

# Al、Ti 含量对锻态 Incoloy825 合金组织和耐腐蚀性能的影响

孙楠<sup>1</sup>, 温宸<sup>1,2</sup>, 刘子利<sup>1</sup>, 刘希琴<sup>1</sup>

(1. 南京航空航天大学, 江苏 南京 211106)

(2. 常熟市良益金属材料有限公司, 江苏 常熟 215517)

**摘要:** 在热力学模拟 Incoloy825 合金成分范围内研究不同 Al、Ti 含量对合金析出相析出规律的基础上, 采用光学显微镜(OM)、扫描电镜(SEM)观察了合金显微组织和腐蚀试样的表面形貌, 采用电化学工作站和静态失重法测试了合金在 1、3 mol/L HCl 溶液中的动电位极化曲线、电化学阻抗谱和腐蚀速率。结果表明, 终锻温度下 Incoloy825 合金由基体  $\gamma$  相和少量 Ti(C, N)析出相组成。随着 Al、Ti 含量提高, 块状 Ti(C, N)析出量增加, 组织细化; 锻态 Incoloy825 合金的腐蚀电流密度增大, 耐蚀性下降, 发生点蚀的倾向增大。合金的腐蚀优先从组织中块状 Ti(C, N)部位出现点蚀。随着 Al、Ti 含量提高, 合金表面的腐蚀产物逐渐由致密变得疏松多孔, 对基体的保护作用下降。

**关键词:** 锻态 Incoloy825 合金; Al、Ti 含量; 组织; 耐腐蚀性能

中图分类号: TG146.1<sup>+</sup>5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)03-0860-07

Incoloy825 合金是一种固溶强化型 Fe-Ni-Cr 基耐蚀合金, 广泛应用于石油、化工、核电、航空航天等领域<sup>[1-4]</sup>。G. Roventil 等人对 Incoloy825、Incoloy800、Sanicro28 3 种镍基合金在含有不同浓度 Cl<sup>-</sup>自来水中腐蚀性能的研究结果表明: Incoloy825 合金由于能在点蚀形核后迅速达到新的钝化状态, 在含 Cl<sup>-</sup>的腐蚀环境中相比另外 2 种合金具有更好的耐蚀性<sup>[5]</sup>。对 Incoloy825 合金晶间腐蚀的研究表明在含有氯化物的酸性腐蚀环境中, 敏化处理导致合金晶界处贫 Cr 区的产生, 从而促进了合金的晶间腐蚀<sup>[6]</sup>。在高温高压 H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> 环境中 Incoloy825 合金腐蚀很轻微, 应力腐蚀试样表面没有出现裂纹, 但有点蚀在晶界处形核, 说明 Incoloy825 合金的晶界为其薄弱部位, 容易遭到破坏<sup>[7]</sup>。Incoloy825 合金钝化膜在 pH 为 5 的 NaCl 溶液中的局部腐蚀过程分为钝态、亚稳态和局部腐蚀 3 个阶段, 在局部腐蚀发生之前钝态和亚稳态会交替出现, 亚稳态出现的频率越高, 钝化膜越不稳定, 合金耐局部腐蚀的能力就越差<sup>[8]</sup>。

Al、Ti 是镍基耐蚀合金中重要的合金化元素, 直接影响了合金的组织构成、力学和耐蚀性能。Al+Ti 含量低至 0.5%(质量分数)时就足以使 Incoloy800 合金在时效过程中析出  $\gamma'$  相, 从而提高合金的蠕变性能; Ti 对蠕变强度的贡献不仅大于 Al, 而且对蠕变塑性的

损害小于 Al<sup>[9]</sup>。对电渣重熔 Incoloy800 和 Incoloy825 合金中 TiN 的研究表明, Incoloy800 和 Incoloy825 合金由于含有较多 Ti 元素, 导致合金在熔炼过程中易形成 TiN 颗粒, 并成为裂纹萌生源<sup>[10]</sup>。

热力学模拟常用于研究镍基合金<sup>[11]</sup>。本研究在热力学模拟 Incoloy825 合金成分范围内不同 Al、Ti 含量对合金析出相析出规律的基础上, 研究了 Al、Ti 含量对锻态 Incoloy825 合金组织和在不同浓度 HCl 环境中耐蚀性的影响。

## 1 实验

表 1 列出了实验合金化学成分, 合金的熔炼在常熟市良益金属材料有限公司进行。使用 DLZTXZ-Z90KW 型 30 kg 中频感应炉熔炼, 精炼脱氧时间为 60 min, 采用下注法浇铸。随后锻造成  $\Phi$  30 mm 的圆棒(始锻温度为 1050 °C, 终锻温度为 900 °C, 锻造比为 16.8), 水冷。

从 3 种 Incoloy825 合金锻锭同一部位切割取样, 试样规格为 10 mm×10 mm×5 mm。金相组织试样用硫酸铜试剂(10 gCuSO<sub>4</sub>+50 mL HCl+50 mL H<sub>2</sub>O)腐蚀, 采用 MM6 型光学显微镜和 Hitachi-S4800 型扫描电镜观察合金的组织。

采用 CHI600D 型电化学工作站测试实验合金的

收稿日期: 2017-03-20

基金项目: 江苏省六大高峰人才项目(2014-XCL-005); 江苏高校优势学科建设工程资助项目

作者简介: 孙楠, 男, 1992 年生, 硕士生, 南京航空航天大学材料科学与技术学院, 江苏 南京 211106, E-mail: ytydbjs@163.com

极化曲线和电化学阻抗谱。将待测试样用环氧树脂封装,工作面积为 1 cm<sup>2</sup>。实验介质为 1、3 mol/L HCl 溶液(由分析纯 HCl 和去离子水配制而成),实验温度为 25 ℃。采用三电极体系:以铂电极为辅助电极(面积为 4 cm<sup>2</sup>),饱和甘汞电极为参比电极,测试电极为工作电极,3 个电极之间距离均为 30 mm。极化曲线测试参数:电位扫描速度为 0.1 mV/s,极化电位范围为 -0.6~0.5 V。电化学阻抗谱测试参数:扫描频率范围为 0.01 Hz~100 kHz,扰动正弦波信号幅值为 5 mV,实验数据使用 ZSimpWin 软件拟合。

腐蚀失重试样在浸泡前称重,随后分别在 1、3 mol/L HCl 溶液中浸泡 1、4、7 d,实验温度为 25 ℃,取出后用 15%CrO<sub>3</sub>+1%AgNO<sub>3</sub> 溶液去除腐蚀产物、清洗、烘干、称重并观察其腐蚀形貌,使用差重法确定合金的平均腐蚀速率  $v$ (在 3 mol/L HCl 溶液中浸泡 4 d 后的试样先进行 SEM、EDS 分析,随后去除腐蚀产物观察腐蚀形貌),计算公式为:

$$v = \frac{(W_0 - W_t)}{At} \quad (1)$$

式中: $v$  为腐蚀速率(mg/d·cm<sup>2</sup>), $W_0$  为腐蚀前质量(mg), $W_t$  为腐蚀后质量(mg), $A$  为试样表面积(cm<sup>2</sup>), $t$  为浸泡时间(d)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 JMatPro 数值模拟

Incoloy825 合金平衡相图的热力学计算取 Ni、Al、Cr、Fe、Mo、Ti、C、N 8 种元素,图 1 为采用 JMatPro 计算得到的 Alloy I、Alloy III 的平衡相图(下方为局部放大图)。Incoloy825 合金室温平衡组织由基体  $\gamma$ 、 $M(C, N)$ ( $M$  主要为 Ti)、bcc( $\alpha$ -Cr)、 $M_{23}C_6$ ( $M$  主要为 Cr 以及少量 Fe、Ni)、 $\eta$ -Ni<sub>3</sub>Ti 和  $\sigma$ (含 Cr、Ni 及少量 Mo)相组成。在 1050 ℃的始锻温度下,Incoloy825 合金平衡组织由基体  $\gamma$  相和少量  $M(C, N)$  组成,在锻造温度区间内,合金平衡组织随着温度降低没有形成新相,在终锻温度 900 ℃时合金的相组成仍为  $\gamma$ 、 $M(C, N)$ ,各相含量和平衡成分如表 2 所示。终锻温度下 Incoloy825 合金中 99%(原子分数)以上为基体  $\gamma$  相, $M(C, N)$  析出量不到 1%(原子分数)。当合金中 Al 含量不变 Ti 含量增加时(对比 Alloy I 和 Alloy II), $M(C, N)$  析出量由 0.81%增大到 0.89%;当合金中 Ti 含量不变 Al 含量增加时(对比 Alloy II 和 Alloy III), $M(C, N)$  析出量由 0.89%增大到 0.97%,表明 Incoloy825 合金中  $M(C, N)$  析出量随着 Al、Ti 含量提高而增大。且随着 Al、Ti 含量提高,合金基体中 Al 含量增大而 Ti 含量减少。

### 2.2 金相组织

图 2 为锻态 Alloy I 的 SEM 像、析出相 EDS 能谱分析及晶界处 EDS 元素线扫描结果。Alloy I 的显微组织由  $\gamma$  基体和块状析出相组成,块状析出相的主要

表 1 Incoloy825 化学成分范围及实验合金化学成分

| Table 1 Chemical composition range of Incoloy825 and chemical composition of tested alloys (wt%) |           |       |       |         |       |         |      |       |      |
|--|-----------|-------|-------|---------|-------|---------|------|-------|------|
| Alloy  | Cr        | Ni    | C     | Mo      | Al    | Ti      | Si   | N     | Fe   |
| 825  | 19.5~23.5 | 38~46 | ~0.05 | 2.5~3.5 | ~0.2  | 0.6~1.2 | ~0.5 | -     | Bal. |
| I  | 20.47     | 40.15 | 0.025 | 2.98    | 0.120 | 0.74    | 0.31 | 0.064 | Bal. |
| II   | 20.52     | 40.14 | 0.025 | 3.01    | 0.120 | 0.88    | 0.32 | 0.071 | Bal. |
| III  | 20.49     | 40.17 | 0.026 | 2.98    | 0.20  | 0.88    | 0.31 | 0.082 | Bal. |

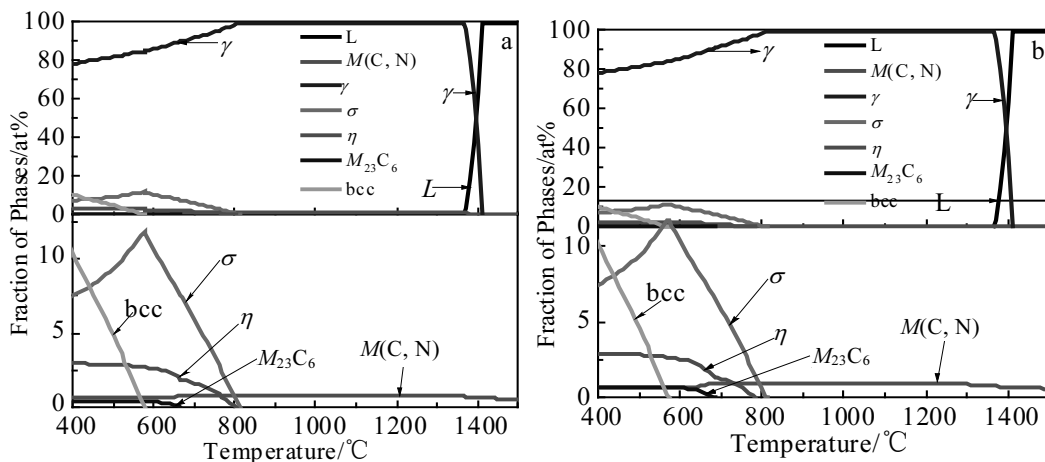


图 1 Incoloy825 合金平衡相图

Fig.1 Equilibrium phase diagrams of Incoloy825 alloy: (a) alloy I and (b) alloy III

表 2 终锻温度时锻态 Incoloy825 合金中各相含量及平衡成分

Table 2 Content and balance composition of each phase of as-forged Incoloy825 alloys at final forging temperature (at%)

| Alloy | Phase     | Content of phase | Content of the alloying elements in each phase |      |       |       |       |       |       |       |
|-------|-----------|------------------|--|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|       |           |                  | Ni   | Al   | Cr    | Fe    | Mo    | Ti    | C     | N     |
| I     | $\gamma$  | 99.19            | 40.52  | 0.23 | 22.84 | 32.2  | 1.8   | 0.63  | <0.01 | <0.01 |
|       | $M(C, N)$ | 0.81             | -  | -    | <0.01 | -     | <0.01 | 52.05 | 10.36 | 37.59 |
| II    | $\gamma$  | 99.11            | 40.42  | 0.24 | 22.51 | 32.82 | 1.78  | 0.59  | <0.01 | <0.01 |
|       | $M(C, N)$ | 0.89             | -  | -    | <0.01 | -     | <0.01 | 52.28 | 13.55 | 34.16 |
| III   | $\gamma$  | 99.03            | 40.01  | 0.36 | 22.61 | 32.95 | 1.77  | 0.54  | <0.01 | <0.01 |
|       | $M(C, N)$ | 0.97             | -  | -    | <0.01 | -     | <0.01 | 52.46 | 14.89 | 32.64 |

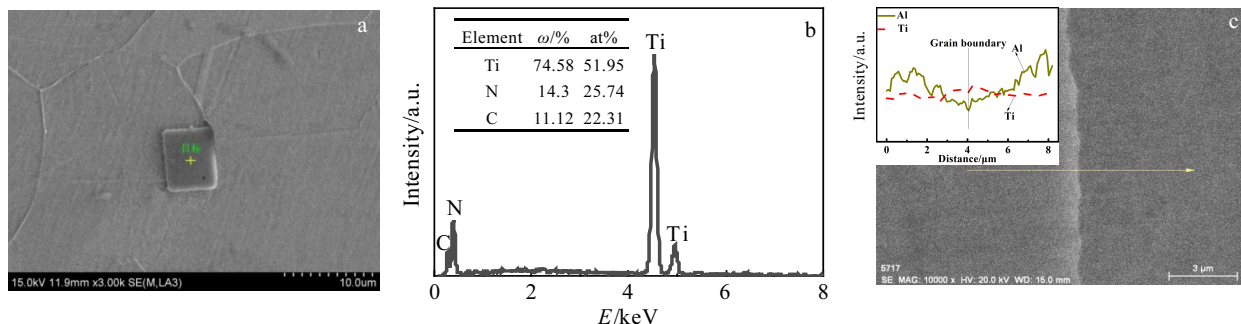


图 2 锻态 Alloy I 的 SEM 照片、析出相 EDS 能谱分析及晶界处 EDS 元素线扫描

Fig.2 SEM image (a), EDS analysis (b) of precipitates and EDS element line scanning (c) of grain boundary in as-forged alloy I

成分是 C、N 和 Ti，为  $Ti(C, N)^{[12,13]}$ 。Ti 是一种强碳化物形成元素，与 C、N 具有强烈的吸引力，在实际冶炼过程中含 0.6%~1.2%Ti 和~0.05%C (质量分数)的 Incoloy825 合金易与空气中的  $N_2$  反应形成  $Ti(C, N)^{[9,14,15]}$ ， $Ti(C, N)$ 在高温时很难溶入基体<sup>[16]</sup>，存在于锻造合金组织中。Al 元素主要固溶于晶内，而 Ti 元素则在晶界处富集(图 2c)。Al 与 Ni 均为面心立方晶格金属，而 Ti 在 882.5 °C 以下为密排六方晶格金属，同时 Al 与 Ni 原子半径差(143 pm(Al)–125 pm(Ni))小于 Ti 与 Ni 原子半径差(145 pm(Ti)–125 pm(Ni))，Al 原子固溶于基体中引起的点阵畸变要比 Ti 小，合金更为稳定。因此，先凝固基体中 Ti 含量较低，凝固后期

熔体中 Ti 含量不断增大导致晶界处 Ti 含量增加并形成  $Ti(C, N)$ 化合物相。

图 3 为锻态 Incoloy825 合金的金相组织。可见，随着 Al、Ti 含量提高，合金中 Al 元素全部固溶于基体，Al 原子取代 Ti 原子造成基体中 Ti 固溶度降低(表 2)，合金中  $Ti(C, N)$ 析出量增多； $Ti(C, N)$ 可以钉扎晶界，限制晶粒长大，合金的组织细化(晶粒度分别为 4、4.5、5)。

2.3 动电位极化曲线

图 4 为锻态 Incoloy825 合金在不同浓度 HCl 中的极化曲线。在 1 mol/L HCl 中，实验合金的极化曲线均出现了较为稳定的钝化现象，归因于在合金表面形成

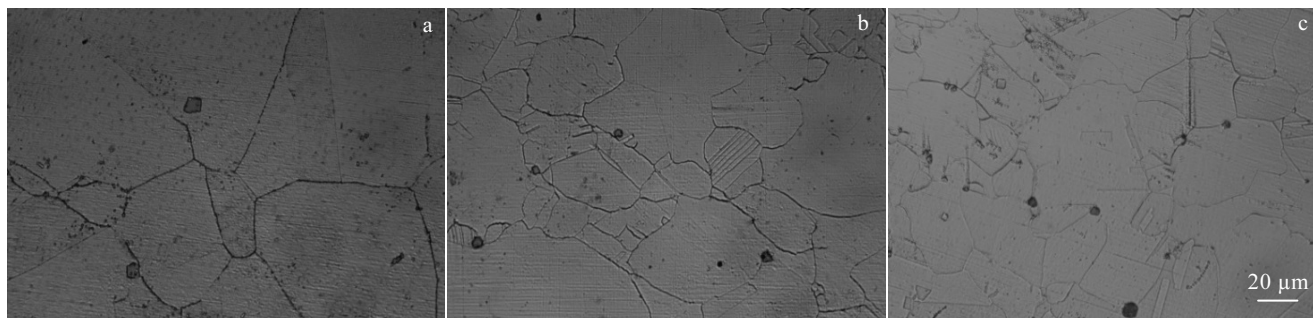


图 3 锻态 Incoloy825 合金的金相组织

Fig.3 Microstructures of as-forged Incoloy825 alloy: (a) alloy I , (b) alloy II , and (c) alloy III

了一层含有 Cr 的氧化物保护膜,使得合金的腐蚀被抑制<sup>[1]</sup>。在 3 mol/L HCl 中钝化区间较窄,表现为不稳定钝化现象。当电位超过维钝电位时,合金进入过钝化阶段<sup>[17]</sup>,电流密度急剧增大,耐蚀性能迅速下降。无论在 1 mol/L HCl 还是在 3 mol/L HCl 中,随着 Al、Ti 含量提高,合金极化曲线均负移,这是由于 Ti(C, N) 含量提高,使得 HCl 中与基体形成的微电池增多,导致合金的腐蚀倾向增大。

表 3 列出了对极化曲线拟合得到的实验合金自腐蚀电位  $E_{corr}$ 、线性极化电阻  $R_p$  和腐蚀电流密度  $I_{corr}$ 。合金的腐蚀速率与  $I_{corr}$  成正比关系。在 1 mol/L HCl 溶液中, Alloy I 的  $E_{corr}$  最正(-0.2621 V),  $R_p$  最大(2819.6  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ),  $I_{corr}$  最小( $4.541 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ),随着 Al、Ti 含量提高, Alloy III 的  $E_{corr}$ (-0.2813 V)和  $R_p$ (2339.8  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )降低,  $I_{corr}$  增大( $6.019 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ), Alloy III 表现出较差的耐蚀性。从 Alloy I 到 Alloy III,实验合金组织中 Ti(C, N)含量依次增大, Ti(C, N) 因其较大的尺寸(1~10  $\mu\text{m}$ )以及与基体之间较大的错配度<sup>[18]</sup>,形成了较多的微电池,导致腐蚀电流密度增大,降低了合金的耐蚀性。实验合金在 3 mol/L HCl 溶液中的腐蚀电流密度比在 1 mol/L HCl 溶液中高 1 个数量级,表明锻态 Incoloy825 合金耐蚀性对 HCl 浓度非常敏感。

2.4 电化学阻抗谱

图 5 为锻态 Incoloy825 合金在不同浓度 HCl 溶液中测得的电化学阻抗谱和采用 ZSimpleWin 软件拟合阻抗数据得到的等效电路图。所得 Nyquist 图均有 2 个时间常数,高频对应 1 个容抗弧,低频对应 1 个感抗弧。高频容抗弧通常是由合金表面与腐蚀介质间双电层的电荷转移反应造成的,其半径越大,阻抗值就

表 3 锻态 Incoloy825 合金在不同浓度 HCl 溶液中极化曲线拟合结果

Table 3 Polarization curve fitting results of as-forged Incoloy825 alloy in HCl solutions of different concentrations

| Solutions   | Alloy | $E_{corr}/\text{V}$ | $R_p/\Omega \cdot \text{cm}^2$ | $I_{corr}/\times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ |
|-------------|-------|---------------------|--------------------------------|--|
| 1 mol/L HCl | I     | -0.2621             | 2819.6                         | 4.541  |
|             | II    | -0.2792             | 2588.9                         | 5.774  |
|             | III   | -0.2813             | 2339.8                         | 6.019  |
| 3 mol/L HCl | I     | -0.2801             | 899.2                          | 21.93  |
|             | II    | -0.2891             | 869.3                          | 24.70  |
|             | III   | -0.3070             | 376.7                          | 65.17  |

越大,合金耐蚀性也越强。低频感抗弧的出现是由于在电极表面吸附了  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{H}^+$  形成的弛豫过程所导致的<sup>[19,20]</sup>,感抗越小表明越易吸附离子,点蚀越易发生。随着 Al、Ti 含量提高,锻态 Incoloy825 合金容抗弧和感抗弧半径依次递减,表明合金耐蚀性逐渐下降。在 1 mol/L HCl 溶液中的容抗弧半径均大于在 3 mol/L HCl 溶液中容抗弧半径,说明该合金在较高浓度 HCl 溶液中的耐蚀性降低。

图 5c 中  $R_s$  表示溶液电阻;  $R_t$  表示电荷转移电阻;  $R_L$  表示中间产物吸附与点蚀形成的感抗,  $L$  表示中间产物吸附与点蚀形成的电感;  $Q$  表示电极与电解质溶液两相之间的双电层电容。合金在腐蚀过程中吸附腐蚀产物后的电极表面积远大于电极表面本身的几何面积,并且随着腐蚀时间的延长,电极表面的实际面积会不断加大,这一粗糙表面并不仅仅是由腐蚀引起的,还包括位错、晶界和杂质等。因此,用恒定相元 CPE 代替双电层电容  $Q$ ,可获得更精确的参数值来拟合 EIS 数据, CPE 的阻抗值  $Z_{CPE}$  可以由(2)式来表示:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n} \tag{2}$$

式中,  $Y_0$  为 CPE 的导纳,  $\omega$  为角频率,  $n$  为常数。当  $n=1$  时,该元件可视为一个纯电容;当  $n=0.5$  时,可视为 Warburg 阻抗;当  $n=0$  时该元件可视为纯电阻<sup>[21,22]</sup>。

表 4 为锻态 Incoloy825 合金在不同浓度 HCl 溶液中电化学阻抗谱拟合结果。与  $R_t$  和  $R_L$  相比,  $R_s$  可以忽略不计。在 1 mol/L HCl 中,随着 Al、Ti 含量提高,  $R_t$ 、 $R_L$  值均减小,  $R_t$  值的减小表明电荷转移过程加快,腐蚀产物对基体保护性减弱,腐蚀速率增大;  $R_L$  值的减小,表明较高的 Al、Ti 含量增大了合金表面粗糙度,促进了电荷在电极和电解质溶液两相界面之间的运动,从而加快阳极反应的进行;从 Alloy I 到 Alloy III,  $Y_0$  从  $8.088 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2}$  增大到  $1.033 \times 10^{-4}$

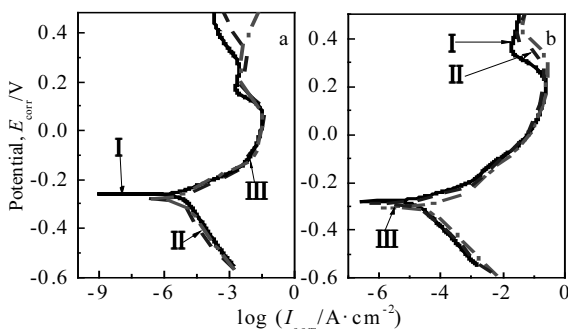


图 4 锻态 Incoloy825 合金在不同浓度 HCl 溶液中的极化曲线  
Fig.4 Polarization curves of as-forged Incoloy825 alloy I, II, III in HCl solutions of different concentrations: (a) 1 mol/L and (b) 3 mol/L

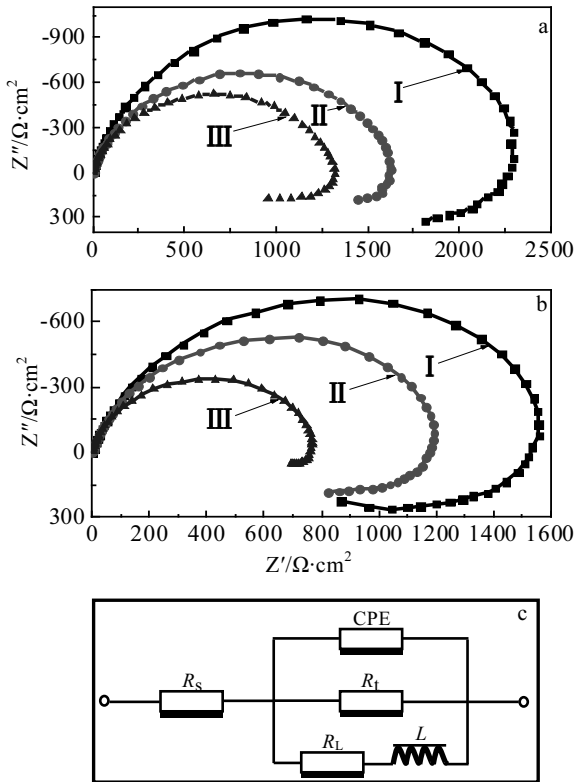


图 5 锻态 Incoloy825 合金在不同浓度 HCl 溶液中的 Nyquist 图以及等效电路图  
Fig.5 Nyquist and equivalent circuit diagram of as-forged Incoloy 825 alloy I, II, III in HCl solutions of different concentrations: (a, b) Nyquist diagram of tested alloy in 1, 3 mol/L HCl solutions; (c) equivalent circuit diagram

$\Omega^{-1}\cdot s^n\cdot cm^{-2}$ ,  $n$  从 0.8923 减小到 0.8792, 而  $n$  值越小,  $Y_0$  越大, 电极表面粗糙度越大, 合金越易发生点蚀, 故随着 Al、Ti 含量提高合金发生点蚀倾向增大。在 3 mol/L HCl 中也表现出相同趋势, 但  $R_t$ 、 $R_l$  值均较在 1 mol/L HCl 中小, 说明较高浓度 HCl 导致合金耐腐蚀性下降, 与极化曲线实验结果相一致。

2.5 浸泡测试

图 6 为实验合金在 3 mol/L HCl 浸泡 1、4、7 d 后的表面形貌。实验合金的腐蚀优先从组织中块状 Ti(C, N) 部位出现点蚀, 随着浸泡时间延长, 合金的腐蚀逐渐由点蚀向晶间和晶内发展。由于 Ti(C, N) 的电极电位(2.089 V)高于基体(-0.257 V)、Ti(C, N) 较大的尺寸(1~10  $\mu m$ ) 以及与基体之间较大的错配度, 形成了微电池, 而 Cl<sup>-</sup> 半径较小, 极易穿过合金表面进入基体内部造成点蚀, 故点蚀优先在 Ti(C, N) 相处形核<sup>[18]</sup>。在含有 Cl<sup>-</sup> 的介质中, 点蚀的扩展包括合金溶解和蚀坑底部

表 4 锻态 Incoloy825 合金在不同浓度 HCl 溶液中电化学阻抗拟合结果

Table 4 Electrochemical impedance spectrum fitting results of as-forged Incoloy825 alloy in HCl solutions of different concentrations

| Solutions   | Alloy | $R_s/\Omega\cdot cm^2$ | $R_t/\Omega\cdot cm^2$ | $R_l/\Omega\cdot cm^2$ | CPE                                     |        |
|-------------|-------|------------------------|------------------------|------------------------|---|--------|
|             |       |                        |                        |                        | $Y_0/\Omega^{-1}\cdot s^n\cdot cm^{-2}$ | $n$    |
| 1 mol/L HCl | I     | 0.8495                 | 2372                   | 5845                   | $8.088\times 10^{-5}$                   | 0.8923 |
|             | II    | 0.8949                 | 1591                   | 3061                   | $9.012\times 10^{-5}$                   | 0.8840 |
|             | III   | 1.052                  | 1302                   | 2764                   | $1.033\times 10^{-4}$                   | 0.8792 |
| 3 mol/L HCl | I     | 0.9803                 | 1664                   | 2813                   | $7.663\times 10^{-5}$                   | 0.8843 |
|             | II    | 0.8371                 | 1219                   | 2263                   | $9.132\times 10^{-5}$                   | 0.8612 |
|             | III   | 1.216                  | 863.2                  | 1869                   | $1.136\times 10^{-4}$                   | 0.8549 |

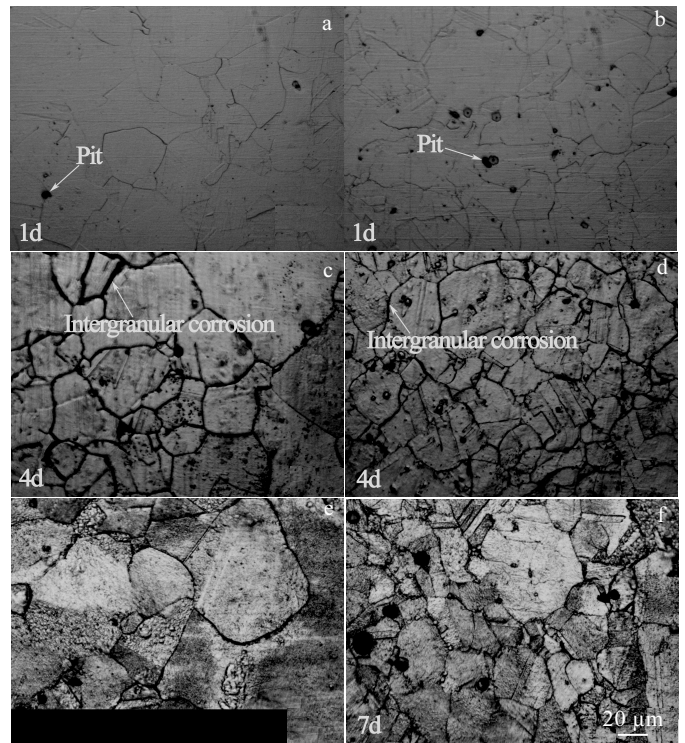


图 6 实验合金的腐蚀形貌

Fig.6 Corrosion morphologies of tested alloy: (a, c, e) alloy I and (b, d, f) alloy III; (a, b) 1 d, (c, d) 4 d, and (e, f) 7 d

通过易溶解金属离子的水解维持高酸性这 2 个过程。点蚀坑底部发生阳极溶解反应:  $M \rightarrow M^{n+} + ne$ , Ti(C, N) 处发生阴极还原反应:  $O_2 + H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$ 。点蚀坑内的 Cl<sup>-</sup> 与  $M^{n+}$  反应形成的金属氯化物被水解为氢氧化物和游离酸:  $M^{n+} + nCl^- + nH_2O \rightarrow M(OH)_n + nH^+ + nCl^-$ 。游离酸的产生, 导致点蚀坑底部溶液 pH 值降低。pH 值的降低和 Cl<sup>-</sup> 共同作用促进合金溶解, 溶解过程随着时间

推移而加速。随着 Al、Ti 含量提高, 合金中 Ti(C, N) 析出量增大, 腐蚀程度加深。

图 7 为实验合金在 3 mol/L HCl 浸泡 4 d 后的 SEM 照片和腐蚀产物的 EDS 分析。Incoloy825 合金在 HCl 介质里形成的钝化膜中 Cr 主要以  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  形式存在<sup>[23]</sup>, Al 以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  形式存在<sup>[24]</sup>, 但  $\text{Al}_2\text{O}_3$  与基体结合力不如  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 。随着 Al、Ti 含量提高, Alloy I 与 Alloy III 腐蚀产物中 Al 含量从 0.59% 增大到 2.06% (原子分数), 而 Cr、Ti 含量分别从 18.81%、1.15% 减少到 12.67%、

0.68% (原子分数)。表明腐蚀产物中疏松的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量有所增加, 致密的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含量大幅度降低。归因于: Al、Cr 与  $\text{O}_2$  反应生成  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的吉布斯自由能分别为  $-1582.3$ 、 $-1058.1$  kJ/mol, Incoloy825 合金中 Al 更易于与  $\text{O}_2$  反应, 生成的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  阻碍了  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的形成, 造成  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含量大幅度降低, 从而导致腐蚀产物逐渐由致密变得疏松多孔, 对基体的保护作用下降。

图 8 为实验合金在不同浓度 HCl 中浸泡后的腐蚀速率。合金腐蚀速率随着 Al、Ti 含量提高而增大。在

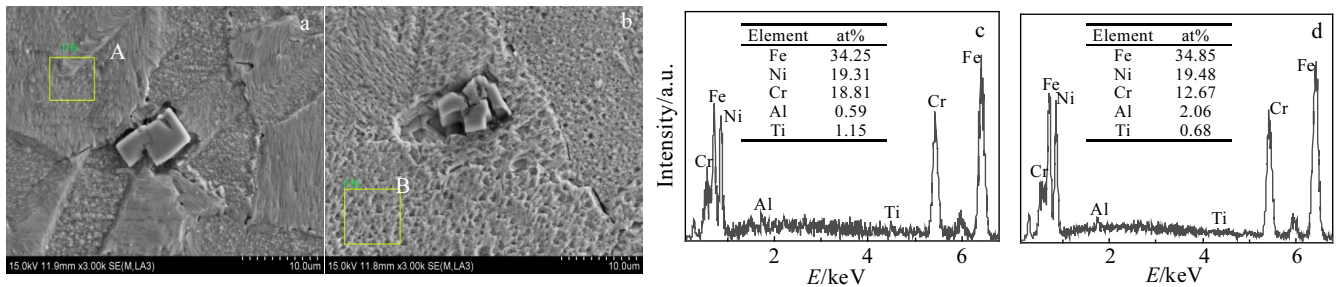


图 7 实验合金在 3 mol/L HCl 浸泡 4 d 后的 SEM 照片和腐蚀产物 EDS 分析

Fig.7 SEM images (a, b) and EDS spectra analysis (c, d) of corrosion products of tested alloy soaked in 3 mol/L HCl for 4 d: (a, c) alloy I; (b, d) alloy III; (c, d) EDS analysis of A and B in Fig.4a, 4b, respectively

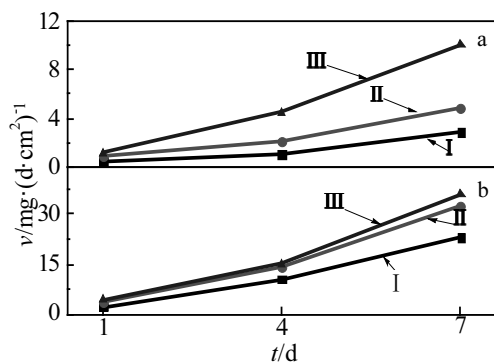


图 8 实验合金在不同浓度 HCl 中浸泡后的腐蚀速率

Fig.8 Corrosion rate of tested alloy I, II, III soaked in HCl solutions of different concentrations: (a) 1 mol/L and (b) 3 mol/L

1 mol/L HCl 浸泡 7 d 后, 随着 Al、Ti 含量提高, 合金腐蚀速率由  $2.9 \text{ mg/d}\cdot\text{cm}^2$  增大到  $10 \text{ mg/d}\cdot\text{cm}^2$ ; 与在 1 mol/L HCl 中浸泡结果相比, 合金在 3 mol/L HCl 中腐蚀速率为前者的近 4 倍。表明实验, 合金对 HCl 浓度非常敏感, 与极化曲线和阻抗谱测试实验结果相一致。

### 3 结论

1) 终锻温度下 Incoloy825 合金组织由基体  $\gamma$  相

和少量 Ti(C, N) 析出相组成。随着 Al、Ti 含量提高, 块状 Ti(C, N) 析出相增加, 组织细化。

2) 锻态 Incoloy825 合金在 1 mol/L HCl 中的极化曲线出现了较为稳定的钝化现象。随着 Al、Ti 含量提高, 实验合金的  $E_{\text{corr}}$  和  $R_p$  减小,  $I_{\text{corr}}$  增大, 合金耐蚀性下降。

3) 随着 Al、Ti 含量提高, 锻态 Incoloy825 合金的容抗弧和感抗弧半径、 $R_t$ 、 $R_L$  减小, 合金耐蚀性下降, 点蚀倾向增大。

4) 锻态 Incoloy825 合金的腐蚀优先从组织中块状 Ti(C, N) 部位出现点蚀。随着 Al、Ti 含量提高, 合金表面的腐蚀产物逐渐由致密变得疏松多孔, 对基体的保护作用下降, 合金腐蚀速率随着 HCl 浓度提高而迅速增大。

### 参考文献 References

- [1] Feng Yong (冯勇), He Deliang (何德良), Gong Desheng (恭德胜) *et al.* *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection* (中国腐蚀与防护学报)[J], 2013, 33(2): 164
- [2] Guo Jing (郭婧), Geng Zhiyu (耿志宇), Dong Jianxin (董建新) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(11): 1929
- [3] Aytekin H, Akcin Y. *Materials and Design*[J], 2013, 50: 515
- [4] Chen Le (陈乐), Tang Rui (唐睿), Liang Bo (梁波) *et al.*

- Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(4): 922
- [5] Bellezze T, Roventi G, Fratesi R *et al. Electrochimica Acta*[J], 2004, 49(17-18): 3005
- [6] Pan Y M, Dunn D S, Cragolino G A *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2000, 31(4): 1163
- [7] Ge Lei(戈磊), Chen Changfeng(陈长凤), Zheng Shuqi(郑树启) *et al. Corrosion & Protection* (腐蚀与防护)[J], 2009, 30(10): 708
- [8] Contrerasa G, Fassina P, Fumagalli G *et al. Electrochimica Acta*[J], 2007, 52(27): 7577
- [9] Tavassoli A A, Colombe G. *Metallurgical Transactions A*[J], 1977, 8(10): 1577
- [10] Busch J D, Krane M J M, Krane M J M *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2013, 44 (12): 5295
- [11] Dong Jianxin(董建新), Zhang Maicang(张麦仓), Zeng Yanping(曾燕屏) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(1): 922
- [12] Tan L, Rakotojaona L, Allen T R *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2011, 528(6): 2755
- [13] Cao Y, Di H, Misra R D K *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2014, 452(1-3): 77
- [14] Kowanda C, Speidel M O. *Scripta Materialia*[J], 2003, 48(8): 1073
- [15] Abdulrahman R F, Hendry A. *Metallurgical and Materials Transactions B*[J], 2001, 32(6): 1103
- [16] Sayiram G, Arivazhagan N. *Materials Characterization*[J], 2015, 102: 180
- [17] Cabello G, Funkhouser G, Gassidy J *et al. Journal of Electroanalytical Chemistry*[J], 2011, 662(1): 150
- [18] Dutta R S. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2009, 393(2): 343
- [19] Emran K M. *Research on Chemical Intermediates*[J], 2015, 41(6): 3583
- [20] Hussin M H, Kassim M J. *International Journal of Electrochemical Science*[J], 2011, 6: 1396
- [21] Qiao Y X, Zheng Y G, Ke W *et al. Corrosion Science*[J], 2009, 51(5): 979
- [22] Veloz M A, González I. *Electrochimica Acta*[J], 2002, 48(2): 135
- [23] Bera S, Rangarajan S, Narasimhan S V. *Corrosion Science*[J], 2000, 42(10): 1709
- [24] La Peiqing(喇培清), Li Yufeng(李玉峰), Liu Shanguang(刘闪光). *Journal of Materials Protection* (材料保护)[J], 2010, 43(12): 62

## Effect of Al, Ti Contents on the Microstructure and Corrosion Resistance of As-forged Incoloy825 Alloy

Sun Nan<sup>1</sup>, Wen Chen<sup>1,2</sup>, Liu Zili<sup>1</sup>, Liu Xiqin<sup>1</sup>

(1. Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 211106, China)

(2. Changshu Liony Metals Co. Ltd, Changshu 215517, China)

**Abstract:** Effect of varying Al and Ti contents of Incoloy825 alloy on the phase transformations was simulated by a thermodynamic modelling tool. The microstructure and corrosion morphology of Incoloy825 alloy were investigated by the optical microscope (OM), and scanning electron microscope (SEM). The Potentiodynamic polarization curves, electrochemical impedance spectroscopy and corrosion rate of the tested alloy were investigated by electrochemical workstation and static weight-loss method in 1, 3 mol/L HCl solutions. The results indicate that the microstructure of as-forged Incoloy825 is composed of  $\gamma$  substrate and a small quantity of Ti(C, N) at the final forging temperature. With the increase of Al, Ti contents, precipitation volume of blocky Ti(C,N) increases gradually, and the grain is refined; corrosion current density increases gradually, corrosion resistance decreases significantly, and pitting of the tested alloy is easier to occur. Large, faceted Ti(C, N) particles in Incoloy825 alloy provide preferred sites for pit initiation in the chloride environments. With the increase of Al, Ti contents, corrosion products on the surface of the alloy become more porous, and the protection ability to matrix decreases.

**Key words:** as-forged Incoloy825 alloy; Al, Ti contents; microstructure; corrosion resistance

Corresponding author: Liu Zili, Ph. D., Professor, Institute of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 211106, P. R. China, E-mail: liuzili@nuaa.edu.cn