

# 真空热轧 Q345B 碳钢-304 不锈钢复合板界面 Cr、Ni 扩散行为研究

王光磊<sup>1</sup> 党军<sup>1</sup> 翟冬雨<sup>2</sup> 王昌民<sup>2</sup>

(南京钢铁股份有限公司 1 研究院; 2 板材事业部, 南京 210035)

**摘要** 研究了 60 mm Q345B 碳钢/10 mm 304 不锈钢复合板坯在 1 200 °C 仅加热不轧制及进行 2 倍压缩比轧制后 30 mm Q345/5 mm 304 复合界面 Cr、Ni 的扩散行为。试验结果表明, 加热过程中, 界面是否贴合并未影响扩散的进行, 真空状态下不锈钢侧 Cr、Ni 发生蒸发逸出不锈钢并向碳钢侧发生了扩散, Cr 扩散距离大于 Ni。轧制后复合界面建立冶金结合, 界面两侧浓度差异驱动 Cr、Ni 继续向碳钢侧扩散, 初始加热扩散区被轧薄, 复合界面两侧, Cr 浓度差异小, Ni 浓度差异大; 2 倍压缩比轧制后, 不锈钢侧仅形成了宽度 20 μm 的贫 Cr 区及 10 μm 的贫 Ni 区。

**关键词** Q345B 碳钢-304 不锈钢复合板 热轧复合 复合界面 Cr、Ni 扩散 贫化区

## Research on Diffusion Behavior of Cr and Ni at Interface of Vacuum Hot-Rolled Q345B Carbon Steel-304 Stainless Steel Clad Plate

Wang Guanglei<sup>1</sup>, Dang Jun<sup>1</sup>, Zhai Dongyu<sup>2</sup> and Wang Changmin<sup>2</sup>

(Nanjing Iron and Steel Co Ltd, 1 Research Institute; 2 Plate Department, Nanjing 210035)

**Abstract** The diffusion behavior of Cr and Ni in the bonding interface of 60 mm Q345B carbon steel/10 mm 304 stainless steel clad plate being heated at 1 200 °C without rolling and being rolled to 30 mm Q345/5 mm 304 clad plate with 2 times compression ratio has been studied. The test results show that whether the interface contact or non-contact does not affect the diffusion during the heating process. Under the vacuum condition, Cr and Ni evaporate from the stainless steel side and diffuse to the carbon steel side, and the diffusion distance of Cr is greater than that of Ni. During the rolling process, the metallurgical bonding is established at the composite interface. The difference in the concentration of Cr and Ni on both sides of the interface drove the diffusion of Cr and Ni to the carbon steel side, and the initial heating diffusion zone is rolled and thinned. The concentration difference of Cr on both sides of the bonding interface is small while that of Ni is large. After 2 times compression ratio hot rolling, only 20 μm width Cr and 10 μm width Ni depletion zones are formed on the stainless steel side.

**Material Index** Q345B Carbon Steel-304 Stainless Steel Clad Plate, Hot-Rolled Bonding, Clad Interface, Cr、Ni Diffusion, Depletion Zone

碳钢-不锈钢复合板兼具覆层不锈钢优良的耐腐蚀性及基层碳钢优异的力学性能, 在桥梁、容器、石油化工、油气输送等领域应用前景广阔<sup>[1-2]</sup>。传统的不锈钢复合板的制备方法主要是爆炸复合法。近些年来, 国内多家大型钢厂投入大量科研力量进行轧制复合工艺的开发及产业化, 轧制复合工艺逐渐发展成熟, 并已成为不锈钢复合板的主流生产工艺<sup>[3-4]</sup>。

轧制复合法生产的不锈钢复合板界面结合形式与爆炸复合法存在较大差异。爆炸复合界面在爆炸波的冲击下, 形成了约 0.5 mm 厚的锯齿状的啮合界面<sup>[5-6]</sup>, 造成了覆层实际使用厚度的减薄。轧制复合工艺生产的不锈钢复合板界面是平直的冶金结合界面, 与啮合界面相比, 可减少覆层损失厚度。但若不锈钢侧 Cr、Ni 等耐蚀合金元素在加热及轧制过程

中向碳钢侧过度扩散而稀释, 同样会造成覆层耐腐蚀性的下降。本文主要对热轧不锈钢复合钢板界面在加热及轧制过程中 Cr、Ni 的扩散行为进行了研究。

### 1 试验材料及方法

试验所用热轧不锈钢复合板覆层采用 304 奥氏体不锈钢, 基层采用低合金高强度钢 Q345B, 材料的化学成分见表 1。

不锈钢尺寸为 10 mm × 100 mm × 200 mm, 碳钢尺寸为 60 mm × 100 mm × 200 mm。不锈钢板与碳

表 1 试验用钢材的化学成分/%

Table 1 Chemical component of the test steel/%

钢种	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	V	Nb
304 钢	0.05	1.00	2.00	0.022	0.008	19.1	8.5	-	-
Q345B	0.12	0.55	1.6	0.035	0.035	-	-	0.08	0.03



图 1 加热试验坯示意图  
Fig. 1 Schematic diagram of heat test slab

钢板表面利用钢丝刷进行清理, 去除表面氧化膜。同时制备两组复合坯。一组仅加热不轧制, 用于研究加热过程中的扩散行为。为研究界面间隙对扩散的影响, 制备加热不轧制试验复合坯料时, 对碳钢一侧区域进行机加工, 铣削掉 5 mm 碳钢, 一侧不加工, 装配后如图 1 所示。另一组复合坯不锈钢与碳钢保持贴合用于轧制试验。将复合面对接, 并利用夹具夹紧, 然后置于真空电子束焊机内, 抽取真空至  $10^{-2}$  Pa 后进行真空电子束焊接密封。将焊接组坯好的两组坯料置于电阻炉中随炉加热至 1 200 °C, 保温 2 h。出炉后, 加热不轧制试验坯料不进行轧制, 直接空冷至室温。另一组坯料出炉后进行轧制至 35 mm 获得热轧复合板, 终轧温度 850 °C, 轧后空冷至室温。轧后 304 不锈钢厚度 5 mm, 碳钢 Q345B 厚度 30 mm。

分别从加热及轧制后的界面处取样并制备金相试样, 采用 4% 的硝酸酒精溶液对碳钢侧金相组织

进行侵蚀。分别利用金相显微镜和扫描电镜对界面处组织进行观察, 采用电子探针, 对界面处 Cr、Ni 分布情况进行检测。

## 2 试验结果

### 2.1 加热过程中 Cr、Ni 扩散行为分析

加热过后, 将复合坯周边焊缝切除, 不锈钢和碳钢可直接分离, 说明加热过程中, 界面并未发生有效结合。图 2 为加热未轧制状态下, 界面贴合部位与界面未贴合部位碳钢侧的界面光学形貌及扫描电镜 (SEM) 形貌。经过 4% 硝酸酒精溶液腐蚀后, 在碳钢侧界面出现了一条未侵蚀出金相组织的白亮条带, 白亮带宽度约 15  $\mu\text{m}$ 。碳钢基体为铁素体、珠光体组织, SEM 形貌显示在白亮带边缘存在粒状贝氏体组织。利用电子探针对白亮带内图 2(c、d) 所示位置进行成分定量分析, 结果如表 2 所示。界面处碳钢侧一定范围内, 富集了大量的 Cr、Ni。其中在白亮带内, 由于 Cr 含量高于 3%, 其耐酸蚀能力大幅提高, 采用 4% 的硝酸酒精溶液已经无法腐蚀出金相组织。另外, 在白亮带边缘, 由于扩散获得了 Cr、Ni, 加热冷却后呈现出粒状贝氏体组织形貌。

分别对不锈钢侧及碳钢侧界面附近的 Cr、Ni 扩散情况进行了电子探针线扫描研究, 结果如图 3 所示。在不锈钢侧, 贴近界面位置 Cr 含量出现了低于不锈钢母材 Cr 含量的“贫 Cr 层”, 宽度约 35  $\mu\text{m}$ 。

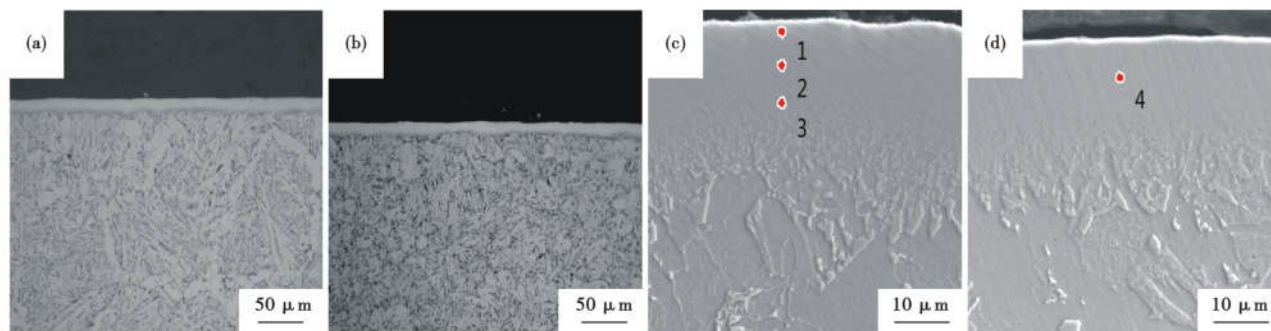


图 2 1 200 °C 2 h 加热后 Q345B 侧微观组织: (a, c) 贴合界面位置; (b, d) 间隙界面位置

Fig. 2 Microstructure of carbon steel Q345B side heated at 1 200 °C for 2 h: (a, c) contact interface; (b, d) non-contact interface

表 2 碳钢界面附近合金元素含量 / %

Table 2 Alloy element content near interface of carbon steel / %

测试点	至表面距离 / $\mu\text{m}$	Cr	Ni	Si	Mn
1	1	8.10	0.87	0.43	1.54
2	5	6.25	0.33	0.46	1.56
3	10	2.92	0.21	0.48	1.57
4	5	6.01	0.31	0.48	1.57

相应的, 碳钢侧靠近界面处, 出现了约 40  $\mu\text{m}$  的富 Cr 层, Cr 浓度从碳钢界面向内部逐渐降低。Ni 在界面两侧呈现相同规律, Ni 在不锈钢侧出现了约 15  $\mu\text{m}$  贫化层, 在碳钢侧出现了约 20  $\mu\text{m}$  的富 Ni 层。从组织形貌及界面处 Cr、Ni 的浓度分布可以看出, 在加热过程中, 无论是贴合位置还是间隙位置,

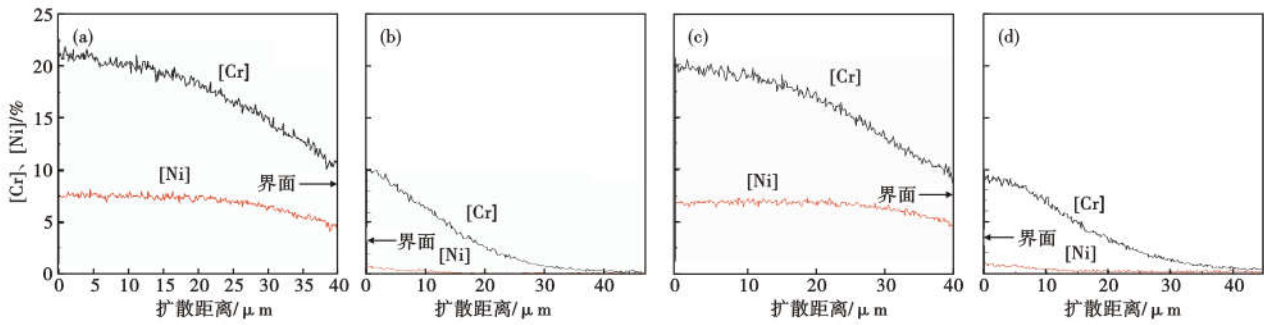


图 3 Q345B-304 复合坯 1 200 °C 2 h 加热后 Cr、Ni 浓度分布 (a) 贴合界面不锈钢侧; (b) 贴合界面碳钢侧; (c) 间隙界面不锈钢侧; (d) 间隙界面碳钢侧

Fig. 3 Distribution of [Cr] and [Ni] concentration near (a) stainless steel side of contact interface; (b) carbon steel side of contact interface; (c) stainless steel side of non-contact interface; (d) carbon steel side of non-contact interface, Q345B-304 clad billet heated at 1 200 °C for 2 h

碳钢侧均扩散获得了大量的 Cr、Ni, 界面两侧出现的 Cr、Ni 扩散规律也几乎是一致的。显然, 复合界面两侧的 Cr、Ni 在加热过程中的扩散并非通过界面的紧密贴合而出现的原子间扩散。

根据相平衡理论<sup>[7]</sup>, 当外界压力小于该温度下金属元素的蒸汽压时, 金属元素就会发生蒸发<sup>[8-9]</sup>。在不同温度下, 金属蒸汽作用于金属表面上的蒸汽压是不同的, 温度越高, 蒸汽压相应升高。在  $10^{-2}$  Pa 的大气压力下, 温度只需高于 993 °C, Cr 就会发生升华反应, 以气体的形式挥发出来<sup>[9]</sup>。因此在加热过程中, 温度达到 993 °C 及后续加热和保温阶段, Cr 会从不锈钢表面蒸发成为 Cr 蒸汽而充盈于界面处的缝隙内。

随着加热过程中不锈钢表面 Cr 的大量挥发, 不锈钢界面附近 Cr 的浓度含量开始降低, 从而形成了浓度梯度, 不锈钢基体内的 Cr 在浓度梯度驱动力的作用下向表面发生扩散, 不锈钢靠近界面的表层出现了 Cr 的贫化层, 蒸发出来的 Cr 以气体形态充满整个不锈钢与碳钢的缝隙中, 从而造成了碳钢基体与表面 Cr 浓度梯度, Cr 便向碳钢内部发生扩散。

Ni 也同样出现了蒸发现象。在  $10^{-2}$  Pa 的真空中, Ni 在温度高于 1 157 °C 时即开始挥发<sup>[10-11]</sup>, 与 Cr 相同, Ni 的挥发造成了不锈钢表层出现了贫 Ni 层, 并在碳钢表面吸附、扩

散, 并最终形成富 Ni 层。但与 Cr 扩散相比, 同温度下 Ni 本身的蒸汽压就相对较低, Ni 挥发相对困难, 加之不锈钢基体内 Ni 的含量要比 Cr 少, 因此, Ni 在界面两侧的扩散程度相对较少。

## 2.2 轧制复合界面 Cr、Ni 的扩散

将加热后的复合坯料进行 2 倍压缩比的轧制后空冷至室温, 图 4 为复合界面的金相组织及 SEM 形貌。复合界面已经完全结合, 复合界面存在少量小颗粒氧化物, 这些氧化物是由于界面残余氧在加热过程中发生选择性氧化而形成的<sup>[12]</sup>。另外, 与加热后碳钢侧存在白亮带相同, 轧制后, 界面依然存在一条未侵蚀出金相组织的过渡区。轧制过后, 过渡区贴近碳钢边缘变得不再平直。特别在晶界处, 由于晶界处的晶格畸变较大, 能量较高, 晶界的扩散激活能比晶内小, 原子沿晶界优先进行扩散<sup>[13-14]</sup>, 轧制过后, Cr 在晶界位置向基体内部的扩散距离更长, 因此在晶界位置形成了凸向碳钢基体晶粒。

图 5 为轧制复合过后垂直于复合界面的 Cr、Ni

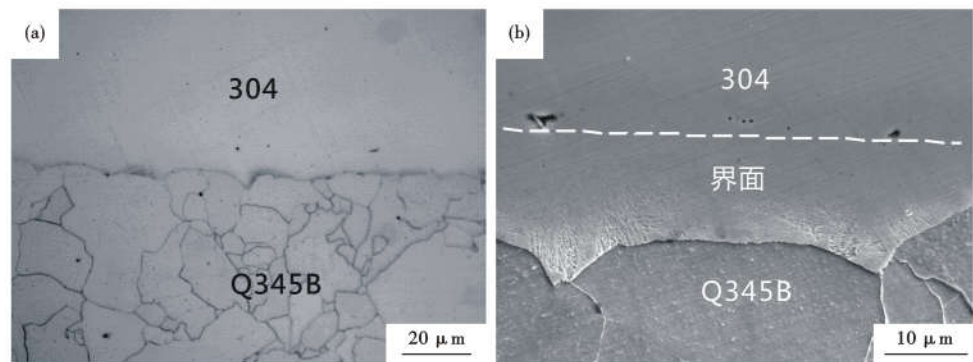


图 4 轧制复合板界面微观组织形貌, (a) 金相组织; (b) SEM 形貌

Fig. 4 Microstructure morphology of roll-bonded interface of clad plate, (a) metallographic structure and (b) SEM morphology

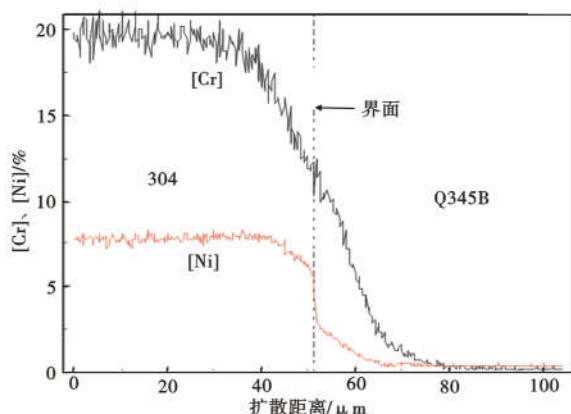


图 5 轧制复合界面 Cr、Ni 浓度分布

Fig. 5 Distribution of Cr and Ni concentration of roll-bonded interface

浓度分布曲线。Cr、Ni 在碳钢侧的扩散距离分别为 30  $\mu\text{m}$ 、15  $\mu\text{m}$ ，低于加热过程中的富 Cr、Ni 层的宽度。轧制过程中，加热时形成的不锈钢侧的贫 Cr、Ni 区以及碳钢侧形成的富 Cr、Ni 区首先被轧薄，其后不锈钢与碳钢在轧制作用下建立起有效的冶金结合，界面两侧形成扩散通道，Cr、Ni 在浓度梯度驱动力下开始由不锈钢侧向碳钢侧进行扩散。通过加热、轧制及冷却过程中的扩散，界面附近 Cr 浓度几乎达到平衡，因此，Cr 在界面附近的浓度曲线比较平滑。而与 Cr 不同，加热后在碳钢表面扩散获得的 Ni 浓度仅有约 0.8%，而不锈钢侧的浓度仍然维持

在较高的浓度水平，约为 6%。因此在轧制复合后，Ni 在复合界面两侧形成了较大的浓度梯度。建立冶金复合界面后，Ni 开始迅速由不锈钢侧向碳钢侧扩散。如图 5 所示，靠近界面的碳钢最终富集了约 3% 的 Ni。但靠近复合界面两侧的 Ni 浓度仍存在较大的浓度差异，因此 Ni 浓度曲线在复合界面处骤然下降。

经过加热、轧制及冷却过程中的不锈钢侧 Cr、Ni 向碳钢侧的扩散，不锈钢侧分别形成了 20  $\mu\text{m}$  的贫 Cr 区及 10  $\mu\text{m}$  的贫 Ni 区。对于整个不锈钢覆层而言，此贫 Cr、Ni 区宽度几乎可以忽略不计，并不会因元素的过度扩散稀释而削弱覆层的耐蚀性。

### 3 结论

(1) 加热过程中，界面是否贴合并未影响扩散的进行，真空界面不锈钢侧 Cr、Ni 发生蒸发逸出不锈钢并向碳钢侧发生了扩散，Cr 扩散距离大于 Ni。

(2) 轧制过程，复合界面建立冶金结合。界面两侧浓度差异驱动 Cr、Ni 继续向碳钢侧扩散。初始加热扩散区被轧薄。复合界面两侧，Cr 浓度差异小，Ni 浓度差异大。

(3) 2 倍压缩比轧制后，不锈钢侧仅形成了 20  $\mu\text{m}$  的贫 Cr 区及 10  $\mu\text{m}$  的贫 Ni 区。

十三五国家重点研发计划项目(2017YFB0305004)

### 参考文献

- [1] 王子蒙, 亢淑梅, 徐美玲, 等. 316L/Q370qE 复合板组织演变特征及腐蚀行为[J]. 特殊钢, 2019, 40(4): 51-54.
- [2] 陈振业, 马 娥, 朱文婷, 等. 非对称热轧单面不锈钢-碳钢复合板生产工艺研究[J]. 特殊钢, 2018, 39(6): 71-74.
- [3] 史豪杰, 丁 旭, 罗海龙, 等. 异种有色金属复合板制备技术的研究进展[J]. 热加工工艺, 2019, 48(6): 1-5.
- [4] 倪红卫, 高 娟, 唐利民. 不锈钢复合板制备技术的发展[J]. 特殊钢, 2002, 23(3): 4-6.
- [5] 张成俊. 爆炸复合法制取金属复合板的现状探讨[J]. 煤矿爆破, 2019, 37(5): 30-34.
- [6] Ye C, Liu Q, Ni L, et al. Evaluation of Microstructure and Mechanical Properties of Explosive-welded Hsla/304l Steel Bimetallic Plates [J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2020, 29(8): 4944-4956.
- [7] Wei Xiong, Malin Selleby, Qing Chen, et al. Phase Equilibria and Thermodynamic Properties in the Fe-cr System[J]. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 2010, 35(2): 125-152.
- [8] 莫卫红. 真空热处理中金属元素的蒸发问题探讨[J]. 金属热处理, 2001, 26(1): 27-28.
- [9] Kubaschewski O, Heymer G. The Thermodynamics of the Chromium-iron System[J]. Acta Metallurgica, 1960, 8(7): 416-423.
- [10] 庄鸿寿, Lugscheider E. 不锈钢真空钎焊时的脱氧和润湿机理[J]. 焊接学报, 1982, 3(4): 4-17, 54-55.
- [11] Leno M, Reinhard G, Paul B. Handbook of Thin Film Technology [J], 1971, 118(4): 101-178.
- [12] Jiang J, Ding H, Luo Z, et al. Interfacial Microstructure and Mechanical Properties of Stainless Steel Clad Plate Prepared By Vacuum Hot Rolling[J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2018, 25(7): 732-738.
- [13] 杨 潇, 郭 帅, 丁广飞, 等. 晶界结构对晶界扩散行为影响机理的研究[C]//中国稀土学会 2017 学术年会摘要集, 2017: 87.
- [14] 陈树明, 王海燕, 姚兆凤, 等. La 在 Fe 基合金铁素体区的晶界扩散行为研究[J]. 稀土, 2018, 39(6): 34-39.

王光磊(1986-), 男, 博士(2014 年东北大学), 工程师, 2008 年山东建筑大学(本科)毕业, 复合钢板研发。  
E-mail: wangguanglei@njsteel.com.cn

收稿日期: 2021-08-30