地址: 辽宁省沈阳市和平区文化路3号巷11号东北大学轧制技术及自动化国家重点实验室(110819), E-mail: dengxiangtao123@163.com

(本文责编: 齐书涵)