

硅含量对一种耐蚀合金组织与耐蚀性能的影响

王道红^{1,2}, 谢 君^{1,2,3}, 张 鹏^{1,2}, 侯桂臣^{2,3}, 杨金侠^{2,3}, 荀淑玲^{2,3}, 周亦青^{2,3}

(1. 江苏飞跃机泵集团有限公司, 江苏靖江 214536; 2. 江苏金研新材料科技有限公司, 江苏靖江 214536;

3. 中国科学院金属研究所, 辽宁沈阳 110016)

摘要: 设计并熔炼了不同硅含量的三种耐磨耐蚀合金30Ni-35Cr-6.5Mo-1Nb-0.25N-xSi($x=1$ 、2、3)-Fe, 分别命名为1Si、2Si、3Si合金, 利用SEM、XRD、硬度测试以及电化学测试研究了三种合金的组织与性能。结果表明, 三种合金均为双相结构, 两相分别为 γ 相和 σ -Cr₁₃Ni₅Si₂相, 且随着硅含量的增加, σ -Cr₁₃Ni₅Si₂相所占的比例逐渐增加, 合金的洛氏硬度也逐渐增大。动电位极化曲线以及电化学阻抗谱结果表明, 3Si合金在10% H₂SO₄溶液中的耐蚀效果最优, 而1Si合金的耐蚀性最差。合金硬度和耐蚀能力的提高主要得益于合金中 σ 相比例的增大。

关键词: 硅元素; 耐磨耐蚀合金; 硬度; 耐蚀性

作者简介:

王道红(1978-), 男, 高级工程师, 主要从事泵阀制造及合金研制工作。

E-mail: 13805261616@163.com

通讯作者:

谢 君, 男, 博士。E-mail: junxie@imr.ac.cn

中图分类号: TG142.71

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2021)

03-0351-05

基金项目:

国家自然科学基金(51701212); 中国科学院科技服务网络计划区域重点项目(KFJ-STQYZX-079); 辽宁省自然科学基金(2019-MS-336); 2018年度泰州市高层次创新创业人才引进计划项目(2018-21); 2020年度中国科学院青年创新促进会项目(2020198)。

收稿日期:

2020-09-04 收到初稿,

2020-11-24 收到修订稿。

镍基耐蚀合金具有耐全面腐蚀、局部腐蚀和应力腐蚀的特点, 适用于各种工业腐蚀环境, 因此被广泛应用于石油化工、电力以及航空航天等国民经济领域^[1-3]。随着热机效率的不断提高, 合金的服役环境日益复杂, 先进耐蚀合金不仅需要具有优异的抗腐蚀性能, 还要具有高硬度、耐磨损的特点^[4-6]。

Si元素可提高合金的抗腐蚀性, 常被加入到不锈钢中^[7-11]。相关研究表明^[10-11], 在铁基耐蚀合金中添加适当的Si元素可以促进合金在腐蚀介质中形成致密的氧化硅保护膜, 提高材料的抗腐蚀性, 并显著提高合金的硬度及耐磨性能。Si可与合金中的Ni、Cr等元素形成硅化物, 由于硅化物具有金属键和共价键共存特性, 因此具有较强的原子间结合力和较高的化学稳定性, 兼具高硬度和高耐蚀性, 被认为是改善耐蚀合金综合性能的关键因素之一^[12-14]。但随着硅含量的增加, 耐蚀合金中脆性相的析出倾向增大, 导致合金的韧性和塑性降低, 从而增加了合金的机械加工难度, 不利于零件成形控制^[4, 10-11]。

由此可见, 耐蚀合金中的Si含量需进行严格控制。据此, 本试验通过设计并制备不同Si含量的Ni-Cr-Fe基耐蚀合金, 并对合金进行组织形貌观察、物相分析、硬度测试以及电化学测试, 研究Si元素含量对耐磨耐蚀合金组织和性能的影响, 为耐蚀、耐磨合金的成分设计及应用, 以及Si元素的控制方法提供理论依据。

1 试验方法

采用10 kg真空感应炉制备名义成分如表1所示的三种合金, 并利用线切割分别切取尺寸为 $\Phi 15\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 的试样, 经过机械研磨去除表面氧化皮后, 置于D/MAX-2500PC型X-ray衍射分析仪(XRD)中进行X射线衍射试验, 扫描起始度数为 10° , 终止度数为 90° , 扫描速度为 $20^\circ/\text{min}$, 考察Si含量对合金物相组成的影响。将合金在10%草酸溶液中进行电解腐蚀后, 采用扫描电子显微镜(SEM)观察合金的微观组织形貌, 考察Si含量对合金组织形貌的影响。

利用线切割分别切取尺寸为 $\Phi 15\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 的试样, 并经机械研磨抛光后, 按照GB/T 230.1—2018《金属材料 洛氏硬度试验 第1部分: 试验方法》标准在室温下进

行硬度测试,考察Si含量对合金室温硬度的影响。

采用线切割在不同合金中分别切取 $\Phi 15\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 的试样各一个,经400[#]砂纸打磨后去除表面氧化层后,一面与铜导线焊接,另一面暴露在外作为待测面,采用环氧树脂进行封样处理,待测面面积约为 1.77 cm^2 。试验前将工作电极用砂纸逐级打磨至800[#],并使用酒精进行冲洗。

将试样在10%稀硫酸溶液中浸泡30 min,待开路电位稳定后进行电化学测试,测试仪器为Gamry600+,辅助电极为铂片,参比电极为饱和甘汞电极。电化学阻抗测试在开路电位下进行,测试的频率范围为100 kHz~10 mHz,扰动电压为10 mV。动电位极化曲线测试自相对于开路电位-250 mV开始,到钝化膜击穿电位停止,电位扫描速度为0.5 mV/s。

2 结果及分析

2.1 硅含量对合金显微组织的影响

1Si合金的X射线衍射图谱如图1a所示,利用Jade软件进行谱峰识别,可以发现1Si合金主要物相为 γ 相和 σ - $\text{Cr}_{13}\text{Ni}_5\text{Si}_2$ 相。同时将三种耐蚀合金的X射线衍射图谱的衍射峰进行对比,如图1b所示,发现三种合金均是由 γ 相和 σ - $\text{Cr}_{13}\text{Ni}_5\text{Si}_2$ 相构成的双相结构。

采用SEM观察1Si合金的高倍组织(图2)发现, σ 相呈不规则的骨架状分布于平整的 γ 相中,同时 σ 相中弥散分布着大量细小的 γ 相。不同硅含量的合金低倍组织形貌如图3所示,其中深色衬度为 γ 相,浅色衬度为 σ 相,通过Image-pro软件分析不同硅含量的低倍组织照片,结果表明,1Si、2Si、3Si合金中 σ 相的面积分数分别约为40%、52%和67%,表明随着合金中硅含量的增加, σ - $\text{Cr}_{13}\text{Ni}_5\text{Si}_2$ 相在合金中所占的比例不断增大。

2.2 硅含量对合金硬度的影响

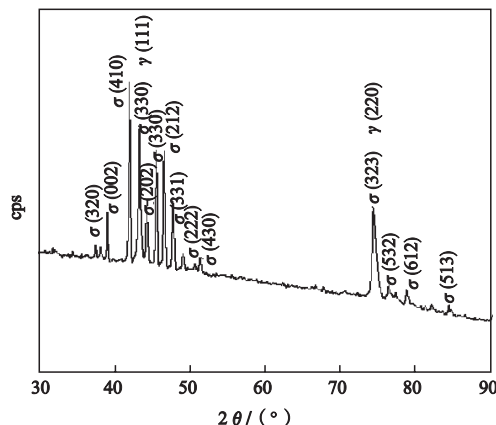
合金的洛氏硬度与Si含量的关系如图4所示,可以观察到三种合金的洛氏硬度都已经超过了HRC30,硬度值大于大部分现有的不锈钢和耐蚀合金^[15]。

随着Si含量的增加,合金的硬度值逐渐增大,且硬度值的波动范围减小,说明合金的组织均匀性随着硅含量的增加而逐步改善。分析认为,合金中Si含量的增加提高了金属硅化合物 σ - $\text{Cr}_{13}\text{Ni}_5\text{Si}_2$ 在合金中所占的比例,而由于 σ - $\text{Cr}_{13}\text{Ni}_5\text{Si}_2$ 相具有较高的硬度,因此合金的硬度随Si含量的提高而增加;另一方面,通过组织观察(图3)可知, σ 相在合金中分布均匀,随 σ 相含量增加, γ 相的体积分数减小,降低了测试时测试区域为单相 γ 区域的可能性,因此硬度测试结果的波动范围减小,如图4所示。

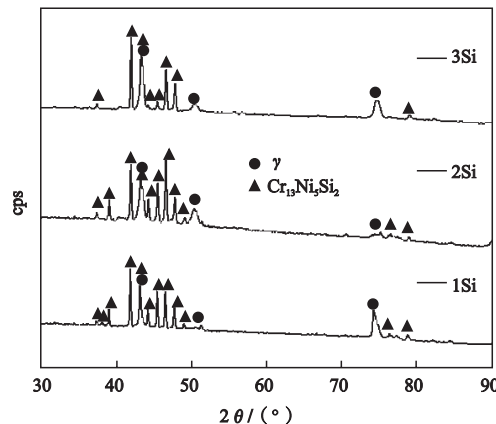
表1 三种耐蚀合金的名义成分

Table 1 Nominal composition of three corrosion resistant alloys

合金	Ni	Cr	Mo	Nb	N	Si	Fe
1Si	30	35	6.5	1	0.25	1	余量
2Si	30	35	6.5	1	0.25	2	余量
3Si	30	35	6.5	1	0.25	3	余量



(a) γ 及 σ 相的晶面XRD标定



(b) 不同Si含量合金的物相标定

图1 合金的XRD衍射图谱

Fig. 1 XRD diffraction patterns of three alloys

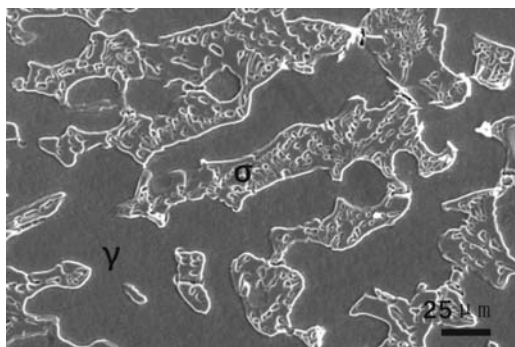


图2 1Si合金的高倍组织形貌

Fig. 2 High-magnification morphology of alloy 1Si

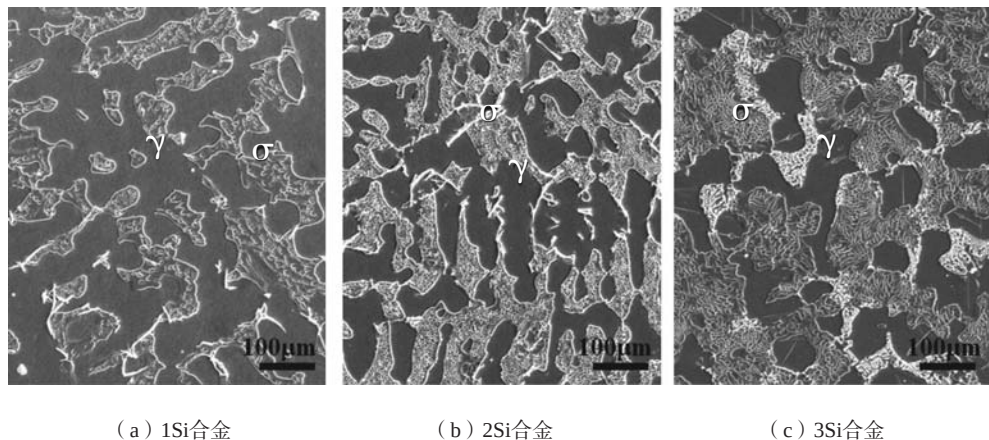


图3 不同Si含量合金的组织形貌

Fig. 3 Microstructure of three alloys with different Si contents

2.3 硅含量对合金抗腐蚀性能的影响

合金在10%稀硫酸溶液中的动电位极化曲线如图5所示,通过塔菲尔外推法对数据进行拟合,得到合金腐蚀的电化学参数 E_{corr} (相对于饱和甘汞电极)和 i_{corr} 见表2。一般认为,材料在腐蚀介质中的开路电位越正,材料的耐蚀性能越好,自腐蚀电流密度越小,腐蚀反应速度越慢^[16]。从图5和表2的数据可以看出,三种合金的自腐蚀电位按照3Si > 2Si > 1Si的顺序排列,自腐蚀电位是评价腐蚀的热力学参数,可以判断腐蚀发生的可能性,说明3Si合金在10%稀硫酸溶液中发生腐蚀的倾向性最小。对比腐蚀动力学参数发现,与1Si合金相比,2Si和3Si合金的阴阳极极化曲线均向低电流密度方向移动,说明1Si合金在腐蚀介质中腐蚀速率最大,耐蚀性能最差。3Si合金具有最小的腐蚀电流密度,因此3Si合金在10%稀硫酸溶液中具有最佳的耐腐蚀能力。综合对比动电位极化曲线所得腐蚀电化学参数,得到合金的耐蚀性顺序为3Si > 2Si > 1Si。

不同Si含量合金在10%稀硫酸溶液中的电化学阻抗图如图6所示,其中图6a为Nyquist图,6b为相应的Bode图。由于1Si合金的电化学阻抗与其他两种合金相比相差两个数量级,因此将1Si合金的阻抗图放大后,置于图6a右下角进行比较。采用低频(0.01 Hz)下的阻抗模值评价合金腐蚀过程的电荷转移电阻,模值的数值越大说明电荷转移电阻越大,合金在腐蚀介质中的耐蚀性能越好。1Si、2Si和3Si合金的低频阻抗模值分别为 $0.739 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 、 $98.35 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 $121 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$,表明3Si合金在腐蚀介质中电荷转移电阻最大,腐蚀进行的速度最慢,三种合金电化学阻抗谱的变化趋势与动电位极化曲线得到的结果是一致的,进一步说明3Si合金在10%稀硫酸溶液中具有最优的耐腐蚀性能。

分析认为,金属硅化合物不仅具有优异的耐磨料磨损和粘着磨损的性能,同时因为高的化学稳定性而

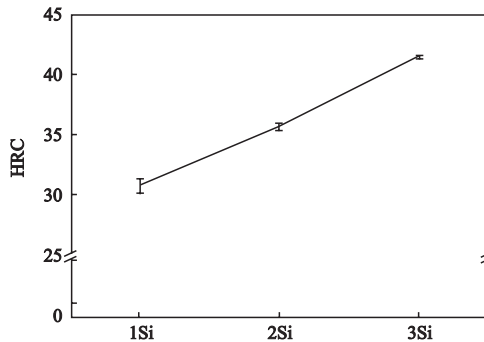


图4 合金的洛氏硬度随Si含量增加的变化

Fig. 4 Change of Rockwell hardness of alloys with Si content

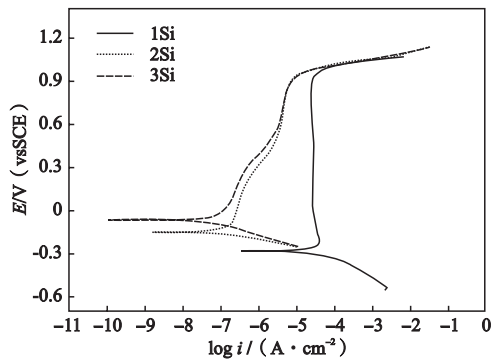


图5 合金在10%硫酸溶液中的动电位极化曲线

Fig. 5 Potential polarization curves of three alloys in 10% sulfuric acid solution

表2 合金在10%硫酸溶液中的电化学参数
Table 2 Electrochemical parameters of three alloys in 10% sulfuric acid solution

合金	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$i_{\text{corr}}/\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$
1Si	-283.4	36.99
2Si	-150.9	0.08
3Si	-65.9	0.03

在严苛的腐蚀介质中具有优异的耐腐蚀性能,研究表明,金属硅化合物在硫酸溶液易发生钝化现象^[16-17]。通过物相分析及组织形貌观察发现,本研究的合金中的金属硅化合物主要为 σ - $\text{Cr}_{13}\text{Ni}_5\text{Si}_2$ 相,且随着合金中硅含量的增加,金属硅化合物在合金中的面积占比逐渐增大。动电位极化以及电化学阻抗测试结果表明,在10%稀硫酸溶液中合金的耐蚀性顺序为 $3\text{Si} > 2\text{Si} > 1\text{Si}$,因此可以说明,合金在10%稀硫酸溶液中的耐蚀性能主要取决于合金中金属硅化合物所占的比例,且两

者呈正相关关系,即耐蚀性能随着合金中金属硅化合物比例的增加而提高。值得一提的是,当合金中硅含量从1%提高到2%时,合金在10%稀硫酸溶液中的耐蚀性能有很大的提高,腐蚀电流从 $36.99 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 降低到 $0.08 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$,而硅含量从2%提高到3%时,合金的耐蚀性能提高幅度很小,说明当合金中的硅含量达到2%时即可保证合金在10%稀硫酸溶液中有足够的耐蚀能力。

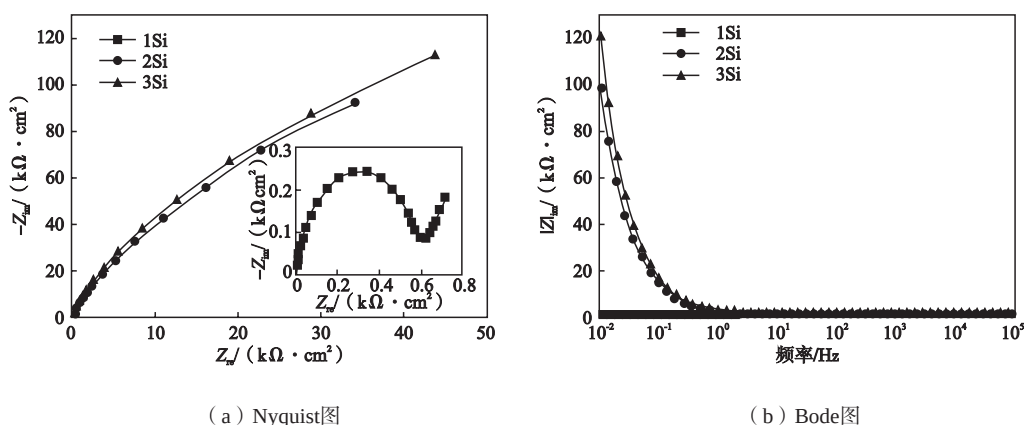


图6 合金在10%硫酸溶液中的电化学阻抗

Fig. 6 Electrochemical impedance of three alloys in 10% sulfuric acid solution

3 结论

(1) 本研究的Ni-Cr-Fe基耐磨耐蚀合金由 γ 相和 σ - $\text{Cr}_{13}\text{Ni}_5\text{Si}_2$ 相构成,随着硅含量的增加, σ 相在合金中面积占比由约40%提升至约67%。

(2) 随Si含量增加,合金中 σ - $\text{Cr}_{13}\text{Ni}_5\text{Si}_2$ 相占比增大,导致合金硬度增加,其中1Si、2Si和3Si合金的硬度分别为HRC 30.7、35.6、41.5。

(3) σ - $\text{Cr}_{13}\text{Ni}_5\text{Si}_2$ 相的占比是影响合金耐蚀性能的主要因素,由于金属硅化合物在硫酸溶液中易发生钝化现象,使得3Si合金在10%稀硫酸溶液中的耐蚀性能最佳。

参考文献:

- [1] 王成, 巨少华, 荀淑玲, 等. 镍基耐蚀合金研究进展 [J]. 材料导报, 2009, 23 (3): 71-76.
- [2] 谢锡善, 董建新, 胡尧和, 等. 铁镍基高温耐蚀合金的研究与发展 [J]. 世界钢铁, 2009, 9 (1): 50-55.
- [3] 杨瑞成, 聂福荣, 郑丽平, 等. 镍基耐蚀合金特性、进展及其应用 [J]. 甘肃工业大学学报, 2002 (4): 29-33.
- [4] 刘焕安, 叶叶宣. 钛白粉工业废硫酸回收浓缩循环泵用合金评述 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2012 (5): 372-380.
- [5] 刘焕安, 叶叶宣. 湿法磷酸工业中不锈钢应用综述 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2012, 24 (4): 267-274.
- [6] 吴南锋, 潘国强, 余曼萍. 高铬耐磨合金研制及其在磷酸料浆泵上的应用 [J]. 铸造, 1998 (3): 3-5.
- [7] 毕凤琴, 周帮, 王勇. 合金化对不锈钢耐蚀性能影响的研究进展 [J]. 材料导报, 2019 (7): 1206-1214.
- [8] 高红艳. 硅含量和热处理对铸造高硅不锈钢组织与性能的影响 [D]. 兰州: 兰州理工大学, 2016.

- [9] 马艳红, 黄元伟. 硅含量对不锈钢耐蚀性能的影响 [J]. 上海金属, 1999 (3): 3-5.
- [10] 李具仓. 硅对铁基合金力学性能和在硝酸中的耐蚀性能的影响 [J]. 铸造, 2015 (2): 144-147.
- [11] 李具仓, 赵爱民, 王丽娜. 硅对铁基合金组织和耐蚀性能的影响 [J]. 腐蚀与防护, 2006 (10): 492-495.
- [12] 张立强, 王华明. $\text{Cr}_3\text{Si}/\text{Cr}_{13}\text{Ni}_5\text{Si}_2$ 金属间化合物合金组织与高温滑动磨损性能的研究 [J]. 稀有金属材料与工程, 2004 (5): 512-514.
- [13] 方艳丽, 李安, 张凌云, 等. $\text{Cr}_{13}\text{Ni}_5\text{Si}_2/\gamma$ -Ni三元金属硅化物高温耐磨复合材料 [J]. 复合材料学报, 2006 (6): 80-85.
- [14] 方艳丽, 王华明. Ni含量对 $\text{Cr}_{13}\text{Ni}_5\text{Si}_2/\gamma$ 合金高温耐磨性能的影响 [J]. 稀有金属材料与工程, 2007 (4): 690-694.
- [15] 宋小龙, 安继儒. 新编中外金属材料手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.
- [16] 董李欣, 王华明. $\text{Ti}_2\text{Ni}_3\text{Si}/\text{NiTi}$ 金属间化合物合金在 H_2SO_4 溶液中的腐蚀行为 [J]. 稀有金属材料与工程, 2009 (6): 1010-1014.
- [17] 徐亚伟, 王华明. 激光熔化沉积 $\gamma/\text{Mo}_2\text{Ni}_3\text{Si}$ 金属硅化物合金的腐蚀行为 [J]. 稀有金属材料与工程, 2007 (4): 660-664.

Effect of Silicon Content on Microstructure and Corrosion Resistance of a Corrosion Resistant Alloy

WANG Dao-hong^{1,2}, XIE Jun^{1,2,3}, ZHANG Peng^{1,2}, HOU Gui-chen^{2,3}, YANG Jin-xia^{2,3}, XUN Shu-ling^{2,3}, ZHOU Yi-zhou^{2,3}

(1. JiangSu Feiyue Machine&Pump Group Co., Ltd., Jingjiang 214536, Jiangsu, China; 2. JiangSu Jinyan New Material Technology Co., Ltd., Jingjiang 214536, Jiangsu, China; 3. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, Liaoning, China)

Abstract:

Three Si-containing wear-resistant and corrosion-resistant alloys 30Ni-35Cr-6.5Mo-1Nb-0.25N- $x\text{Si}$ ($x=1, 2, 3$)-Fe, named 1Si, 2Si, 3Si, were designed and melted. SEM, XRD, hardness test and electrochemical test were conducted to study the microstructure and properties of the three alloys. The results show that the three alloys have a dual-phase structure of γ -phase and σ - $\text{Cr}_{13}\text{Ni}_5\text{Si}_2$, and the proportion of σ - $\text{Cr}_{13}\text{Ni}_5\text{Si}_2$ phase gradually increases with increasing silicon content; the Rockwell hardness HRC of the alloys also gradually increases. Potential polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy results show that the 3Si alloy has the best corrosion resistance in 10% H_2SO_4 solution, while the 1Si alloy has the worst corrosion resistance. The increase in hardness and corrosion resistance of alloys is mainly due to the increase in σ phase ratio.

Key words:

silicon; wear-resistant and corrosion-resistant alloy; hardness; corrosion resistance