

DOI: 10.7512/j.issn.1001-2303.2024.03.03

# 时效处理对 Fe-Ni 基奥氏体合金耐点蚀性能的影响

郑军宝<sup>1,2</sup>, 闫英杰<sup>1,2\*</sup>, 曹睿<sup>1,2</sup>

1. 兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050
2. 兰州理工大学 材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050

**摘要:** 针对 Fe-Ni 基奥氏体合金在 740 °C 时效处理后的析出相随时效时间的演变进行探究; 并通过电化学腐蚀试验以及 Mott-Schottky 分析, 研究了时效处理对合金耐腐蚀性能的影响。结果表明: 740 °C 时效处理可以促进  $\gamma'$  沉淀强化相  $[\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})]$  在合金中的析出; 随时效时间的增加,  $\gamma'$  析出相的密度和尺寸增加; 同时, 时效处理会增加合金表面点缺陷数量, 降低合金钝化膜致密性, 从而导致合金耐点蚀性降低; 通过恒电位阳极极化处理能够有效降低合金表面点缺陷数量, 提高合金耐点蚀性。

**关键词:** Fe-Ni 基奥氏体合金; 时效处理;  $\gamma'$  析出相; 耐点蚀性能; 表面改性

中图分类号: TG174.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-2303(2024)03-0018-06

## Effect of Aging Treatment on Pitting Corrosion Resistance of Fe-Ni Based Austenitic Alloy

ZHENG Junbao<sup>1,2</sup>, YAN Yingjie<sup>1,2\*</sup>, CAO Rui<sup>1,2</sup>

1. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China
2. School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China

**Abstract:** The evolution of precipitated phase of Fe-Ni based austenite alloy after aging at 740 °C with aging time was investigated. The effect of aging treatment on corrosion resistance of the alloy was studied by electrochemical corrosion test and Mott-Schottky analysis. The results show that aging treatment at 740 °C can promote the precipitation of  $\gamma'$  phase  $[\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})]$  in the alloy. The density and size of  $\gamma'$  precipitated phase increase with aging time. At the same time, aging treatment can increase the number of spot defects on the alloy surface, reduce the density of the alloy passivation film, and lead to the decrease of the pitting resistance of the alloy. Constant potential anodic polarization treatment can effectively reduce the number of point defects on the alloy surface and enhance the alloy's resistance to pitting corrosion. The self-corrosion current density of the alloy before aging is  $-6.697\ 7\ \text{A}/\text{cm}^2$ , while after aging for 4 hours and 8 hours, it is  $-5.716\ 4\ \text{A}/\text{cm}^2$  and  $-6.081\ 2\ \text{A}/\text{cm}^2$ , respectively, both higher than before aging. After electrochemical surface modification, the self-corrosion current density of the alloy before aging is  $-7.490\ 125\ \text{A}/\text{cm}^2$ , and after aging for 4 hours and 8 hours, it is  $-6.127\ 403\ \text{A}/\text{cm}^2$  and  $-6.486\ 164\ \text{A}/\text{cm}^2$ , respectively, still lower than before aging.

**Keywords:** Fe-Ni based austenitic alloy; aging treatment;  $\gamma'$  precipitated phase; pitting resistance; surface modified technique

引用格式: 郑军宝, 闫英杰, 曹睿. 时效处理对 Fe-Ni 基奥氏体合金耐点蚀性能的影响[J]. 电焊机, 2024, 54(3): 18-23.

Citation: ZHENG Junbao, YAN Yingjie, CAO Rui. Effect of Aging Treatment on Pitting Corrosion Resistance of Fe-Ni Based Austenitic Alloy[J]. Electric Welding Machine, 2024, 54(3): 18-23.

收稿日期: 2023-05-25 修回日期: 2024-02-02

基金项目: 国家自然科学基金(51961024, 52071170, 52175323); 甘肃省教育厅“双一流”科研重点项目(CSSYLXM-03)

作者简介: 郑军宝(1996—), 男, 硕士, 主要从事合金耐腐蚀性的研究。

通讯作者: 闫英杰(1981—), 男, 副研究员, 主要从事材料强韧性方向的研究。E-mail: yjyan@lut.edu.cn。

## 0 引言

$\gamma'$ 相 $[\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})]$ 沉淀强化Fe-Ni基奥氏体合金具有优异的耐高温性能、较高的疲劳强度,被广泛应用于燃气轮机叶片以及核工业反应堆压力容器内部螺栓连接等<sup>[1-4]</sup>。固溶态Fe-Ni基奥氏体合金在时效处理过程中存在 $\gamma'$ 相的析出和演变,在过高的温度下经过较长时间的时效处理后,部分 $\gamma'$ 相可转变为密排立方的 $\eta$ 相 $(\text{Ni}_3\text{Ti})$ <sup>[5]</sup>。 $\gamma'$ 相的析出和演变会降低合金的蠕变性能<sup>[6]</sup>,导致拉伸试验中晶间断裂增加<sup>[7]</sup>;由于基体和析出相界面处能够积累更多的氢,从而加剧合金氢脆敏感性<sup>[4,8]</sup>;同时由于析出相的析出和演变为晶界空化提供位置,有利于晶间失效,从而导致疲劳寿命降低<sup>[9]</sup>;优点是能够在显著提高合金强度的同时减小对塑性损减的影响。

Fe-Ni基奥氏体合金中 $\gamma'$ 相的析出与演变对于其力学性能的影响已有广泛的研究,但 $\gamma'$ 相Fe-Ni基奥氏体合金耐点蚀性能的影响的研究较为缺乏。本文通过扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM),对时效处理前后的Fe-Ni基奥氏体合金显微组织进行表征,采用极化曲线、交流阻抗和电容测量电化学方法,研究了电化学表面改性对时效处理前后的Fe-Ni基奥氏体合金耐点蚀性能的影响。

## 1 材料及试验方法

Fe-Ni基奥氏体合金主要化学成分如表1所示。为研究时效处理对合金耐点蚀性能的影响,使用陶瓷纤维箱式电阻炉(SX3-5-12AS)对Fe-Ni基奥氏体合金在740℃分别时效4h和8h。时效结束后,将试样取出在空气中进行冷却。为观察时效处理对合金显微组织的影响,对时效处理前后的合金显微组织进行机械打磨、抛光,并用去离子水清洗表面,使用 $\text{HNO}_3:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}=1:3:3$ 稀释王水进行浸蚀,然后通过Quanta FEG 450 SEM电子显微镜进行微观组织观察。将时效处理前后的合金试样切取直径为3mm的小圆片,机械减薄至50 $\mu\text{m}$ 后,使用Struers电解双喷减薄仪对试样进行减薄,随后使用JEOL-F200透射电子显微镜(TEM)进行观察。

表1 Fe-Ni基奥氏体合金主要化学成分(质量分数,%)

Table 1 Main chemical compositions of Fe-Ni-based austenitic alloys (wt. %)

Ni	Cr	Ti	Mo	Al	V	Si	Fe
30.9	14.8	2.1	1.3	0.3	0.25	0.2	余量

电化学试验采用三电极系统,待测试样为工作电极,面积为 $5\times 5\text{mm}^2$ ,辅助电极为铂电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),使用科思特(CS350M)电化学工作站进行测试。试验溶液选择3.5% NaCl溶液。测量极化曲线扫描速率为0.5 mV/s。交流阻抗测试电压为相对开路 $\pm 0.5\text{V}$ ,频率为0.01~ $10^5\text{Hz}$ 。恒电位阳极极化(i-t)电压为-0.25 V,极化处理时间为30 min。电容测量试验扫描速率为5 mv/s,频率为 $10^3\text{Hz}$ ,电位扫描区间为 $\pm 0.8\text{V}$ 。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 时效处理对Fe-Ni基奥氏体合金显微组织的影响

对时效前的Fe-Ni基奥氏体合金显微组织进行SEM和TEM分析,其结果如图1所示。图1a、1b为时效前Fe-Ni基奥氏体合金显微组织的SEM低倍和高倍照片,图1c为合金显微组织TEM照片,合金基体中并未观察到明显的析出相。对图1c中虚线框所示区域进行选区电子衍射分析,只观察到基体 $\gamma$ 相的衍射斑点(见图1d)。可以看出,时效前Fe-Ni奥氏体合金基体无明显的析出相存在。

时效处理是提高Fe-Ni基奥氏体合金力学性能的主要途径。时效处理会促进 $\gamma'$ 相在Fe-Ni基奥氏体合金均匀析出<sup>[10]</sup>。对Fe-Ni基奥氏体合金在740℃分别时效4h、8h,时效后合金显微组织如图2、图3所示。

由图2a、2b可知,合金基体中出现弥散细小的析出相。使用TEM对合金进行进一步观察分析,除基体 $\gamma$ 相衍射斑点外,在图2d中观察到 $\gamma'$ 相的衍射斑点。此结果表明,740℃时效4h后,合金中析出的弥散细小的析出相为 $\gamma'$ 相。

由图3a、3b可知,合金在740℃时效8h后,相较图2,合金基体中析出相的尺寸和密度明显增加。TEM分析表明,除基体 $\gamma$ 相衍射斑点外,同样存在

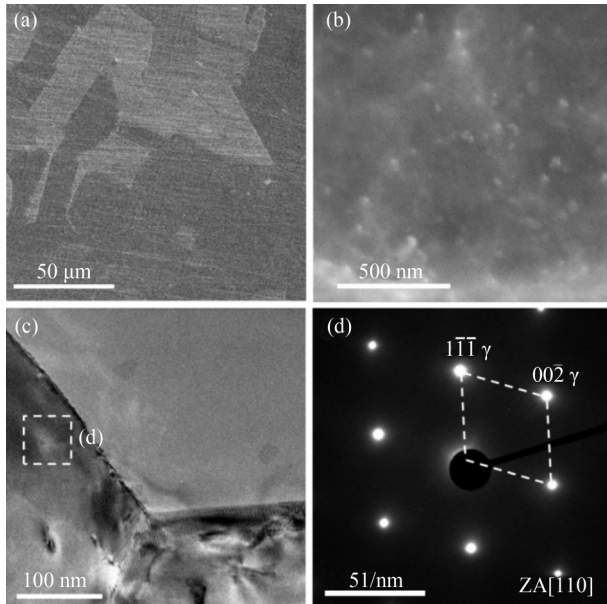


图1 Fe-Ni基奥氏体合金显微形貌

Fig. 1 Microstructure of Fe-Ni based austenitic alloy

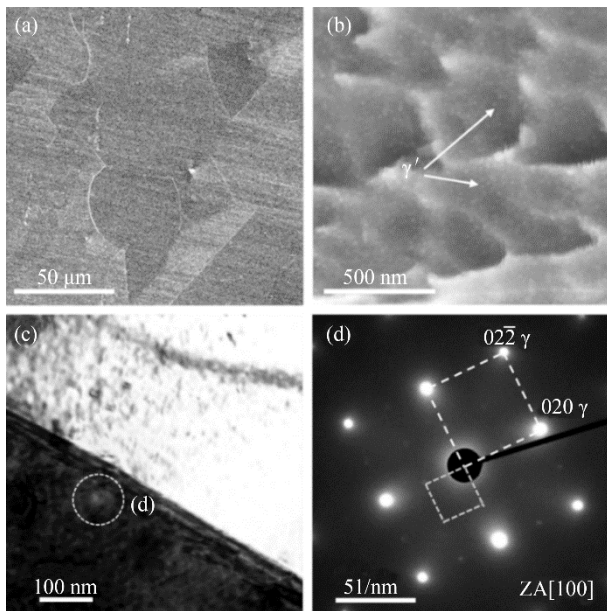


图2 740 °C时效4 h后 Fe-Ni基奥氏体合金显微形貌

Fig. 2 Micromorphology of Fe-Ni based austenitic alloy after aging at 740 °C for 4 hours

着 $\gamma'$ 相的衍射斑点。以上结果表明,时效处理可以促进 $\gamma'$ 相在Fe-Ni基奥氏体合金中的析出,且随着时效时间的增加, $\gamma'$ 析出相尺寸与密度明显增加。

## 2.2 时效处理对Fe-Ni基奥氏体合金耐腐蚀性能的影响

时效处理后 $\gamma'$ 相的析出对Fe-Ni基奥氏体合金耐点蚀性能有不利影响。图4a为时效前、740 °C时

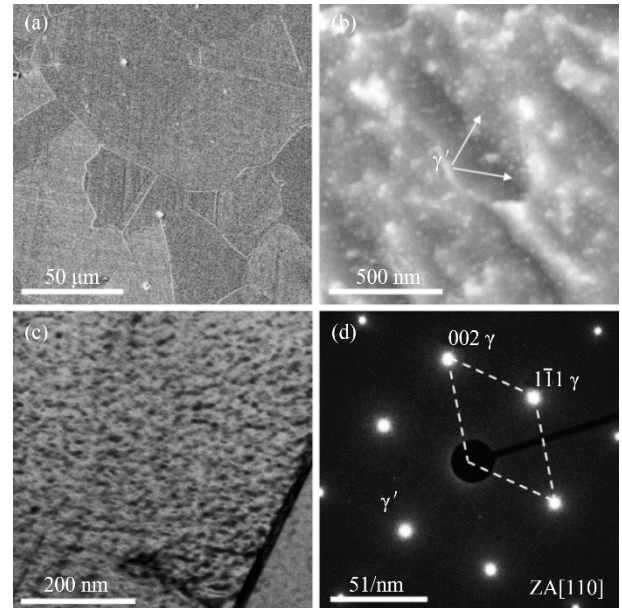


图3 740 °C时效8 h后 Fe-Ni基奥氏体合金显微形貌

Fig. 3 Micromorphology of Fe-Ni based austenitic alloy after aging at 740 °C for 8 hours

效4 h、8 h后合金在3.5% NaCl溶液中的极化曲线。自腐蚀电流和电位通过外推法求得,如表2所示。时效前,合金自腐蚀电流密度为 $-6.6977 \text{ A/cm}^2$ 。对比时效前合金极化曲线,740 °C时效4 h、8 h后合金自腐蚀电流密度均大于时效前合金自腐蚀电流密度,分别为 $-5.7164 \text{ A/cm}^2$ 和 $-6.0812 \text{ A/cm}^2$ ,合金耐腐蚀性明显降低。图4b为时效前、740 °C时效4 h、8 h后合金在3.5% NaCl溶液中的Nyquist图,等效电路图中, $R_s$ 为溶液电阻, $R_t$ 为电荷转移电阻,CPE1为恒相位原件。Nyquist图中拟合数据和试验数据基本重合,这表明所选等效电路适合该体系。在Nyquist图中,时效前合金的电容-电抗弧始终大于时效后合金电容-电抗弧,这表明时效前合金在溶液和样品界面之间的电荷转移电阻最大<sup>[11,12]</sup>。

由于不锈钢合金在腐蚀环境中无论是自腐蚀、表2 固溶态、740 °C时效4 h、740 °C时效8 h合金极化曲线和Mott-Schottky分析试验结果

Table 2 Polarization curves and Mott Schottky analysis experimental results of the alloy in solid solution state, aged at 740 °C for 4 hours, aged at 740 °C for 8 hours

试样	$I_{\text{cor}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$E_{\text{cor}}/\text{V}$	$N_D/(\text{a}\cdot\text{cm}^{-3})$	$N_p/(\text{a}\cdot\text{cm}^{-3})$
固溶态	-6.6977	-0.3144	1.75E+22	4.23E+22
740 °C时效4 h	-5.7164	-0.4491	1.98E+22	1.90E+23
740 °C时效8 h	-6.0812	-0.3417	1.52E+22	1.81E+23

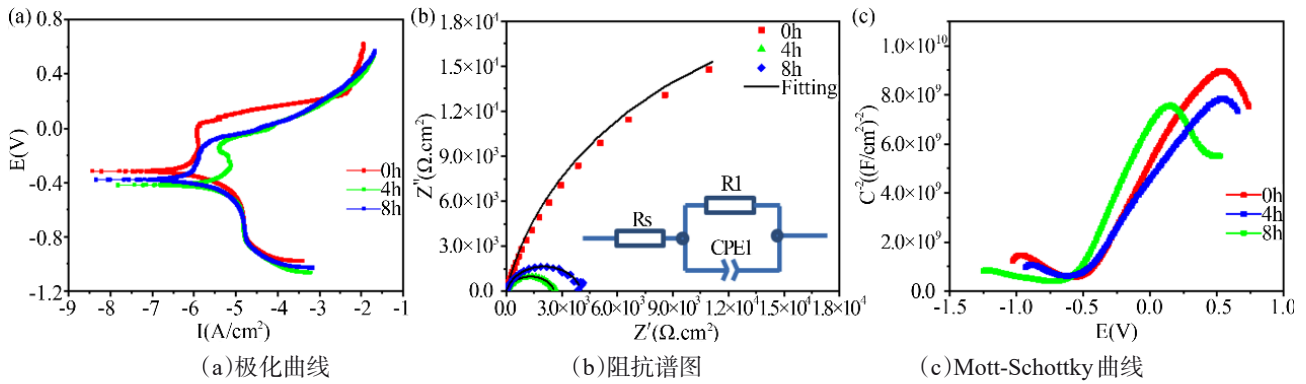


图4 时效处理前后Fe-Ni基奥氏体合金在3.5% NaCl溶液中的极化曲线、阻抗谱图和Mott-Schottky曲线

Fig. 4 Fe-Ni-based austenitic alloys in 3.5% NaCl solution before and after aging polarization curves, impedance spectra, Mott-Schottky curves

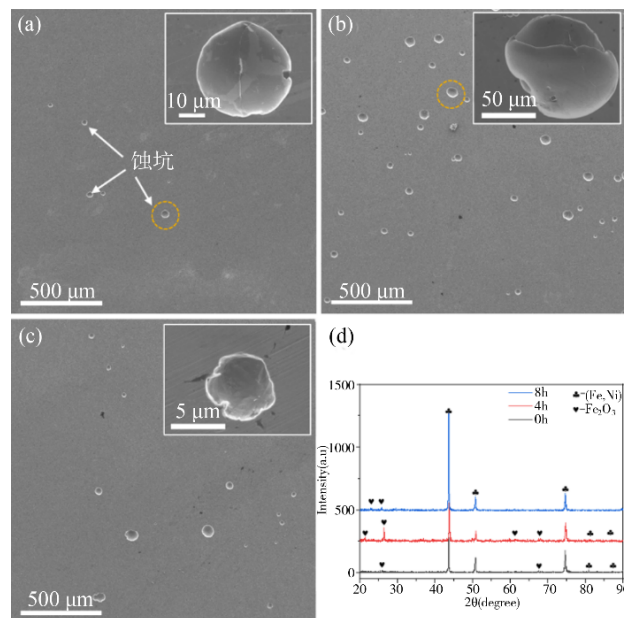
钝化还是点蚀行为,都包含了电子和离子的传输过程。而电荷的传输是在电场驱动下发生的,电场受钝化膜电子结构的影响,因此,钝化膜耐蚀性与其半导体电子特性密切相关<sup>[13,14]</sup>。钝化膜的半导体特性可用Mott-Schottky关系式来描述,通过测量不同电位下的空间电荷层电容,并通过 $1/C^2$ 对电位E作图,可判定半导体的类型,并获得半导体的两个重要参数,施主或受主的浓度和平带电位。与本征半导体相比,金属或合金钝化膜的Mott-Schottky线性范围比较窄<sup>[15-17]</sup>。在不同电位范围合金钝化膜表现出不同的半导体类型。图4c为时效前后Fe-Ni基奥氏体合金在3.5% NaCl溶液中的Mott-Schottky曲线,测试数据如表2所示。在小于平带电位的电位区间,合金Mott-Schottky曲线斜率均为负值,在此电位区间钝化膜半导体性质为P型。时效前,合金表面钝化膜点缺陷数量小于时效后合金表面钝化膜点缺陷数量。

图5a~5c为时效前后Fe-Ni基奥氏体合金腐蚀形貌,通过对比发现,时效前合金的腐蚀坑尺寸以及分布密度均小于时效后合金。图5d为合金表面腐蚀产物的XRD图谱。结果表明,腐蚀后,时效前和时效后合金表面产生的腐蚀产物主要为 $Fe_2O_3$ 。

### 2.3 电化学表面改性对Fe-Ni基奥氏体合金耐蚀性能的影响

表面处理会改变合金表面耐蚀性能,使用恒电位阳极极化对时效前后Fe-Ni基奥氏体合金表面进行极化改性。

图6a为电化学表面改性后的时效前、740℃时效4h与8h的Fe-Ni基奥氏体合金在3.5% NaCl溶



(a)时效前;(b)740℃时效4h;(c)740℃时效8h;(d)表面腐蚀产物XRD

图5 Fe-Ni基奥氏体合金在3.5% NaCl溶液中的腐蚀形貌  
Fig. 5 Corrosion morphology of Fe-Ni based austenitic alloy in 3.5% NaCl solution

液中的极化曲线。电化学表面改性后,时效处理后合金耐蚀性能均低于时效处理前合金的耐蚀性能,时效前自腐蚀电流密度为 $-7.490\ 125\ A/cm^2$ ,740℃时效4h合金为 $-6.127\ 403\ A/cm^2$ ,740℃时效8h合金为 $-6.486\ 164\ A/cm^2$ ,如表3所示。

图6b为表面改性后合金在3.5% NaCl溶液中的Nyquist图,图中拟合数据和试验数据基本重合,所选等效电路图适合该体系。表面改性后,时效前合金的电容-电抗弧同样大于时效后合金的电容-电抗弧<sup>[18]</sup>。

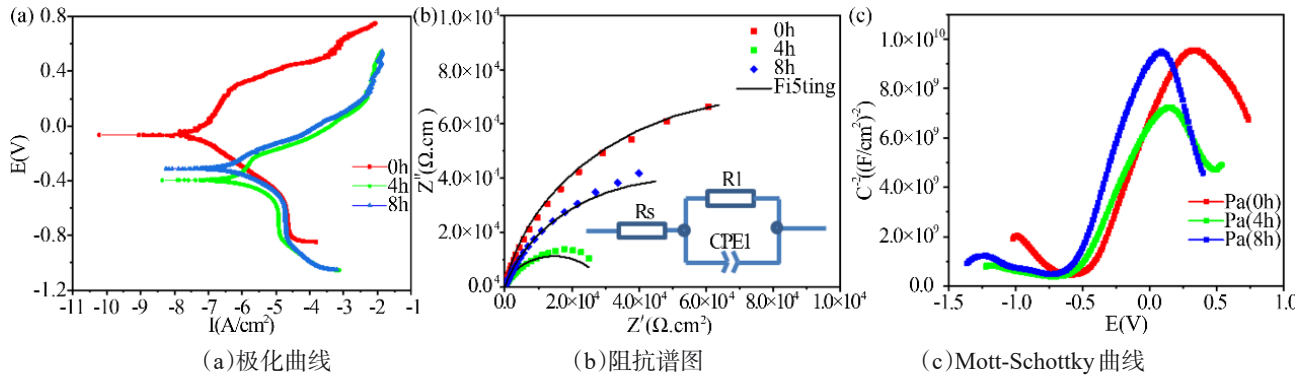


图6 电化学表面改性后Fe-Ni基奥氏体合金在3.5% NaCl溶液中的极化曲线,阻抗谱图和Mott-Schottky曲线

Fig. 6 Fe-Ni-based austenitic alloys in 3.5% NaCl solution before and after aging polarization curves, impedance spectra, Mott-Schottky curves

表3 电化学表面改性后固溶态、740℃时效4h、740℃时效8h合金极化曲线和Mott-Schottky分析试验结果

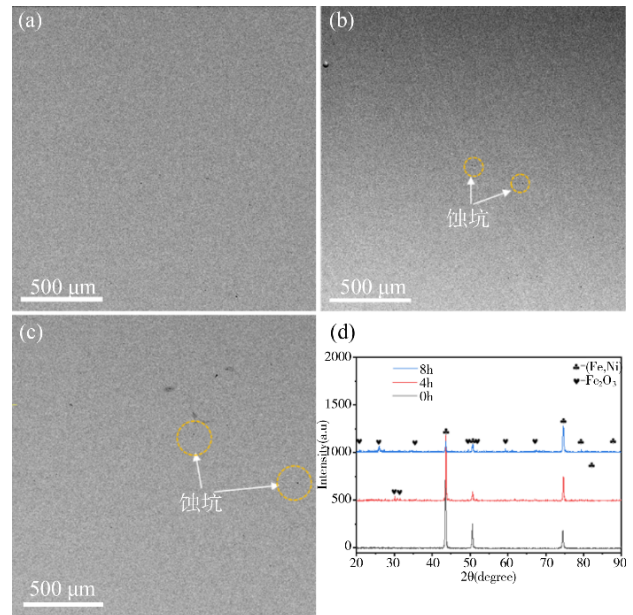
Table 3 Polarization curves and Mott Schottky analysis experimental results of the alloy in solid solution state, aged at 740℃ for 4 hours, aged at 740℃ for 8 hours

试样	$I_{corr}/(A \cdot cm^{-2})$	$E_{corr}/V$	$N_D/(a \cdot cm^{-3})$	$N_P/(a \cdot cm^{-3})$
固溶态	-7.490 125	-0.049 037	1.27E+22	3.35E+22
740℃时效4h	-6.127 403	-0.378 968	1.55E+22	1.68E+23
740℃时效8h	-6.486 164	-0.293 667	1.17E+22	1.08E+23

图6c为电化学表面改性的时效前和时效后合金在3.5% NaCl溶液中的Mott-Schottky曲线,测试数据如表3所示。电化学表面改性后时效前和时效后合金的Mott-Schottky曲线斜率均为负值,在此电位区间合金钝化膜半导体性质为P型。表面改性后,时效前合金表面钝化膜点缺陷数量同样是小于时效后合金表面钝化膜点缺陷数量。

对电化学表面改性后的合金腐蚀形貌进行观察,如图7a~7c所示。电化学表面改性后,时效前和时效后合金表明均未观察到大尺寸的点蚀坑,点蚀坑的尺寸明显小于表面改性前合金表面点蚀坑尺寸。同样,如图7d所示,XRD结果表明改性后时效前、740℃时效4h与8h的Fe-Ni基奥氏体合金表面腐蚀产物主要为Fe的氧化物。

金属及合金的点蚀敏感性与钝化膜的电子性质有关。根据点缺陷模型<sup>[19]</sup>,合金发生腐蚀的主要原因是钝化膜中含有高浓度的点缺陷,如金属空位、氧空位等。当合金处于侵蚀性离子溶液中时,会打破钝化膜的溶解与基体界面产生新钝化膜的动态平衡,氧空位可吸附氯离子与其通过Mott-Schottky反应产生氧空位/金属离子空位对,该自催



(a)时效前;(b)740℃时效4h;(c)740℃时效8h;(d)表面腐蚀产物XRD

图7 电化学表面处理后Fe-Ni基奥氏体合金在3.5% NaCl溶液中的腐蚀形貌

Fig. 7 Corrosion morphology of Fe-Ni based austenitic alloy after electrochemical surface treatment in 3.5% NaCl solution

化过程的持续进行会增加金属离子空位数量,导致多余的金属离子空位在金属基体/膜界面局部堆积,阻止了钝化膜的继续生长,从而导致钝化膜的溶解与形成之间的平衡被破坏,产生局部钝化膜的完全溶解,最终促使点蚀的发生。

时效处理会降低合金耐点蚀性能,其主要原因是:随时效时间的增加, $\gamma'$ 相会析出相在晶粒内部均匀、密集析出降低合金表面钝化膜的完整性。时效前和时效后的合金,经电化学表面改性后,其自

腐蚀电流密度变小,自腐蚀电压变大,且电化学阻抗谱中有较大的电容-电抗弧极化,表明电化学表面处理能够有效提高合金耐腐蚀性。电化学表面改性能够在合金表面形成比未极化处理合金更加均匀、致密的钝化膜,以降低合金表面点缺陷的方式来提高合金的耐点蚀性能<sup>[20]</sup>。

### 3 结论

(1)时效处理可以促进 $\gamma'$ 相在Fe-Ni基奥氏体合金中的析出,随着时效时间的增加, $\gamma'$ 析出相密度和尺寸增加。

(2) $\gamma'$ 相在基体中析出增加了Fe-Ni基奥氏体合金表面点缺陷数量,时效后合金钝化膜致密性降低,降低了合金的耐点蚀性能。

(3)恒电位阳极极化改性合金表面,可以有效提高合金表面钝化膜的致密性,改善合金耐点蚀性能。

(4) $\gamma'$ 相的析出降低了合金耐点蚀性能,但对于 $\gamma'$ 相对合金钝化膜演变的机理性问题,还需进一步的研究。

(5)通过电化学表面改性,以降低合金表面点缺陷的方式能够有效提高合金的耐腐蚀性,但对于在电化学改性过程中点缺陷的演变,以及表面改性过程中点缺陷演变的机理还需做进一步的研究。

#### 参考文献:

- [1] ALANO J H, SIQUEIRA R L, DE OLIVEIRA A D, et al. Effect of TCP phase formation on the electrochemical corrosion behavior of the nickel-based superalloy UNS N26455[J]. Corrosion Science, 2020, 177.
- [2] KOBAYASHI K, YAMAGUCHI K, HAYAKAWA M, et al. High-temperature fatigue properties of austenitic superalloys 718, A286 and 304L[J]. International Journal of Fatigue, 2008, 30(10-11): 1978-1984.
- [3] WU H, OSHIDA Y, HAMADA S, et al. Fatigue strength properties of precipitation strengthening stainless steel A286 focused attention on small fatigue crack behaviour [J]. Procedia Engineering, 2011, 10: 1973-1978.
- [4] GUO Z, LIANG H, ZHAO M, et al. Effect of boron addition on hydrogen embrittlement sensitivity in Fe-Ni based alloys [J]. Materials Science and Engineering: A, 2010, 527(24-25): 6620-6625.
- [5] ZHAO J C, RAVIKUMAR V, BELTRAN A M. Phase precipitation and phase stability in nimonic 263[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2001, 32(6): 1271-1282.
- [6] DE CICCO H, LUPPO M I, GRIBAUDO L M, et al. Microstructural development and creep behavior in A286 superalloy[J]. Materials Characterization, 2004, 52(2): 85-92.
- [7] BROOKS J A, THOMPSON A W. Microstructure and Hydrogen Effects on Fracture in the Alloy A-286 [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1993, 24(9): 1983-1991.
- [8] ZHAO M J, GUO Z F, LIANG H, et al. Effect of boron on the microstructure, mechanical properties and hydrogen performance in a modified A286[J]. Materials Science and Engineering: A, 2010, 527(21-22): 5844-5851.
- [9] RHO B S, NAM S W, XIE X. The effect of test temperature on the intergranular cracking of Nb-A286 alloy in low cycle fatigue [J]. Journal of Materials Science, 2002, 37(1): 203-209.
- [10] SINGHAL L K, Martin J W. The mechanism of tensile yield in an age-hardened steel containing  $\gamma'$  (ordered Ni3Ti) precipitates [J]. Acta Metallurgica, 1968, 16(7): 947-953.
- [11] 崔巍,高磊,王东丽,等.钛换热管与管板焊接接头电化学腐蚀性能研究[J].电焊机,2020,50(08):124-128. CUI W, GAO L, WANG D L, et al. Study on electrochemical corrosion test of welding joint between TA2 heat exchange tube and TA2 tube sheet [J]. Electric Welding Machine, 2020, 50(8): 124-128.
- [12] 姜心怡,严春妍,周倩雯,等. X80管线钢激光-MIG复合焊缝耐蚀性分析[J].电焊机: 2022, 52(04): 51-57. JIANG X Y, YAN C Y, ZHOU Q W, et al. Corrosion Resistance Analysis of Hybrid Laser-MIG Welded Metal of X80 Pipeline Steel [J]. Electric Welding Machine, 2022, 52(4): 51-57.
- [13] BELO M D C, HAKIKI N, FERREIRA M J E A. Semiconducting properties of passive films formed on nickel-base alloys type Alloy 600: influence of the alloying elements [J]. 1999, 44(14): 2473-81.
- [14] BOCKRIS J O M, KHAN S U, KHAN S U. Surface Electrochemistry: A Molecular Level Approach [M]. Springer Science & Business Media, 1993.