

DOI:10.3969/j.issn.1674-3644.2023.05.002

电渣熔焊制备不锈钢/碳钢复合板的组织与性能研究

李嘉维^{1,2}, 李光强^{1,2}, 曹玉龙^{1,2}, 马崇圣²

(1. 武汉科技大学高性能钢铁材料及其应用省部共建协同创新中心, 湖北 武汉, 430081;

2. 武汉科技大学省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 湖北 武汉, 430081)

摘要:本文提出了一种利用电渣熔焊技术制备不锈钢/碳钢复合坯的新方法, 所制备复合坯经 1 200 °C、60% 压下率轧制后, 依次进行固溶、淬火和回火热处理, 并对轧态及不同固溶温度热处理后试样进行界面组织、元素过渡、耐蚀性及剪切性能测试。结果表明, 热处理试样不锈钢侧主要为奥氏体, 还伴随有少量铁素体组织, 部分针状铁素体开始球化, 这使得晶间腐蚀和晶粒内部点蚀现象得到缓解; 碳钢侧则主要为回火索氏体和贝氏体组织, 相较于轧态组织有所改善。此外, 热处理促进了界面处 C、Cr 扩散, 减少了其偏聚现象, 然而由于热处理促进了 C 的扩散, 试样的耐蚀性相比轧态有所降低。所有试样的界面剪切强度均大于 320 MPa, 其中 990 °C 下固溶处理后试样剪切强度最大, 达到 439 MPa, 充分表明双金属界面结合情况良好。

关键词:电渣熔焊; 不锈钢/碳钢复合板; 结合界面; 极化曲线; 剪切强度

中图分类号: TB331 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-3644(2023)05-0330-08

不锈钢复合板兼具不锈钢的耐蚀性及低碳钢的强韧性, 在城市管廊、石油化工、船舶等领域得到广泛应用^[1-3]。目前, 热轧法由于制备工艺简单、易于连续性生产, 已成为不锈钢复合板的主要制备方法^[4]。但由于受轧制环境的影响, 利用热轧法制得的复合板坯界面处会形成一些氧化物夹杂, 导致其界面结合性能下降^[5]。为此, 有研究者通过外加高频感应电流^[6-7]、真空轧制^[8]、优化工艺参数(如提高压下率^[9]、提高轧制温度^[10])以及改变结合板面的粗糙度^[11]等方式, 来减少界面氧化物偏聚, 从而增强界面结合强度。但这些方法和措施仅能减少氧化物夹杂的数量, 而不能从根本上解决这一问题。电渣熔焊工艺则可以对所熔炼金属进行精炼提纯, 有效改善了凝固组织, 已广泛应用于双金属复合领域^[12]。在电渣熔焊复合过程中, 高温液态渣池可熔蚀基材表面氧化层, 并始终覆盖在双金属复合区的上方, 有效防止其二次氧化, 对于消除界面氧化现象效果显著; 另外, 液-固结合方式还能促进双金属间的元素过渡和结合^[13]。

在不锈钢/碳钢复合过程中, 由于受元素扩散的影响, 碳钢侧会形成一层铁素体脱碳层, 导致其

力学性能下降, 易成为复合板薄弱区^[14]; 不锈钢侧则会形成渗碳层, 并在随后的降温过程中于晶界处析出富 Cr 碳化物, 使晶粒内部出现贫 Cr 区, 造成晶间腐蚀, 降低不锈钢的耐蚀性^[15-16]。由此可见, 有必要对复合板进行适当的热处理, 以改善界面组织和性能。然而, 目前的研究多聚焦于轧制复合板或爆炸+轧制复合板(固-固结合)所制备的复合板上^[17-19], 对于本研究所提出的电渣熔焊复合板(液-固结合)的热处理工艺研究还未见报道。值得注意的是, 不同工艺复合过程中, 双金属界面处元素过渡、组织演变等均有差异。基于此, 本文以利用电渣熔焊法制备的不锈钢/碳钢复合坯为研究对象, 通过后续高温轧制及固溶、淬火、回火热处理, 对所制复合板界面组织、元素过渡、耐蚀性及剪切性能等进行分析, 以期为不锈钢/碳钢复合板制备新工艺的开发提供参考。

1 试验材料及方法

304 不锈钢/Q235 碳钢(以下简称为 304-SS/Q235-CS)复合坯的制备在如图 1(a)所示自制的电渣熔焊复合装置中进行, 所用材料成分及固、液相线温度如表 1 所示。复合板制备步骤为: 首先,

收稿日期: 2023-01-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52004188)。

作者简介: 李嘉维(1998-), 男, 武汉科技大学硕士生。E-mail: lijiawei1998@wust.edu.cn

通讯作者: 曹玉龙(1990-), 男, 武汉科技大学副教授, 博士。E-mail: caoyulong@wust.edu.cn

采用高电压、小电流(55 V、280 A)条件引弧化渣,随后在低电压、大电流(25 V、480 A)条件下进一步提高渣温,高温渣池使得覆层用 304 不锈钢自耗电极熔化并对穿过渣池的熔滴进行精炼,随后熔滴沉积于底部水冷铜壁上,并与已被渣池充分预热的 Q235 基板表面相互作用,形成冶金结合。在底部、侧部水冷铜壁的强制冷却下,覆层熔池及其结合区快速凝固。随着自耗电极不断熔化,渣池逐渐上移,双金属复合层高度逐渐增加,达到预设高度后进行适当补缩,随后断电、抬升电极并继续水冷,冷至室温后取出不锈钢/碳钢复合铸坯,切割后于 1 200 ℃下保温 30 min,随后进行

轧制(过程见图 1(d)),三道次的压下率分别为 27%、27%、33%,总压下率约为 60%,将厚度为 30 mm((15±0.5) mm SS+(15±0.5) mm CS)的复合铸坯轧至 12 mm((7±0.5) mm SS+(5±0.5) mm CS)。待冷却后,将复合板经 600 ℃保温 30 min 后空冷至室温。为防止试样氧化,在试样表面均匀涂上抗氧化涂料,随后进行热处理,具体热处理步骤为:3 组样品分别于 1 050、990、930 ℃下保温 40 min 后直接进行水淬处理,水温约 20 ℃,随后于 530 ℃下保温 30 min 进行回火处理,空冷至室温,并将各样品依次编号为:S1-Rolled、S2-930、S3-990、S4-1050。

表 1 不锈钢和碳钢化学成分及固、液相线温度

Table 1 Chemical composition and solidus/liquidus temperatures of stainless steel and carbon steel

材料	$w_B/\%$								固、液相线温度/K
	C	Si	Mn	S	P	Ni	Cr	Cu	
304-SS	0.052	0.535	0.943	0.005	0.030	8.201	18.17	0.049	1 667、1 733
Q235-CS	0.160	0.200	0.360	0.019	0.023	—	—	—	1 730、1 792

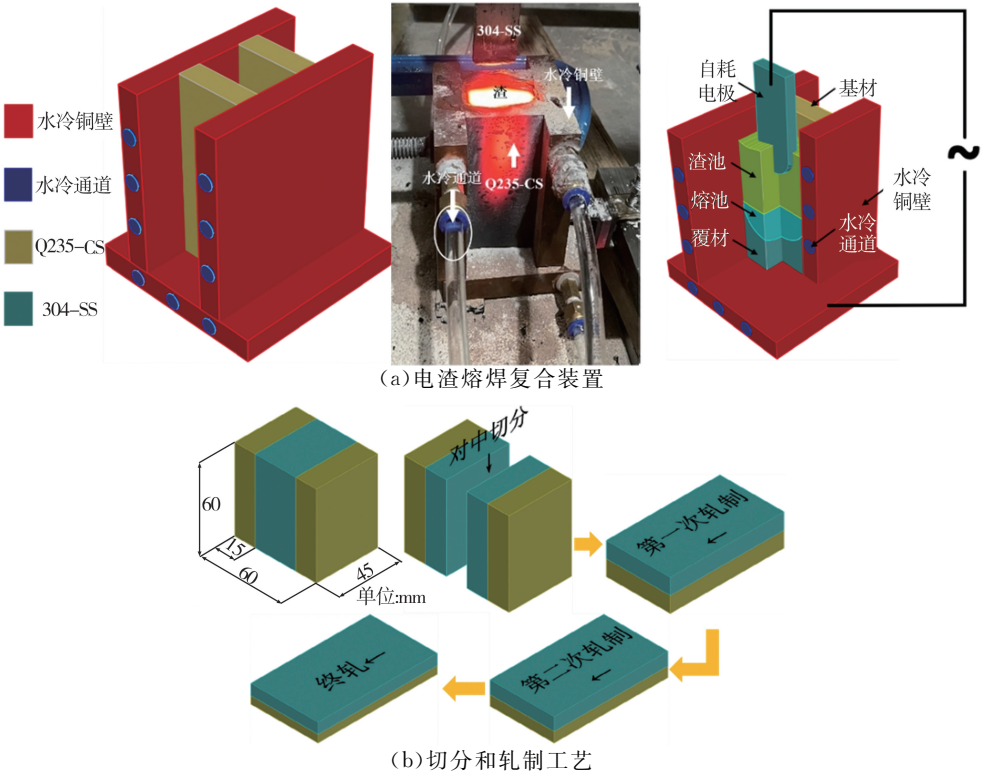
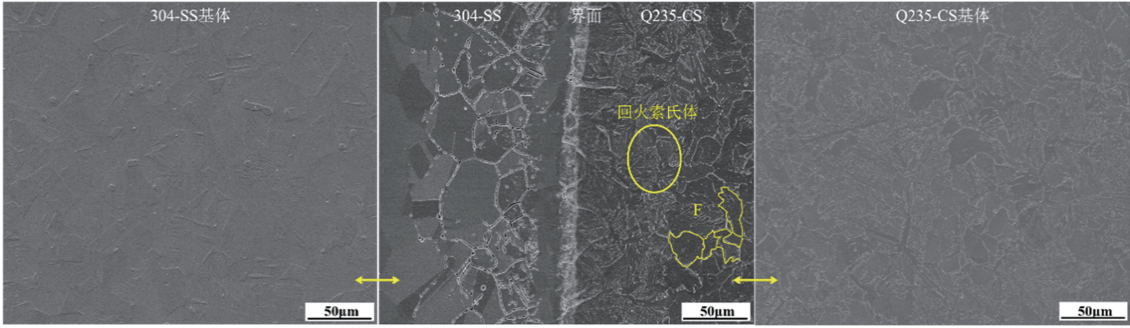


图 1 电渣熔焊复合装置及复合坯切分、轧制示意图

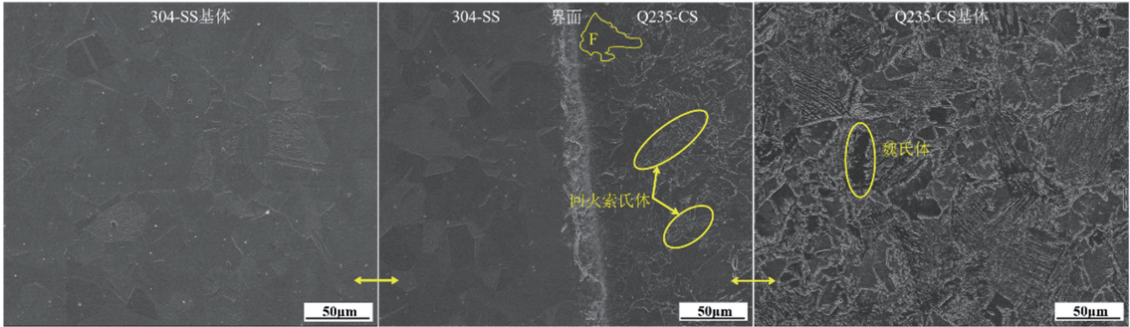
Fig.1 Electroslag fusion welding compound device and schematic diagram of composite slab cutting and rolling processes

试样经打磨、抛光后,用 10% 铬酸水溶液在 3 ~5 V、0.3~0.5 A 条件下电解 30 s 来腐蚀 304 不锈钢侧组织,后经 4% 硝酸酒精溶液腐蚀 10~20 s,腐蚀碳钢侧组织。随后利用 Nova 400 Nano 型扫描电镜(SEM)及 EPMA 8050G 型电子探针,对不锈钢/碳钢复合板的组织及元素过渡情况进行表征。试样(不锈钢侧)的电化学性能测试在 PARSTAT 2273 型电化学工作站上进行,实验采

用三电极体系,参比电极为饱和 Ag/AgCl 电极,对电极为 Pt 电极,工作电极为试样不锈钢侧,实验溶液为 3.5%NaCl 溶液,扫描速率为 10 mV/s,扫描范围为-1~1 V,得到各试样的极化曲线。采用 HV-1000B 型显微硬度计测定试样界面附近(见图2(a))的维氏硬度,载荷为 0.49 N,保荷时间为 10 s。参考 GB/T 6396—2008,采用 UTM5305 型万能力学性能测试机测定试样的剪切强度,应



(c) S3-990



(d) S4-1050

图 3 304-SS/Q235-CS 试样的显微组织

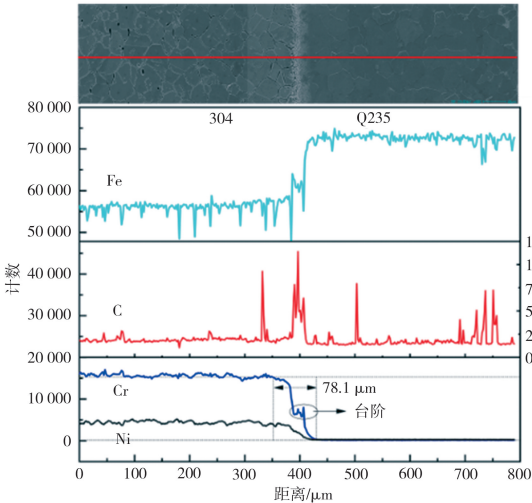
Fig.3 Microstructure of 304-SS/Q235-CS samples

出现贫 Cr 区,引发如图 3(a)所示的晶间腐蚀现象^[20]。随着固溶温度逐渐升高,Cr、C 充分扩散、固溶,贫 Cr 现象逐渐减弱,热处理后不锈钢侧晶间腐蚀现象减轻,晶内点蚀坑数量显著减少。此外,热处理还使轧态试样不锈钢侧的针状铁素体部分球化,降低奥氏体/铁素体界面应力,改善了奥氏体基体的连续性和力学性能^[21]。同时,热处理也缓解了复合板碳钢侧的分层现象,由轧态时铁素体脱碳区、铁素体+珠光体+贝氏体的双层结构变为回火索氏体+贝氏体的单层结构,组织更为均匀,而回火索氏体的形成也有利于增强碳钢基体的强韧性。但当固溶温度为 1 050 ℃时,

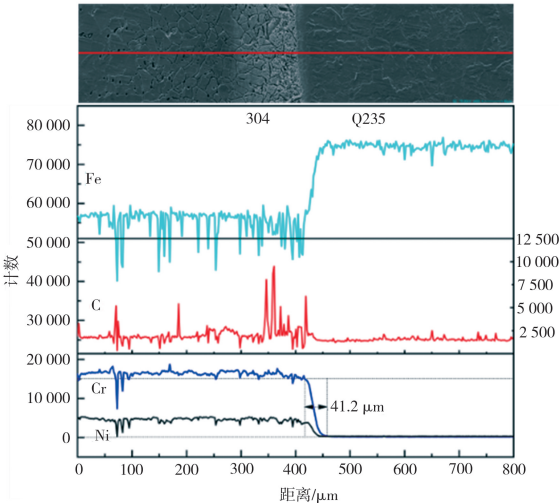
碳钢侧近界面区形成了一定量的铁素体,甚至出现魏氏组织等过热缺陷。

2.2 复合板界面处元素扩散行为

图 4 不同状态下 304-SS/Q235-CS 试样界面区域元素的 EDS 线扫描分析。由图 4(a)可见,轧态试样中,Cr、C 等元素在界面处存在一定程度的偏聚,受 C 迁移扩散的影响,靠近界面处的不锈钢侧和碳钢侧分别形成了渗碳层及脱碳层,降低了界面耐蚀性和力学性能。利用 Cr 过渡距离来表征各试样界面处元素的迁移情况,其中 Cr 含量上限选取为 304-SS 基体中 Cr 含量最低值的平均值(除去变化较大的点),下限选取为 Q235-CS 基



(a) S1-Rolled



(b) S2-930

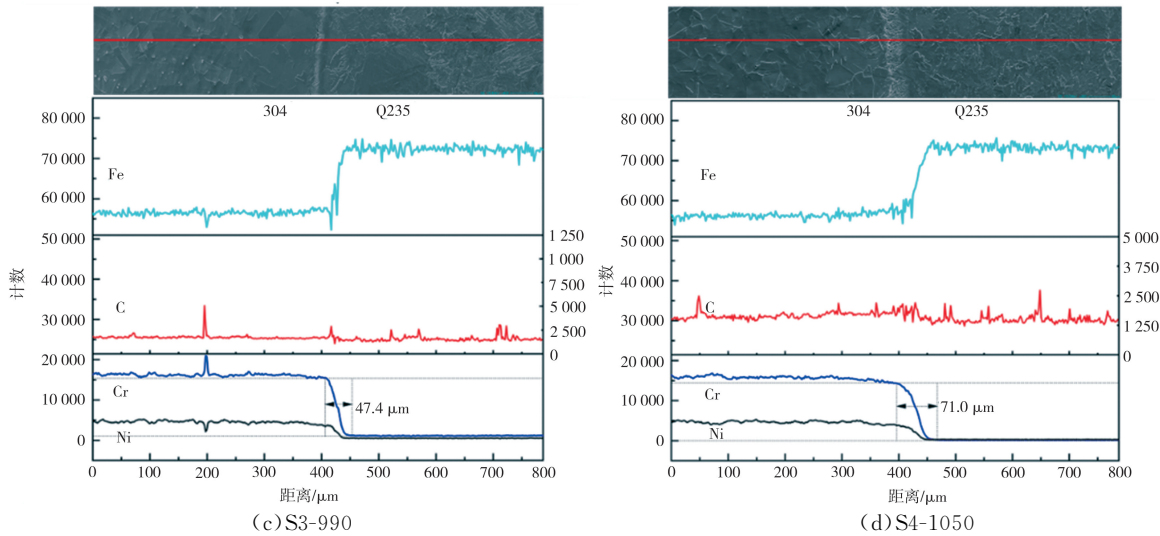


图 4 304-SS/Q235-CS 试样界面处元素分布

Fig.4 Element distribution at the interface of 304-SS/Q235-CS samples

体中 Cr 含量平均值,得到 S1-Rolled、S2-930、S3-990、S4-1050 试样中 Cr 过渡距离依次为 78.1、41.2、47.4、71.0 μm 。Cr 元素过渡特征可能受以下两方面影响:①取样位置或 Cr 过渡距离判定无法完全统一;②Cr 扩散受 C 阻碍,且这种阻碍作用随 C 含量升高而变大^[22]。

另外,S1-Rolled 试样界面处 Cr 含量呈台阶式分布,在此台阶右端 Cr 含量出现一段断崖式下降,说明在该位置 Cr 并未向碳钢侧明显扩散,界面处出现 Cr 的三层分布特征可能是由于在电渣熔焊制备复合板过程中双金属界面的熔合结合所造成的,即不锈钢钢液与碳钢基体熔融表面相互渗透^[23-24],导致 Cr 浓度被稀释,形成类似于过渡层的结构。热处理后,界面处富集的 C 一部分向不锈钢基体扩散,其余部分则继续在界面处与 Cr 结合,阻碍 Cr 的扩散。随着 C 的迁移,之前位于 Cr 分布台阶处的 Cr 的迁移阻碍作用逐渐减弱,有利于其向碳钢基体平缓迁移。经测定,当固溶温度分别为 930、990、1050 $^{\circ}\text{C}$ 时,对应 Cr 含量变化曲线的斜率分别为 -781、-503、-403,表明 Cr 扩散程度呈逐渐降低趋势。

2.3 复合板不锈钢基体的极化曲线

图 5 为不同状态下 304-SS/Q235-CS 试样不锈钢基体在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线,对极化曲线进行处理,得到各试样的自腐蚀电压 E_{corr} 、自腐蚀电流密度 i_{corr} 、点蚀电位 E_b 列于表 2 中。由表 2 可见,S1-Rolled 试样的自腐蚀电流密度最小,表明其具有最佳的耐蚀性,这是由于热处理过程中高温促进了碳钢中 C 向不锈钢侧扩散,使不锈钢侧中 C 含量升高,随着更多 C 与 Cr 在不锈钢晶界上结合,不锈钢侧中形成了更多的贫

Cr 区,导致其耐蚀性降低^[25]。在热处理样品中,S2-1050 自腐蚀电流密度最小,其耐蚀性相比于其他两组试样有明显提高,这可能是由于在 1050 $^{\circ}\text{C}$ 下固溶的试样中,不锈钢侧晶界处析出的碳化物充分固溶,进入奥氏体晶粒,减少了贫 Cr 区范围,在一定程度上减弱了 C 扩散对其耐蚀性的不利影响。

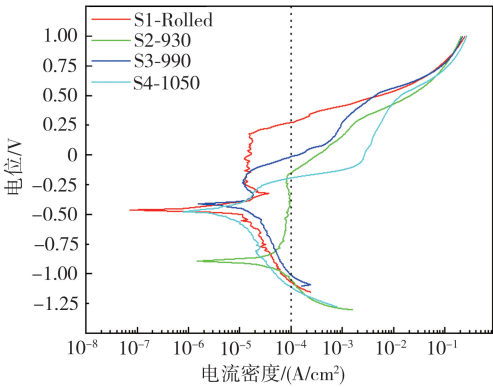


图 5 304-SS/Q235-CS 试样不锈钢基体的动电位极化曲线
Fig.5 Dynamic potential polarization curves of stainless steel matrix 304-SS/Q235-CS samples

表 2 动电位极化测试结果

Table 2 Results of dynamic potential polarization tests

试样	E_{corr} (vs. Ag/AgCl)/V	$i_{\text{corr}}/(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	E_b/V
S1-Rolled	-0.464	0.786	0.176
S2-930	-0.894	13.880	-0.165
S3-990	-0.413	4.867	-0.013
S4-1050	-0.479	2.596	-0.194

2.4 复合板的硬度与剪切强度

图 6 为不同状态下 304-SS/Q235-CS 复合板试样界面处的维氏显微硬度,其中横坐标“0”处代表双金属界面。由图 6 可知,碳钢侧硬度整体要小于不锈钢侧硬度。相比于 S1-Rolled 试样碳钢

侧,S3-990 和 S4-1050 试样中铁素体形貌发生变化,出现了大量回火索氏体,导致其硬度有所提升。在不锈钢侧,相比于轧态试样,随着固溶温度的升高,热处理试样硬度呈上升趋势,这主要是由 C 的扩散所致。S1-Rolled 试样界面处有大量 C 偏聚,而不锈钢侧渗碳层中 C 含量较热处理试样更低,因此轧态试样界面硬度较高,显微硬度可达 384HV,而近界面不锈钢侧硬度较低,平均值为 203HV。S2-930 试样界面处的 C 偏聚向不锈钢侧转移,使得界面处硬度相对较低,为 313HV,不锈钢侧近界面区平均硬度为 200HV,较轧态试样

无明显变化,距界面 70 μm 处出现的硬度峰值 (275HV)可能与测定点在碳化物上有关,如图 6 (b) 所示。与 S2-930 试样类似,S3-990 和 S4-1050 试样中 C 在不锈钢侧的扩散较为充分,使得不锈钢基体中 C 含量有所提升,从而增加了不锈钢侧近界面区的硬度,其硬度平均值依次为 227HV、225HV。至于界面处的硬度变化,S3-990 试样由于 C 偏移扩散后并未及时补充,使得其硬度与 S2-930 试样相差不大,为 333HV;而 S4-1050 试样由于 C 重新偏聚,其界面硬度较高,可达 395HV。

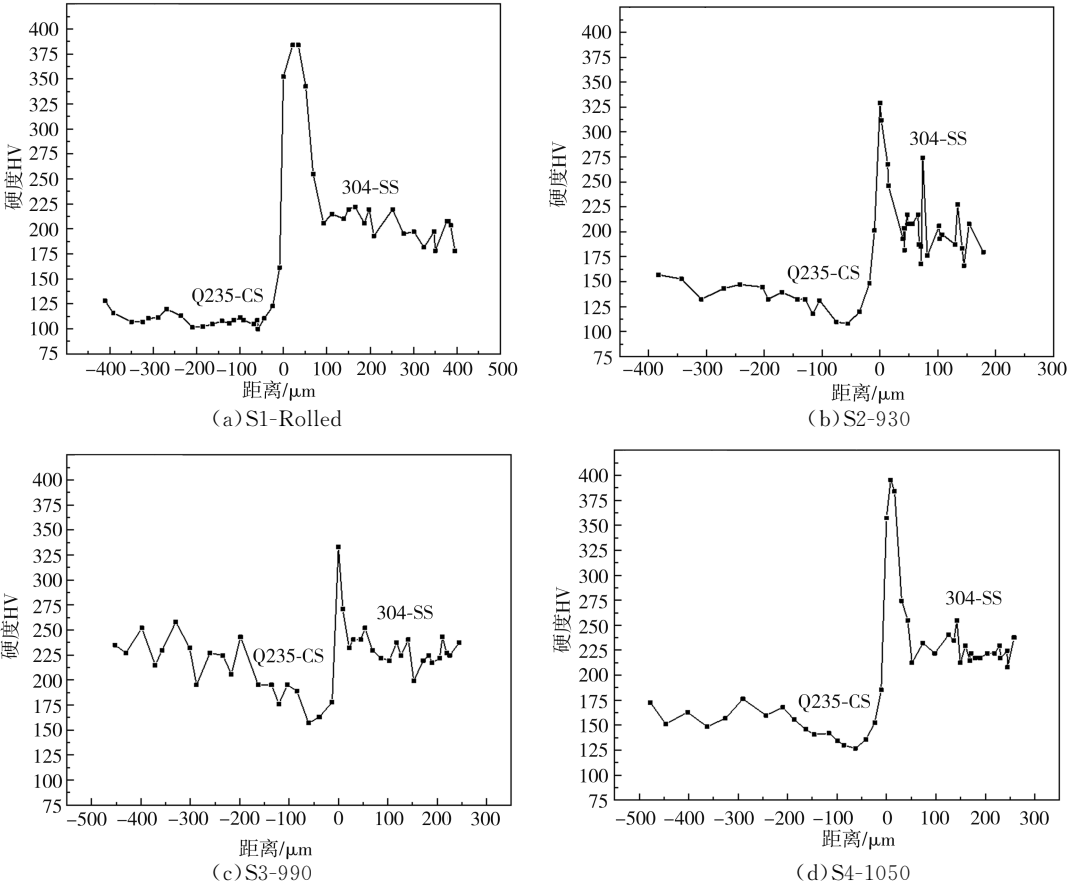


图 6 304-SS/Q235-CS 试样界面附近的显微硬度

Fig.6 Microhardness near the interface of 304-SS/Q235-CS samples

图 7 为不同状态下 304-SS/Q235-CS 试样的界面剪切强度。可以看出,所有试样的界面剪切强度均超过 320 MPa,满足 GB/T 8165—2008 对不锈钢复合板剪切性能的标准要求。其中,S1-Rolled 试样的界面剪切强度最低,为 323 MPa。对于热处理试样,其剪切强度随固溶温度的升高先增大后减小,其中 S3-990 试样剪切强度最高,达到了 439 MPa。S1-Rolled 试样剪切性能相对较差的原因可能在于碳钢侧近界面区为铁素体脱碳区,且界面处晶界上处偏聚了大量碳化物,使得该试样在受力时易形成裂纹并扩展;而热处理试

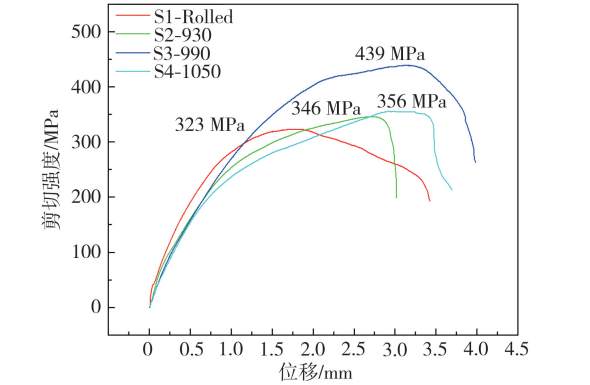


图 7 304-SS/Q235-CS 试样的界面剪切强度

Fig.7 Shear strength of the interface of 304-SS/Q235-CS samples

样的碳钢侧组织得到改善,界面上 C 偏聚减少,碳化物充分固溶到晶粒内部,从而提升了其剪切强度。

3 结 论

(1)304 不锈钢/Q235 碳钢复合坯经轧制后,其不锈钢侧及界面区的组织主要为奥氏体,还伴有少量针状铁素体,易形成晶内点蚀坑和发生晶间腐蚀现象;碳钢基体则主要由珠光体、铁素体及少量贝氏体组成。经过高温固溶、淬火、回火处理后,不锈钢侧的晶内点蚀坑减少,晶间腐蚀现象减弱,碳钢侧有回火索氏体生成,整体复合板组织结构得以改善。

(2)轧态试样界面处存在明显的 Cr、C 偏聚现象,高温固溶+淬火+回火处理促进了 Cr、C 扩散,从而减少了它们在界面处的偏聚现象,也增加了碳钢侧向不锈钢侧的渗碳,使得热处理试样较轧态试样的不锈钢侧耐蚀性有所降低,其中在固溶温度 1 050 ℃ 下处理后试样的不锈钢侧具有最小的自腐蚀电流密度,其耐蚀性最佳。

(3)无论是轧态还是热处理态 304 不锈钢/Q235 碳钢复合板,其界面剪切性能均高于国标要求的 320 MPa,说明双金属结合情况良好,特别是经 990 ℃ 固溶、淬火、回火热处理后,所得复合板的剪切强度最高,达到 439 MPa。

参 考 文 献

[1] 黄钊,何维均,陈泽军. TA2/不锈钢/Q235 复合板的界面结构和失效行为[J]. 材料热处理学报, 2021, 42(11): 11-19.

[2] 张心金,祝志超,刘会云. 热轧不锈钢复合板界面组织与拉伸断裂的研究[J]. 武汉科技大学学报, 2017, 40(6): 408-414.

[3] 查春和,戴燕红,杨梅梅. 我国不锈钢复合板材的制造技术及应用[J]. 轧钢, 2018, 35(6): 55-61.

[4] 王小勇,张海,刘建明,等. 热轧不锈钢复合板力学性能及工艺优化[J]. 中国冶金, 2018, 28(7): 24-27.

[5] 吴炳南. 真空热轧 316L/14Cr1MoR 不锈钢复合板界面组织及力学性能研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2021.

[6] 王龙,阮金华. 高能脉冲电流辅助不锈钢/碳钢复合研究[J]. 机械设计与制造, 2021, 42(8): 207-210.

[7] 祖国胤,李红斌,李兵,等. 高频电流在线加热对不锈钢/碳钢复合带组织与性能的影响[J]. 金属学报, 2007, 44(10): 1048-1052.

[8] Xie G M, Luo Z A, Wang G L, et al. Interface characteristic and properties of stainless steel/HS-

LA steel clad plate by vacuum rolling cladding[J]. Materials Transactions, 2011, 52(8): 1709-1712.

[9] Jing Y A, Qin Y, Zang X M, et al. The bonding properties and interfacial morphologies of clad plate prepared by multiple passes hot rolling in a protective atmosphere[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2014, 214(8): 1686-1695.

[10] 黄强. 轧制工艺对不锈钢复合板结合质量的影响[D]. 马鞍山: 安徽工业大学, 2019.

[11] 金贺荣,张钊瑞,韩民峰,等. 表面粗糙度对热轧不锈钢复合板界面质量的影响[J]. 材料导报, 2021, 35(8): 8151-8156.

[12] 曹玉龙,姜周华,董艳伍,等. 电渣复合法制备双金属复合轧辊的研究进展[J]. 特殊钢, 2020, 41(5): 6-13.

[13] Ibrahim M M, El-Hadad S, Mourad M. Effect of liquid-solid volume ratios on the interfacial microstructure and mechanical properties of high chromium cast iron and low carbon steel bimetal[J]. Materials Research Express, 2020, 6(12): 1265c2.

[14] Liu B X, An Q, Yin F X, et al. Interface formation and bonding mechanisms of hot-rolled stainless steel clad plate[J]. Journal of Materials Science, 2019, 54(17): 11357-11377.

[15] 于晓飞. 304、316 不锈钢晶间腐蚀的实验与理论研究[D]. 济南: 山东大学, 2010.

[16] 何小松,李平仓,赵惠,等. 热处理对不锈钢复合板晶间腐蚀性能的影响分析[J]. 热加工工艺, 2015, 44(10): 199-200.

[17] 雷冬,任勇,程晓茹,等. 热处理对 316L/Q235 复合板组织与力学性能的影响[J]. 钢铁, 2017, 52(5): 66-71.

[18] 刘会云,张心金,李龙. 热处理对热轧不锈钢复合板组织性能的影响[J]. 金属热处理, 2013, 38(6): 67-71.

[19] Rao N V, Sarma D S, Nagarjuna S, et al. Influence of hot rolling and heat treatment on structure and properties of HSLA steel explosively clad with austenitic stainless steel [J]. Materials Science and Technology, 2009, 25(11): 1387-1396.

[20] 王标. 304 不锈钢在 3.5%NaCl 溶液中点蚀行为研究[D]. 南昌: 南昌航空大学, 2019.

[21] 孟亚惠. 304、410S 和 E01 不锈钢高温力学性能研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2009.

[22] 孟天旭. 刻蚀对 AISI440B 不锈钢表面渗 Cr 及 Zr/Cr 复合渗的影响及改性层氧化性能研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2018.

[23] Cao Y L, Dong Y W, Jiang Z H, et al. Characteristics of high speed steel ductile cast iron composite roll manufactured by electros slag remelting cladding [J]. ISIJ International, 2021, 61(7): 2127-2134.

[24] Cao Y L, Ma C S, Jiang Z H, et al. Element migration and diffusion at the bonding interface of the bi-metallic composite billet produced by the ESRC method[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2022, 53(8): 2398-2406.

[25] Li H, Zhang L Y, Zhang B Y, et al. Effect of heat treatment on the microstructure and corrosion resistance of stainless/carbon steel bimetal plate[J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2020, 2020(1): 1280761.

Structure and properties of stainless steel/carbon steel clad plates prepared by electroslag fusion welding

Li Jiawei^{1,2}, Li Guangqiang^{1,2}, Cao Yulong^{1,2}, Ma Chongsheng²

(1. Hubei Collaborative Innovation Center for Advanced Steels, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China; 2. State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: In this paper, a novel method for preparing stainless steel/carbon steel clad plates by electroslag fusion welding was proposed. The prepared clad plates were rolled at 1 200 °C with a 60% reduction ratio, followed by sequential solution treatment, quenching, and tempering heat treatment. The as-rolled and heat-treated samples at various solution temperatures were then examined for interfacial structure, elemental transition, corrosion resistance, and shear strength. The results indicate that the heat-treated stainless steel side primarily consists of austenite, accompanied by a small amount of ferrite, with some needle-like ferrite beginning to spheroidize, which alleviates intergranular corrosion and intragranular pitting. The carbon steel side mainly exhibits tempered sorbite and bainite structure, showing improvement compared with the as-rolled state. Additionally, the heat treatment promotes the diffusion of C and Cr at the interface, reducing their segregation. However, due to the enhanced diffusion of C, the corrosion resistance of the heat-treated samples is reduced compared with that of the as-rolled sample. All clad plates demonstrate interfacial shear strength greater than 320 MPa, with the sample solution-treated at 990 °C showing the maximum shear strength of 439 MPa, which points to the satisfactory bonding condition at the bimetallic interface.

Key words: electroslag fusion welding; stainless steel/carbon steel clad plate; clad interface; polarization curve; shear strength

[责任编辑 董 贞]