

汽车用 310S/GH4169 钢镍复合板多道次热轧界面扩散行为

秦 程¹, 夏 源¹, 谭礼健¹, 李 军², 徐小园³

(1. 重庆工贸职业技术学院 智能制造学院, 重庆 408000; 2. 重庆理工大学 材料科学与工程学院, 重庆 400050;
3. 重庆长风精密加工有限责任公司, 重庆 400050)

摘要: 为了提高车用 310S/GH4169 钢镍复合板的界面性能, 采用热轧的方式对其进行加强。采用轧制终止取样方法分析了在轧制阶段钢镍复合板的界面组织变化, 测试了靠近界面区的选择性氧化性状态。研究表明: GH4169 镍基合金与 310S 不锈钢交界区存在许多链条状形态的组织, 其宽度尺寸从 3~10 μm 快速降低至 1~2 μm 。在轧制过程中界面处形成了更少的链状氧化物, 显著提升了界面的结合性能。提高轧制道次后, 310S 不锈钢晶粒产生了更大程度的变形, 产生了大量的破碎晶粒。Ni、Fe、Cr 明显扩散, 达到了最长的扩散距离, 超过 10 μm ; 而 Mo 与 Mn 仅发生了较短距离的扩散; 逐渐提高轧制量后, Fe、Cr、Ni 扩散到了更深的部位。在轧制界面主要生成 Mn 氧化物, 氧化物会对元素扩散造成限制, 造成结合强度减小。

关键词: 钢镍复合板; 微观结构; 热轧复合; 界面; 扩散行为

DOI: 10.13330/j.issn.1000-3940.2022.09.022

中图分类号: TG166 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3940 (2022) 09-0152-06

Interfacial diffusion behavior on multi-pass hot rolling for automobile 310S/GH4169 steel-nickel composite plate

Qin Cheng¹, Xia Yuan¹, Tan Lijian¹, Li Jun², Xu Xiaoyuan³

(1. College of Intelligent Manufacturing, Chongqing Vocational and Technical College of Industry and Trade, Chongqing 408000, China;
2. School of Materials Science and Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400050, China;
3. Chongqing Changfeng Precision Machining Co., Ltd., Chongqing 400050, China)

Abstract: In order to improve the interfacial properties of automobile 310S/GH4169 steel-nickel composite plate, the hot rolling method was used to strengthen it. Then, the interface microstructure change of the steel-nickel composite plate in the rolling stage was analyzed by the sampling method at the end of rolling, and the selective oxidation state near the interface area was tested. The research results show that there are many chain-like microstructures in the junction area between GH4169 nickel-base alloy and 310S stainless steel, and the width dimension decreases rapidly from 3~10 μm to 1~2 μm . At the interface during the rolling process, fewer chain oxides are formed, which significantly improve the bonding performance of the interface. After increasing the rolling passes, the 310S stainless steel grains are deformed to a greater extent, resulting in a large number of broken grains. Ni, Fe and Cr diffuse obviously, reaching the longest diffusion distance, which has exceeded 10 μm . However, Mo and Mn only diffuse in a short distance. After gradually increasing the rolling amount, Fe, Cr and Ni diffuse to deeper position. At the rolling interface, Mn oxides are mainly formed, which limits the diffusion of elements and reduces the bonding strength.

Key words: steel-nickel composite plate; microstructure; hot rolling compound; interface; diffusion behavior

310S 不锈钢可以承受很高的使用温度, 并具备高拉伸强度、优异韧性等多项优点。虽然纯镍具备很强的抗熔盐腐蚀能力, 但在加入其他合金元素后, 则会引起高温力学强度与抗熔盐腐蚀能力的下降, 因此, 需要对镍合金进行优化处理以满足汽车领域

的要求^[1-3]。

对双金属复合板进行加工时需涉及热轧、爆炸焊接、冷轧等多种处理环节, 从而对高温环境中的界面固相转变过程造成影响^[4]。从反应机制层面分析, 固相反应过程受到多种因素的综合作用, 随着金属元素类型的变化, 固相界面反应形式与组织形态转变过程均存在明显差异, 无法通过 1 个固定理论模型进行统一解释^[5-6]。还有学者对合金元素在基体组织中的扩散与再结晶转变过程设计了一种 3

收稿日期: 2021-08-10; 修订日期: 2021-11-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51775157)

作者简介: 秦 程 (1988-), 男, 学士, 讲师

E-mail: qincheng705@126.com

阶段理论，可以将固相反应分为物理接触、化学反应与元素扩散共 3 个阶段^[7-8]。第 1 与第 2 阶段同步进行，金属在塑性变形期间相互接触，引起一定的弱化学反应并生成新的化学键；表面接触区反应完成后金属原子进一步扩散，使内部缺陷被消除。目前，关于热轧复合板的研究基本均是关于热轧工艺、热处理参数与界面杂质成分引起的复合板力学特性变化^[9-10]。进行热轧处理时受到高温与轧制作用后，合金会发生明显的塑性变形，由此形成完整的冶金界面和合金化界面。在合金基体中进行碳扩散时会造成渗碳层发生快速恶化并产生损伤缺陷，导致不锈钢包覆板的力学强度下降并减弱耐腐蚀能力；当在基体中加入合金元素时，可以通过不同元素间的扩散过程来达到热轧界面的增强与增韧的效果^[11-12]。

金贺荣等^[13]以 316L/Ni/EH40 不锈钢复合板作为测试材料，并对多道次热轧处理期间的界面变化进行分析，结果显示，随着轧制温度的改变，EH40 层也形成了不同的组织形态。范金辉等^[14]选择轧制终止取样的方法测试了镍-不锈钢热轧复合板在进行轧制处理时界面结构、元素组成和反应产物的特点，结果显示，在处于高温低氧的状态下进行轧制时，界面部位产生了 Mn 氧化物，之后受到轧制作用而发生破碎，形成了链状分布的形态。白于良等^[15]利用感应升温的方法将钛/钢预复合板预热至轧制温度，之后再以单道次热轧的方式获得了钛/钢复合板，结果发现，钛/钢预复合板形成了紧密界面

结构，不会产生孔洞等缺陷，随着温度升高至 750~950 ℃时，达到了良好的界面结合性能。由于在轧制期间会导致氧化的现象，引起合金结构发生破坏，本文按照轧制终止取样方法分析了钢镍复合板在轧制阶段界面组织的变化，同时测试了靠近界面区的选择性氧化性状态，由此确定了可靠的结论。

1 实验方法

本次使用的材料包括 GH4169 镍基合金板材与 310S 不锈钢板。先通过机加工方法获得尺寸均为 200 mm×250 mm 的测试板材，接着通过磨床完成试样表面的磨光，从而消除表面的氧化皮与杂质成分。按照图 1 的形式，将板材试样组装为 2 组方形的板坯，同时为两组板坯间设置了阻焊剂。组装结束后再对板坯四周进行封焊，获得包含排气孔的密封组坯。使用排气孔进行抽真空，使压力减小至 10⁻² Pa 以下，再将排气孔密封。将板坯温度升高至 1200 ℃，并在该温度下持续保温 2 h 再对其实施轧制。表 1 给出了轧制工艺参数，压下量通过尺子测量板材厚度获得，压下率为压下量和板厚的比值。对板材持续轧制 7 道次，使总压下率达到 56.5%。根据上述工艺分别对 3 组板坯试样进行轧制，经过 3、5 和 7 道次轧制后，再对板材试样进行水冷处理，使其温度下降至 260 ℃以内。最后截取上述板材样本进行测试。

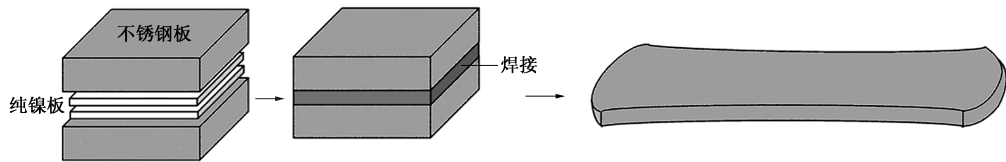


图 1 组坯工艺示意图
Fig. 1 Schematic diagram of assembly blank process

表 1 轧制工艺的压下率
Table 1 Reduction rates of rolling process

道次	压下量/mm	板厚/mm	压下率/%
1	8	69	11.6
2	6	61	9.8
3	5	55	9.1
4	6	50	12.0
5	8	44	18.2
6	6	36	16.7
7	8	30	26.7

从冷却后的板材中分离获得复合板材。经过线切割处理获得板材中部的试样，控制尺寸为 10 mm×10 mm×10 mm。通过导电性镶样粉制备得到固性导电镶嵌试样。以 LEO1530vp 扫描电镜表征了试样结合界面区的微观形貌，再通过电子背散射衍射方法对物相组织形态进行了表征。本实验还采用 EPMA-1720 显微测试仪表征了界面的元素组成。产生界面氧化物时，通过 Matlab 软件分析了高温轧制阶段金属元素在氧化反应阶段的吉布斯自由能的变化，并根据选择性氧化的方法研究界面发生氧化的反应机制。

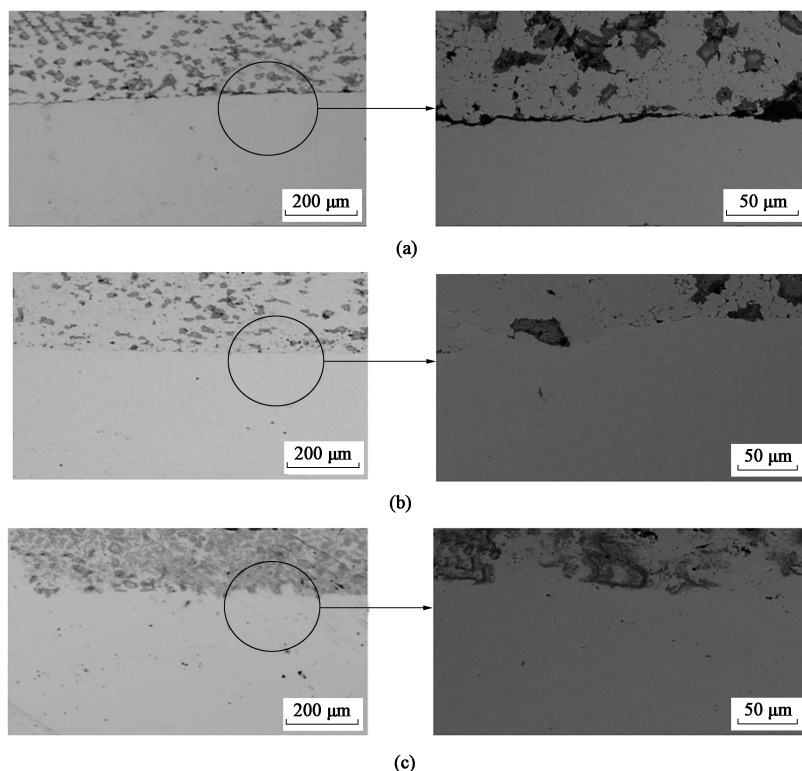


图 2 不同轧制道次后界面形貌

(a) 3 道次轧制 (b) 5 道次轧制 (c) 7 道次轧制

Fig. 2 Interface morphologies after different rolling passes

(a) Three rolling passes (b) Five rolling passes (c) Seven rolling passes

2 实验结果

2.1 界面的形貌和组织

图 2 为不同道次轧制试样的 SEM 图像。可以发现, GH4169 镍基合金与 310S 不锈钢交界区存在许多链条状形态的组织, 同时链状产物的宽度也从轧制前的 $3\sim 10\ \mu\text{m}$ 快速降低至 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ 。随着链条变短后, 原先的连续分布形态转为了断裂的结构。造成以上结果的原因在于: 合金在轧制期间发生了长度的持续增加, 形成了更长的界面, 同时氧化物在轧制阶段发生破碎而形成了更细小的颗粒, 导致复合界面的氧化物密度降低。因此, 在轧制过程中界面处形成了更少的链状氧化物, 同时尺寸也明显降低, 显著提升了界面的结合性能。

图 3 显示了分别经过 3、5 和 7 道次轧制处理后试样的 EBSD 表征结果。经过 3 道次轧制后, 310S 不锈钢中形成了许多尺寸均匀的等轴晶组织, 此时晶粒的长度仅略微增加。以较少道次轧制后, Ni 晶粒位于复合板材内部, 同时达到了 $1000\ ^\circ\text{C}$ 以上的终轧温度, 此时经过水冷处理后依然获得了尺寸接近

$180\ \mu\text{m}$ 的大晶粒。到达 5 道次后形成了显著变形的 310S 不锈钢晶粒, 晶粒的长度明显增加。经过 7 道次轧制后界面区形成了大量被轧碎的晶粒, 与界面相距较远的 310S 不锈钢侧晶粒则发生了明显畸变。由此可以判断, 提高轧制道次后 310S 不锈钢晶粒发生了更大程度的变形, 产生了大量破碎晶粒, 与界面相距较远的区则发生了晶粒大幅畸变。

2.2 界面的成分

图 4 为经过 3 道次轧制试样的 EPMA 表征结果, 此时在界面上产生了大量黑色的 Mn 与 Cr 的氧化产物, 形成了与图 2 中形貌相近的组织。从总体上分析, 在这一转变阶段中所有元素仅发生了短距离扩散, 缺乏良好的扩散性能, 基本只保持物理接触状态。分析不同元素的扩散过程可知, Ni、Fe、Cr 发生了明显扩散, 达到了最长的扩散距离, 已经超过 $10\ \mu\text{m}$; 而 Mn 仅发生了较短距离的扩散; 这主要是由于 Ni、Fe、Cr 具备更小的原子半径而引起的。

逐渐提高轧制量后, Fe、Cr、Ni 扩散到了更深的部位。进行 3 道次轧制的时候, 板材进入物理接触过程, 此时元素的扩散能力很弱, 仅引起组织产

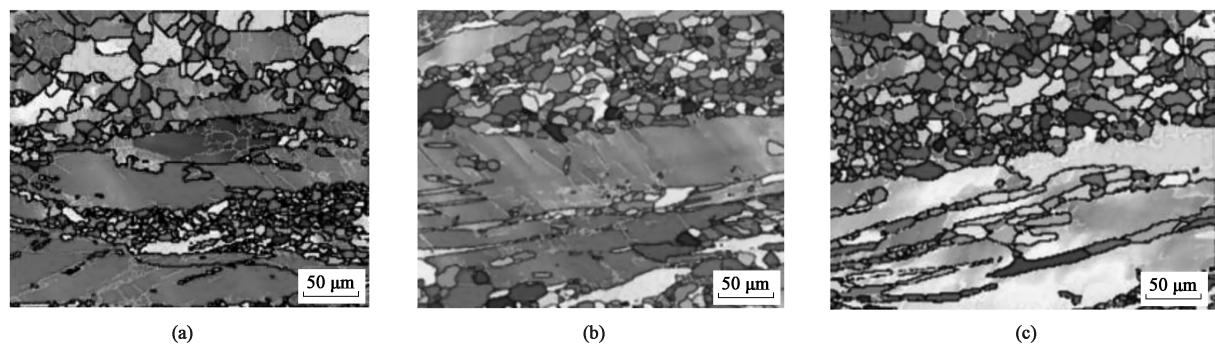


图 3 轧制不同道次后界面的 EBSD 表征结果

(a) 3 道次 (b) 5 道次 (c) 7 道次

Fig. 3 EBSD characterization results of interface after different rolling passes

(a) Three passes (b) Five passes (c) Seven passes

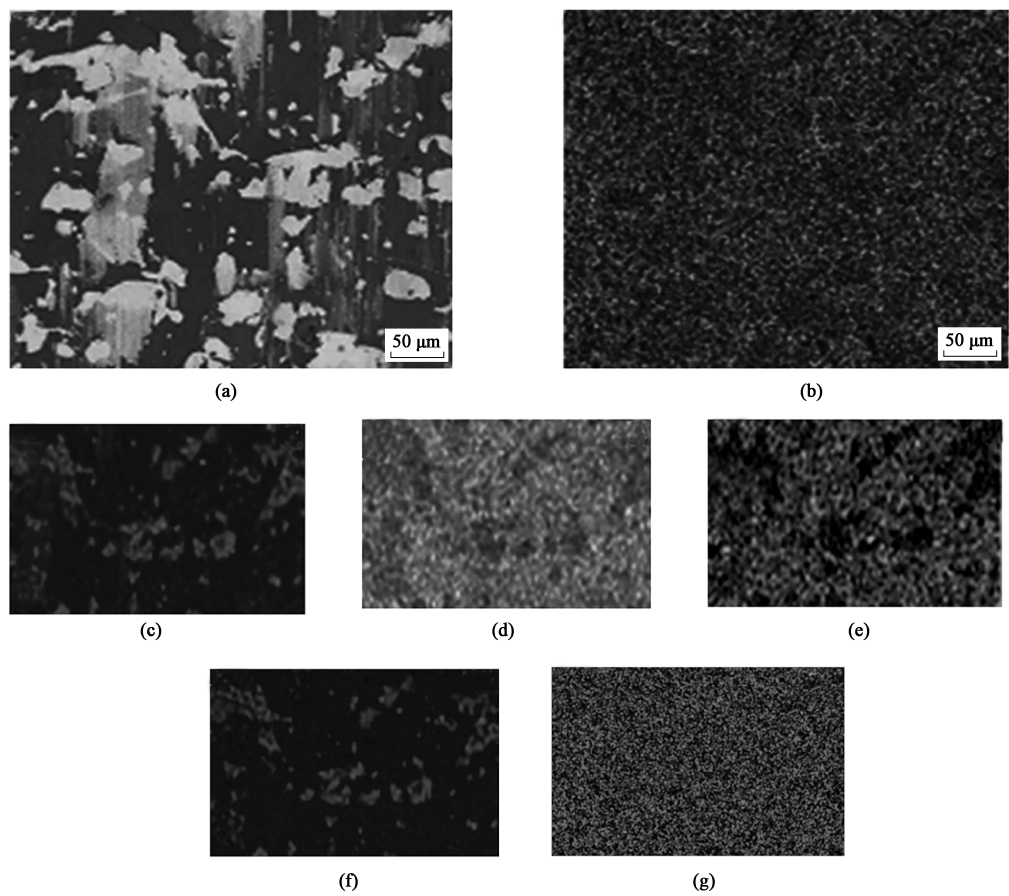


图 4 轧制 3 道次试样的 EPMA 表征结果

(a) SEM 照片 (b) BSA 图 (c) O 元素 (d) Ni 元素 (e) Fe 元素 (f) Cr 元素 (g) Mn 元素

Fig. 4 EPMA characterization results of sample after three rolling passes

(a) SEM image (b) BSA image (c) O element (d) Ni element (e) Fe element (f) Cr element (g) Mn element

生较小程度的畸变；达到 5 道次轧制的阶段，进入“体”相阶段，此时金属表面产生了化学键作用；到达 7 道次时已达到充分扩散程度，出现元素富集的情况，这是界面处发生 Ni、Fe、Cr 的扩散，同时发生了 Mo 元素富集的结果。

2.3 关于选择性氧化的讨论

本文从氧化反应吉布斯自由能变化 ΔG_m 的层面分析，对界面氧化物的转变过程进行了深入分析。可以根据 ΔG_m 的正负性判断化学反应方向，此时仅需对比各氧化反应的 ΔG_m 即可判断选择性氧化的情

况,表2给出了主成分在 298.15 K 温度下的热力学参数^[16],其中, H_m 为摩尔形成焓, C_p 为恒压摩尔热容, S_m 为标准摩尔熵。

表 2 主成分在 298.15 K 温度下的热力学参数
Table 2 Thermodynamic parameters of principal component at temperature of 298.15 K

主成分	$H_m/$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta G_m/$ (kJ·mol ⁻¹)	$S_m/$ (kJ·(mol·K) ⁻¹)	$C_p/$ (kJ·(mol·K) ⁻¹)
O ₂	0	0	202.2	29.2
Fe	0	0	27.5	24.8
FeO	-267.2	-246.1	53.6	50.8
Ni	0	0	30.2	26.2
NiO	-247.6	-212.2	37.8	24.9
Cr	0	0	23.4	23.4
Cr ₂ O ₃	-1141.2	-1059.3	79.4	118.7
Mn	0	0	33.1	26.3
MnO	-385.2	-355.7	60.5	24.9

综合考虑焓、熵与温度,对 ΔG_m 进行计算,公式为:

$$\Delta G_m = H_m(298.15 \text{ K}) + \int_{298.15 \text{ K}}^T C_p dT - T(S_m(298.15 \text{ K}) + \int_{298.15 \text{ K}}^T \frac{C_p}{T} dT) \quad (1)$$

$$C_p = [rC_p(Y) + zC_p(Z)] - [aC_p(A) + bC_p(B)] \quad (2)$$

$$H_m(298.15 \text{ K}) = [rH_m(Y) + zH_m(Z)] - [aH_m(A) + bH_m(B)] \quad (3)$$

$$S_m(298.15 \text{ K}) = [rS_m(Y) + zS_m(Z)] - [aS_m(A) + bS_m(B)] \quad (4)$$

式中: a 、 b 、 r 、 z 为各物质的反应系数; T 为热力学温度; Y 、 Z 、 B 、 A 为各反应物质,分别对应 FeO、NiO、Cr₂O₃ 和 MnO。

处于较小的氧分压下时,将各物质的反应系数代入式(2)中,再计算出氧化反应过程中发生的吉布斯自由能变化,结果如图5所示。温度超过 900℃ 以上时,各氧化物的生成难度与文献[17]给出的吉布斯自由能相符。当处于较大真空度以及较低氧分压下时,氧气已经跟高敏感度元素反应而被全部消耗,同时考虑到材料仅包含较低比例的 Si,几乎观察不到 SiO₂,因此,在轧制界面主要生成 Mn 氧化物。当处于较小真空度以及试样表面存在污染的条件时,氧元素会先与 Mn 反应,之后再跟 Cr、Fe 反应。同时氧化物还会对元素扩散造成限制,使

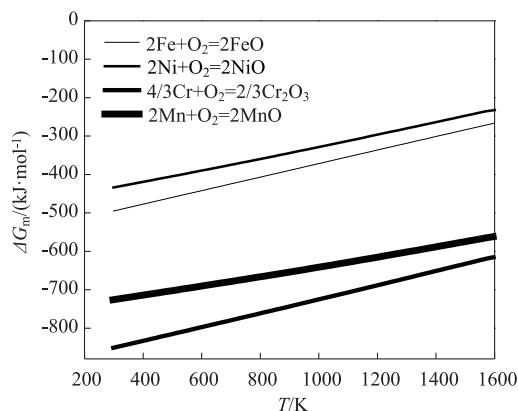


图 5 各高温氧化反应的吉布斯自由能

Fig. 5 Gibbs free energy of various oxidation reaction at high temperature

结合强度明显降低。

逐渐增加真空度,形成更大的扩散距离,因此,可以通过增大真空度的方式来获得更强的界面结合力并优化界面韧性。经过机械表面磨抛处理的合金组织间隙区存在氧分子,在后续轧制过程中将会发生反应而形成氧化膜。

3 结论

(1) GH4169 镍基合金与 310S 不锈钢的交界区存在许多链状形态组织,其宽度尺寸从 3~10 μm 快速降低至 1~2 μm。在轧制过程中界面处形成了更少的链状氧化物,显著提升了界面的结合性能。提高轧制道次后,310S 不锈钢晶粒发生了更大程度的变形,产生了大量破碎晶粒,与界面相距较远的区域则产生了晶粒大幅畸变。

(2) Ni、Fe、Cr 发生了明显扩散,达到了最长的扩散距离,已经超过 10 μm;而 Mo 与 Mn 仅发生了较短距离的扩散。逐渐提高轧制量后,Fe、Cr、Ni 扩散到了更深的部位。

(3) 在轧制界面主要生成 Mn 氧化物,氧化物会对元素扩散造成限制,引起界面的结合强度减小。逐渐增加真空度,可形成更大的扩散距离。

参考文献:

- [1] 李龙博,李争显,刘林涛,等. 反应温度及时间对奥氏体不锈钢渗铬层组织结构的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2021, 50(5): 1743-1752.
Li L B, Li Z X, Liu L T, et al. Effect of reaction temperature and time on microstructure of chromizing layer of austenitic stainless steel[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2021, 50(5): 1743-1752.

- [2] 尹崑, 梁伟. 热处理工艺对 316S 不锈钢中厚板力学性能影响研究 [J]. 特殊钢, 2019, 40 (1): 60-62.
Yin W, Liang W. Effect of heat treatment on mechanical properties of 316S stainless steel plate [J]. Special Steel, 2019, 40 (1): 60-62.
- [3] 肖刚锋, 张义龙, 夏琴香, 等. 镍基高温合金锥形筒形件拉深旋压时成形质量及组织性能研究 [J]. 锻压技术, 2021, 46 (9): 190-196.
Xiao G F, Zhang Y L, Xia Q X, et al. Research on forming quality, microstructure and properties for Ni-based superalloy conical-cylindrical parts during deep-drawing spinning [J]. Forging & Stamping Technology, 2021, 46 (9): 190-196.
- [4] 宋月鹏, 吴昆, 王伟, 等. 真空复合轧制自磨锐割刀与其结合界面组织性能研究 [J]. 农业机械学报, 2020, 51 (S2): 586-592.
Song Y P, Wu K, Wang W, et al. Study on microstructure and properties of self-sharpening cutter and its interface in vacuum composite rolling [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2020, 51 (S2): 586-592.
- [5] 锅渺, 李莎, 赵利平, 等. 波纹辊轧制温度对镁/铝复合板界面组织及力学性能的影响 [J]. 材料导报, 2020, 34 (22): 22087-22092.
Guo M, Li S, Zhao L P, et al. Effect of rolling temperature on microstructure and mechanical properties of magnesium/aluminum composite plate [J]. Journal of Materials Review, 2020, 34 (22): 22087-22092.
- [6] Li S, Tang D, Wu H B, et al. Interface microstructure and properties of 304 austenite stainless steel/low carbon steel clad plate by casting and hot rolling process [J]. Advanced Materials Research, 2014, 852: 178-182.
- [7] Huang Q X, Yang X R, Ma L F, et al. Interface-correlated characteristics of stainless steel/carbon steel plate fabricated by AAWIV and hot rolling [J]. Journal of Iron and Steel Research (International), 2014, 21 (10): 931-937.
- [8] 刘雪峰, 白于良, 李晶琨, 等. 冷轧成形钛/钢层状复合板界面结合强度的影响因素 [J]. 材料工程, 2020, 48 (7): 119-126.
Liu X F, Bai Y L, Li J K, et al. Influence factors of interfacial bonding strength of cold rolled Ti/steel laminates [J]. Journal of Materials Engineering, 2020, 48 (7): 119-126.
- [9] 王涛, 齐艳阳, 刘江林, 等. 金属层合板轧制复合工艺国内外研究进展 [J]. 哈尔滨工业大学学报, 2020, 52 (6): 42-56.
Wang T, Qi Y Y, Liu J L, et al. Research progress of composite technology of metal laminated plate rolling [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2020, 52 (6): 42-56.
- [10] 伦建伟, 刘伟, 杨洋, 等. 35CrMoV 钢高温塑性变形行为及其本构方程建立 [J]. 锻压技术, 2021, 46 (3): 216-220.
Lun J W, Liu W, Yang Y, et al. High temperature plastic deformation behavior and constitutive equation establishment of 35CrMoV steel [J]. Forging & Stamping Technology, 2021, 46 (3): 216-220.
- [11] Li Y W, Liu H T, Wang Z J, et al. Suppression of edge cracking and improvement of ductility in high borated stainless steel composite plate fabricated by hot-roll-bonding [J]. Materials Science and Engineering A, 2018, 731 (25): 377-384.
- [12] 李姚平, 张福勤. 冷轧制备钛铝合金时界面的扩散及控制 [J]. 钢铁钒钛, 2020, 41 (2): 48-53.
Li Y P, Zhang F Q. Interfacial diffusion and control of Ti-Al alloy prepared by cold rolling [J]. Iron and Steel Vanadium Titanium, 2020, 41 (2): 48-53.
- [13] 金贺荣, 张钊瑞, 王宇韩, 等. 316L/Ni/EH40 热轧不锈钢复合板界面组织演变及性能分析 [J]. 船舶工程, 2021, 43 (5): 121-128.
Jin H R, Zhang Z R, Wang Y H, et al. Microstructure evolution and properties analysis of 316L/Ni/EH40 hot rolled stainless steel clad plate [J]. Ship Engineering, 2021, 43 (5): 121-128.
- [14] 范金辉, 李鹏飞, 梁晓军, 等. 镍-不锈钢复合板轧制过程中界面的结合机制 [J]. 材料研究学报, 2021, 35 (7): 493-500.
Fan J H, Li P F, Liang X J, et al. Interface bonding mechanism of nickel-stainless steel clad plate in rolling process [J]. Journal of Materials Research, 2021, 35 (7): 493-500.
- [15] 白于良, 李晶琨, 刘雪峰, 等. 感应加热温度对冷-热轧制成形钛/钢复合板界面的影响 [J]. 工程科学学报, 2020, 42 (12): 1639-1646.
Bai Y L, Li J K, Liu X F, et al. Effect of induction heating temperature on interface of shaped titanium/steel clad plate made by cold-hot rolling [J]. Journal of Engineering Science, 2020, 42 (12): 1639-1646.
- [16] Lide D R. CRC Handbook of Chemistry and Physics [M]. Boca Raton: CRC Press, 2004.
- [17] 李龙, 张心金, 刘会云, 等. 热轧不锈钢复合板界面氧化物夹杂的形成机制 [J]. 钢铁研究学报, 2013, 25 (1): 43-47.
Li L, Zhang X J, Liu H Y, et al. The formation mechanism of oxide inclusions in the interface of hot-rolled stainless steel composite plates [J]. Journal of Iron and Steel Research, 2013, 25 (1): 43-47.

新资讯
新营销
新媒体



《QC检测》神页



《机加工》神页



QC检测仪器-公众号



天下机械-公众号

天下机械网 www.qctms.cn
QC检测仪器网 www.qctester.com

【神页: 扫码直接阅读、
收藏、下期自动更新。】