

# Inconel625 合金及焊缝在 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaCl}$ 熔盐中热腐蚀行为

张忠科<sup>1,2</sup>, 熊健强<sup>1</sup>, 初树晟<sup>1</sup>, 李轩柏<sup>1</sup>, 蒋常铭<sup>1</sup>

(1. 兰州理工大学 材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050)

(2. 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)

**摘要:** 对 Inconel625 母材与焊缝金属进行 750 °C 下的 75% $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-}25\%\text{NaCl}$  混合熔盐热腐蚀实验, 并对腐蚀产物的物相、表面形貌、腐蚀失重速率及腐蚀机理等进行分析。结果表明: Inconel625 接头母材处组织为奥氏体等轴晶, 焊缝处组织为树枝晶; 母材与焊缝金属失重曲线均遵循抛物线规律, 其失重速率常数分别为 3.43 和 4.18  $\text{mg}^2\text{cm}^{-4}\text{h}^{-1}$ ; 焊缝金属因为富 Nb 第二相的析出, 导致其与母材相比耐蚀性较差, 腐蚀表现出“不均匀性”; 2 种状态下的 Inconel625 有着相同的腐蚀层结构均为: 外层 NiO 颗粒和片层状  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ , 中层致密  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  氧化层, 内层“蜂窝”状  $\text{Ni}_2\text{S}_3$  硫化层的 3 层结构。Inconel625 合金在 750 °C 下 75% $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-}25\%\text{NaCl}$  混合盐中的主要腐蚀机理为“硫化-氧化”腐蚀。

**关键词:** Inconel625 合金; 等离子焊接; 混合熔盐; 腐蚀机制; 硫化-氧化

中图分类号: TG146.1<sup>+</sup>5; TG171

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)05-1842-09

Inconel625 合金是一种以 Ni 为基体 Nb、Mo 为主要强化元素的 Ni-Cr-Mo-Nb 系固溶强化型镍基高温合金<sup>[1-2]</sup>。因其在 600~900 °C 的高温环境中仍拥有优异的力学性能和良好的抗氧化性能与耐蚀性, 而被广泛应用于航空航天、石油化工、核能电力等领域<sup>[3-5]</sup>。随着使用环境的日益严苛与复杂, 对 Inconel625 合金焊接构件的抗氧化性能和高温腐蚀性能要求也是越来越高。而焊接构件在高温环境下使用时, 焊缝作为接头的薄弱区域, 常是最先发生腐蚀失效的。因此, 接头焊缝的高温服役行为尤为重要, 会直接影响接头在高温环境中的使用情况<sup>[6-8]</sup>。

目前, 已有一部分国内外学者针对镍基高温合金的高温腐蚀行为做了相应研究。马元俊等人<sup>[9]</sup>研究了 GH3625 合金在 900 °C 下  $\text{SO}_2/\text{O}_2$  酸性腐蚀环境中的腐蚀行为, 实验发现 GH3625 合金在经过 120 h 的高温酸性腐蚀后, 合金表面会形成 2 层式结构的腐蚀层: 外层为疏松的 NiO、 $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  和  $(\text{NiFe})\text{Cr}_2\text{O}_4$ , 内层为致密的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  氧化层。Ramkumar 等人<sup>[7]</sup>对 Inconel625/Inconel718 进行异种金属连接, 研究了接头的高温腐蚀行为, 发现接头 Inconel625 母材在 900 °C 下 60% $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-}40\%\text{V}_2\text{O}_5$  混合熔盐中腐蚀时, 表现出更加优良的耐蚀性。Artur<sup>[10]</sup>等人将

Inconel625 合金置于 800 和 1000 °C 的大气环境中以研究 Inconel625 合金氧化行为, 研究结果表明: Inconel625 合金在经过 800 和 1000 °C 氧化后的氧化层均以主要抗氧化作用的铬氧化物为主。张洁等人<sup>[11]</sup>研究了 Inconel625 合金在亚临界/超临界水环境中的硫化腐蚀特性, 研究发现: Inconel625 合金在硫化腐蚀后, 表面形成了一层疏松的 NiS 腐蚀层, 表现出较弱的耐硫化腐蚀性。Mahmood 等人<sup>[12]</sup>对增材制造 (WAAM) 的 Inconel625 进行高温氧化实验, 结果发现: 在氧化温度达到 1100 °C 时, 合金中的  $\text{Ni}_3\text{Nb}$  相出现明显氧化现象, 导致合金抗氧化性能急剧下降。王志华等人<sup>[13]</sup>对比研究了 Inconel625 合金在两种不同熔融碳酸盐中的腐蚀行为, 结果表明 Inconel625 合金在  $(\text{Li}, \text{K})_2\text{CO}_3\text{+Y}_2\text{O}_3$  混合盐中表面形成一层以  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  和  $\text{Y}_2\text{O}_3$  等为主要产物的氧化膜, 可以有效降低 Inconel625 合金的腐蚀速度, 对 Inconel625 合金起到良好的保护作用。

由于目前针对 Inconel625 合金的高温腐蚀主要为母材的高温气氛腐蚀或高温氧化研究, 熔盐腐蚀研究相对较少, 且现在未见有接头焊缝在 75% $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-}25\%\text{NaCl}$  混合熔融盐中的高温腐蚀报道。因此, 本实验主要针对 Inconel625 合金焊接等离子焊缝及母材在

收稿日期: 2022-08-24

基金项目: 甘肃省科技重大专项 (18ZD2GJC013)

作者简介: 张忠科, 男, 1978 年生, 博士, 副教授, 兰州理工大学材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050, E-mail: zhangzke@lut.edu.cn

750 °C 下 75%Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-25%NaCl 熔盐中的热腐蚀行为进行对比研究, 对其腐蚀产物与腐蚀基体进行探讨, 为镍基高温合金接头在特定环境下的使用与研究提供一定的参考。

## 1 实验

实验使用 PM-500 型等离子焊机焊接, 对尺寸为 4 mm × 100 mm × 200 mm 的 Inconel625 薄板进行焊接, 实验用 Inconel625 合金主要化学成分如表 1 所示。

焊接时的焊接电流、焊接速度等主要焊接参数如表 2 所示。在焊接完成后对母材和焊缝分别进行 10 mm × 10 mm × 4 mm 立方试样的截取。将截取的试样进行打磨与抛光后, 依次置于丙酮和乙醇中进行超声清洁, 干燥后称重。实验使用方法为坩埚腐蚀法, 首先按 3:1 质量比称取适量的 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 NaCl 粉末, 混合配置成

75%Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-25%NaCl 混合盐。随后将称量后 5 个试样和混合盐一起置于坩埚中 (混合盐需没过试样 2~3 mm), 在干燥箱中 150 °C 下干燥 2 h。最后将干燥后装有试样的坩埚置于箱式马弗炉中, 以 10 °C/min 的升温速率随炉升温至 750 °C。

在马弗炉温度到达 750 °C 后, 每隔 12 h 进行一次取样, 共取 5 次。取出后的坩埚空冷至室温, 使用去离子水对其进行水煮去盐, 煮沸时间为 1 h。最后依次使用丙酮、乙醇和去离子水对试样进行超声清洁与干燥。使用 FA1004 型电子天平对腐蚀完成后的试样进行称重记录。利用 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪进行腐蚀物相鉴定 ( $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ )。使用 FEG-450 型扫描电子显微镜及其附件 EDS 进行试样形貌观察与元素分布分析。利用 Axio Scope A1 光学显微镜(OM)进行接头组织观察。

表 1 Inconel625 合金化学成分

Table 1 Chemical composition of Inconel625 alloy (wt%)

Cr	Ti	Nb	Fe	Mo	Al	Si	Mn	P+S	Cu	W+C	Ni
21.50	0.11	3.27	4.56	8.76	0.15	0.025	0.18	0.01	0.13	0.045	Bal.

表 2 实验焊接工艺参数

Table 2 Experimental welding parameters

Welding current/ A	Welding speed/ mm s <sup>-1</sup>	Gas flow/ L min <sup>-1</sup>	Voltage/ V
95	2	3	30.6

在腐蚀反应进行初期, 混合盐浓度最高, 材料表面未形成致密氧化膜, 无法对基体起到良好保护作用, 并且此时环境温度高于混合盐熔点 (75%Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-25%NaCl 盐熔点 630 °C), 腐蚀体系拥有较大的平衡常数<sup>[14]</sup>, 混合盐为熔融状态与材料表面充分接触, 材

## 2 结果与分析

### 2.1 腐蚀试样金相组织

图 1 母材与焊缝试样显微组织。如图 1a 所示, 母材 Inconel625 合金组织为奥氏体等轴晶, 在奥氏体中存在着以完整穿孪晶为主的大量孪晶组织。接头焊缝处金相组织为典型的铸态树枝晶组织, 如图 1b 所示。

### 2.2 腐蚀动力学曲线

图 2 为母材和焊缝金属的腐蚀失重曲线。从图 2a 中可以看出, 母材和焊缝金属在 0~12 h 腐蚀初期时, 试样未出现明显孕育期直接进入腐蚀阶段, 此时母材与焊缝金属腐蚀失重速率较高, 分别为 0.95 和 1.09 mg·cm<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>。随着腐蚀时间的延长, 母材和焊缝金属腐蚀速率趋于平缓下降明显, 在 12~60 h 时母材和焊缝金属平均腐蚀速率下降为 0.3 和 0.38 mg·cm<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>。整体腐蚀情况而言, 母材金属的耐蚀性要优于焊缝金属。但 2 种试样整体腐蚀失重曲线均遵循“两级”失重的抛物线规律, 在对 Inconel625 进行熔盐碳酸腐蚀时出现了相似的结果<sup>[13]</sup>。

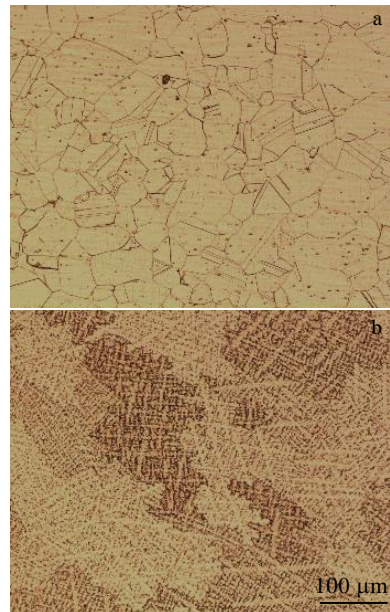


图 1 母材与焊缝试样显微组织

Fig.1 Microstructures of base metal (a) and weld specimen (b)

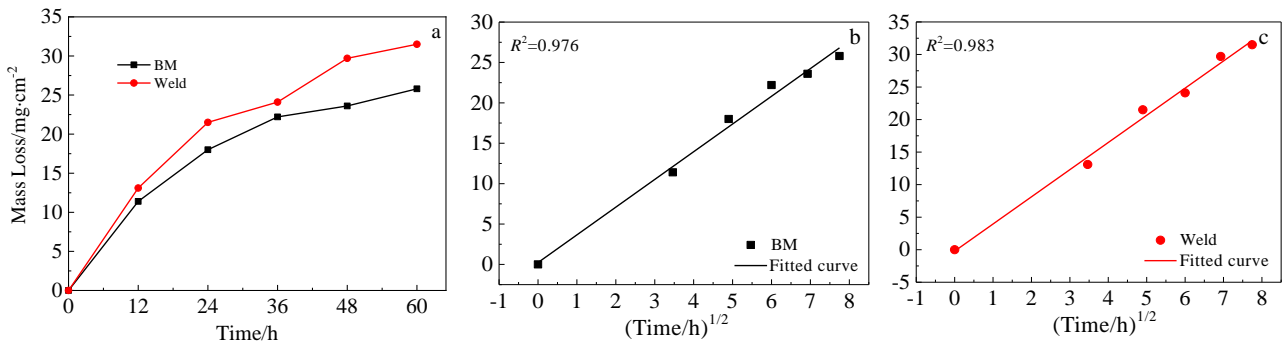


图 2 母材与焊缝金属腐蚀失重与拟合曲线

Fig.2 Corrosion mass loss curves of BM and weld (a), BM mass loss fitting curve (b), and weld mass loss fitting curve (c)

料腐蚀状态为无选择性和全面性的高温热腐蚀，所以在 0~12 h 的腐蚀初期材料失重速率最高。随着腐蚀反应的进行，熔盐逐渐消耗，浓度降低，基材表面形成致密氧化膜，熔盐对基材的腐蚀能力下降，材料的失重速率逐渐下降，所以在腐蚀最后阶段材料失重速率最低。

相关文献表明<sup>[6,15-16]</sup>，镍及镍基合金在熔盐中腐蚀失重规律遵循如下的抛物线规律：

$$(\Delta w)^2 = kt \quad (1)$$

式中， $\Delta w$  为试样单位面积损失质量 (mg·cm<sup>-2</sup>)； $k$  为腐蚀失重速率常数 (mg<sup>2</sup>·cm<sup>-4</sup>·h<sup>-1</sup>)； $t$  为腐蚀时间 (h)。对母材和焊缝金属腐蚀失重曲线进行拟合与回归分析后，可知母材和焊缝金属腐蚀失重速率常数分别为 3.43 和 4.18 mg<sup>2</sup> cm<sup>-4</sup> h<sup>-1</sup>，拟合直线如图 2b 和 2c 所示。

### 2.3 腐蚀产物分析

图 3 为母材与焊缝金属在 750 °C 下 75%Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-25%NaCl 混合熔盐中腐蚀 60 h 前后的 XRD 图谱对比。由图 3a 和 3b 中材料腐蚀前后 XRD 图谱可知：母材在腐蚀 60 h 后最强衍射峰仍为基体 Ni-Cr-Co-Mo 相 (111) 面，而焊缝金属在焊接后最强衍射峰由 Ni-Cr-Co-Mo 相(111)变为(220)，陈秀娟<sup>[17]</sup>在进行 Inconel625 粉末激光选区熔化时出现了相似情况。

母材与焊缝金属在混合熔盐中腐蚀 60 h 后 XRD 结果基本相同，其主要腐蚀产物均以 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NiO、NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和少量的 NbC 为主。氧化腐蚀产物的存在，表明母材和焊缝金属在热腐蚀过程中发生了明显的氧化反应<sup>[18]</sup>。

### 2.4 腐蚀层表面形貌分析

图 4 为母材和焊缝金属腐蚀 12 h 后表面 SEM 形貌。如图 4a 和 4c 所示，母材和焊缝金属在 750 °C 下的熔盐腐蚀环境中腐蚀 12 h 后，基材表面有一层致密黑色腐蚀层产生，但母材金属整体腐蚀层形貌与焊缝

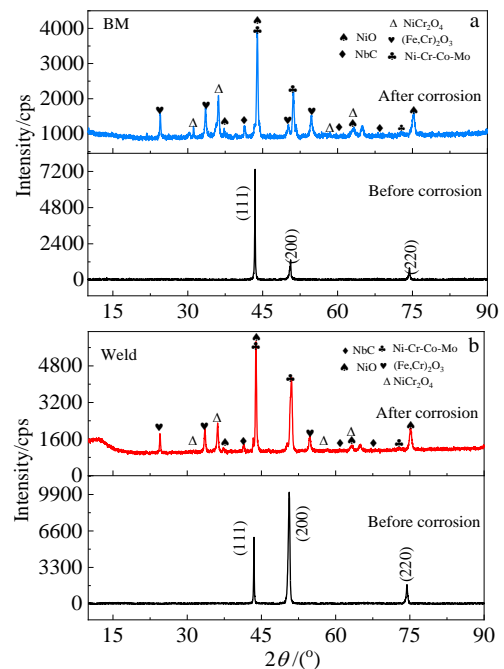


图 3 母材与焊缝金属腐蚀 60 h 前后 XRD 图谱

Fig.3 Comparison of XRD patterns of base metal (a) and weld metal (b) before and after corrosion for 60 h

金属相比而言，更加平整，起伏更小，这表明母材金属的腐蚀更加均匀，母材拥有更加优良的耐蚀性。2 种状态下 Inconel625 合金表面黑色腐蚀层均为致密的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化层，其形貌如图 4b 和 4d 所示。在母材和焊缝金属 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化层上附有尖晶状颗粒腐蚀层产物和片层状腐蚀产物，结合图 5 各腐蚀产物 EDS 能谱可知，其中尖晶状颗粒主要为 NiO 颗粒，而片层状腐蚀产物则是主要是 NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。

在对镍基高温合金 Inconel625 进行焊接、锻造或轧制等热加工工艺时，因为 Inconel625 合金中富含 Cr、

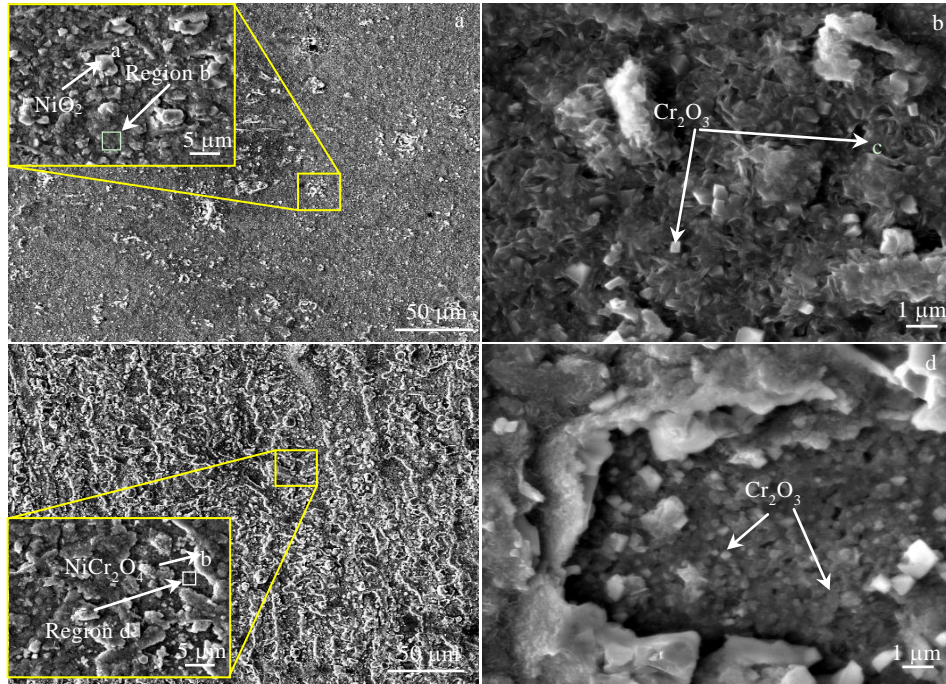


图 4 母材和焊缝金属腐蚀 12 h 后表面 SEM 形貌

Fig.4 SEM morphologies of base metal (a, b) and weld metal (c, d) after corrosion for 12 h

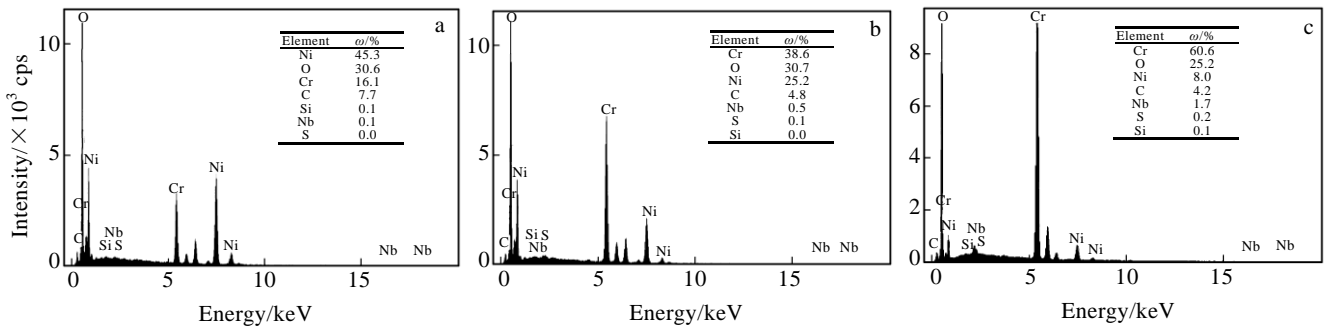


图 5 图 4 中各尖晶状颗粒、片层状腐蚀物、致密腐蚀层腐蚀产物 EDS 能谱

Fig.5 EDS spectra of spiny particles (a), lamellar corrosion (b), and dense corrosion layer (c) in Fig.4

Mo、Nb 等元素且各元素扩散速度不同，所以在其冷却过程中常会发生元素偏析，析出富 Nb 第二相<sup>[1,19-20]</sup>。而析出第二相中的 Nb、Si 等元素在合金腐蚀时，会和 O 反应生成氧化物，破坏 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化层的致密性与完整性，加速合金的腐蚀<sup>[9]</sup>。因此焊缝金属析出第二相处腐蚀层会优先被破坏，母材金属与焊缝金属相比，拥有更加致密与平整的氧化膜，表现出更加优良的耐蚀性。

图 6 为母材和焊缝金属腐蚀 60 h 后腐蚀层 SEM 形貌。如图 6a 所示，母材金属在腐蚀 60 h 后，表面致密腐蚀层与 12 h 相比变得凹凸不平。此时母材腐蚀层为 3 层式结构：表层腐蚀层为尖晶状 NiO 颗粒和片层状 NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>，部分 NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 NiO 出现溶解现象，

其形貌图如图 6b 所示；中间层腐蚀主要是呈针状交错分布的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化层，如图 6c 所示；腐蚀层最内层则是由“蜂窝”状 Ni<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 构成。母材金属在腐蚀过程中，一方面会因为各元素扩散能力不同而出现元素偏析现象，造成合金表面各点抗蚀能力不同，出现优先腐蚀区域；另一方面，腐蚀产物 NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 NiO 热稳定性较低，在长期高温熔盐环境中会出现剥落与溶解现象，在这两方面共同作用下，导致母材金属在经过 60 h 的 750 °C 高温腐蚀后表面腐蚀层变得凹凸不平。

焊缝金属腐蚀 60 h 后的腐蚀产物与母材金属相似，腐蚀层均为 3 层结构，但与母材相比焊缝金属 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化层的针状颗粒更大，氧化层相对疏松，如图 6g 所示。造成这一现象的主要原因是：焊缝处析出富

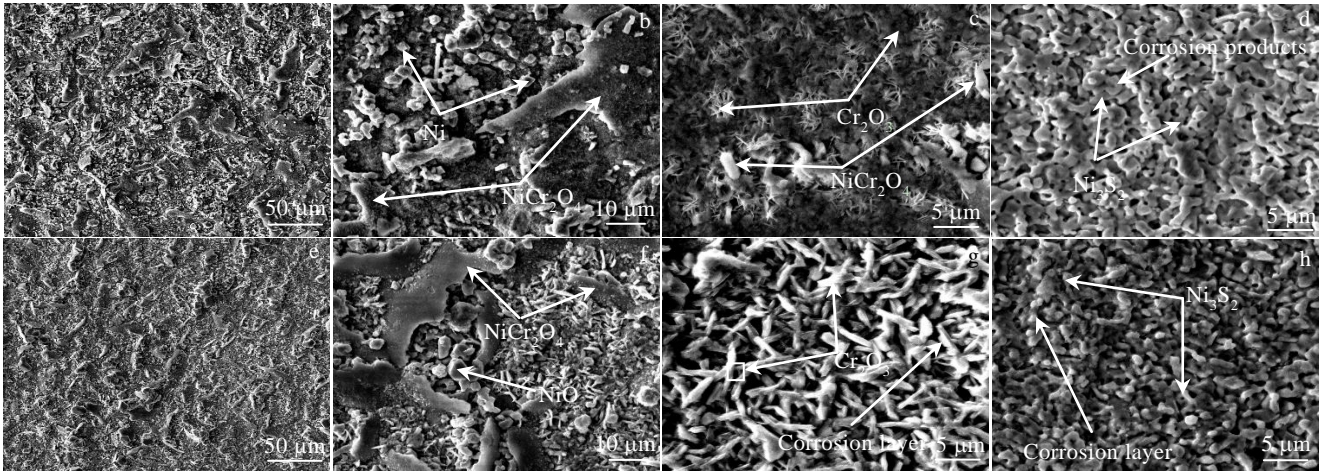


图 6 母材和焊缝金属腐蚀 60 h 后腐蚀层 SEM 形貌

Fig.6 SEM morphologies of corrosion layer for base metal (a-d) and weld metal (e-h) after corrosion for 60 h

Nb 第二相中的 Nb、Mo 等元素会阻碍基体中 Cr 向外扩散<sup>[9]</sup>, 使得腐蚀层处没有足够的 Cr 元素来形成致密 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化层。

图 7 为各腐蚀层的主要元素含量变化。从图中可以看出, 内层腐蚀层由于硫化物和氧化反应消耗了大量的 Cr 元素而成为了明显的贫 Cr 区, 基体中 Ni 元素相对浓度明显升高, Ni 会通过扩散作用向外扩散与环境中的腐蚀介质发生反应, 因此腐蚀产物中会有 NiO 和 NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 等化合物的存在。并且这些化合物会在 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化层不完整处形核长大<sup>[21]</sup>, 使得局部区域出现片层状凸起, 相互交叠覆盖于合金表面, 如图 6f 和 6b 所示。而腐蚀产物中的 Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> 则是主要由基体向外扩散的 Ni 和腐蚀环境中的 S 发生硫化反应生成的, 并且 Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> 还会与 Ni 发生硫化氧化反应生成在 750 °C 呈熔融状态的低熔点共晶产物 Ni-Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (熔点约为 645 °C)<sup>[22]</sup>, 破坏 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化层, 加速合金材料的腐蚀<sup>[23]</sup>。

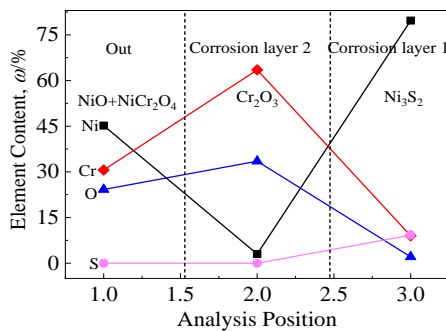


图 7 合金腐蚀 60 h 后各腐蚀产物主要元素含量

Fig.7 Contents of main elements in each corrosion product after corrosion for 60 h

### 2.5 腐蚀层截面形貌分析

母材与焊缝金属腐蚀 60 h 后截面如图 8 所示。从图中可以看出母材和焊缝金属在经过 60 h 的腐蚀后, 腐蚀层与基体分层明显, 无腐蚀裂纹等出现。母材金属在腐蚀 60 h 后腐蚀层厚度均匀, 靠近腐蚀层基体处有点状腐蚀坑出现, 这表明母材金属在经过 60 h 高温熔盐腐蚀后, 腐蚀介质已经穿过腐蚀层开始腐蚀母材基体。母材金属截面 EDS 面扫结果表明, 在经过 60 h 腐蚀后, 部分起主要抗蚀作用的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化层被破坏, 出现了 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的薄弱区, 这是后期母材的腐蚀的原因之一。并且在母材基体和 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化层间有一块明显的贫铬区, 在这块贫铬区上有明显的 S 元素富集, 这表明在 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化层与基体间还有一层 Ni<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 的存在, 这与图 7 中的结果相符。而焊缝金属经过 60 h 高温熔盐腐蚀后, 腐蚀结果与母材金属基本相同。但与母材相比焊缝金属腐蚀层薄厚不一, 在部分基体处有腐蚀坑出现, 进一步说明焊缝金属在腐蚀时存在不均匀性。

图 9 为沿图 8 中母材金属和焊缝金属的截面的 EDS 线扫描。从图中可知 EDS 线扫结果与面扫结果基本一致。在 EDS 线扫结果中可以发现, 基体中有 S 元素的存在, 腐蚀层最内层是 Ni<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, 外层为 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化层, 在腐蚀层中有少量的 Ni 分布, 基体中的 Ni 基本未发生变化。

基体中的 S 元素主要从 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化层薄弱处扩散至基体内部, 除此之外 S 还可以通过如图 6d 和 6h 中内层腐蚀层 Ni<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 上的孔洞进入合金基体。扩散至基体中的 S 会和 Cr 发生内硫化反应生成 CrS, 而 CrS 又会和环境中的 O<sub>2</sub> 发生氧化反应生成 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 S<sub>2</sub>, 增加 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化层厚度的同时, 生成的 S<sub>2</sub> 又继续向基体中扩散, 此时就出现了“内硫化-内氧化”循环<sup>[9,22]</sup>。

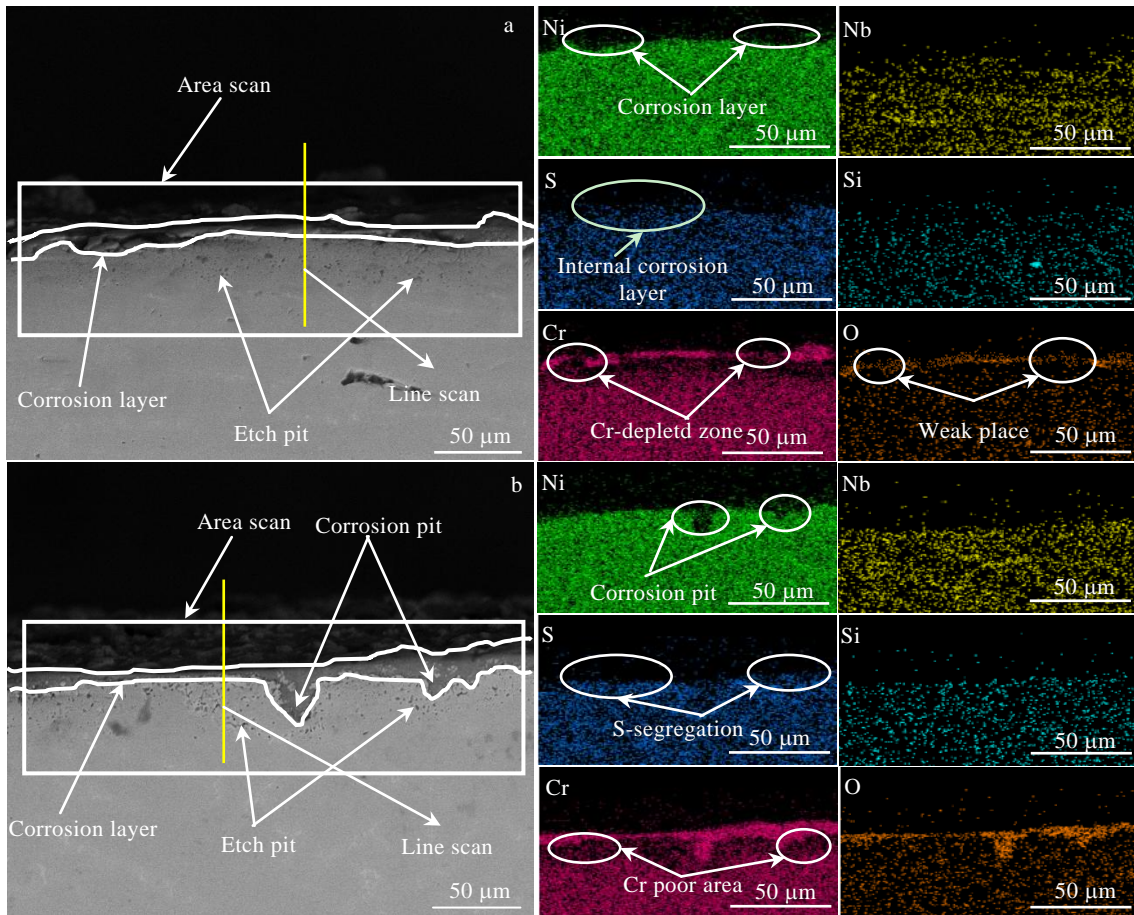


图 8 母材与焊缝腐蚀 60 h 后截面 SEM 像与其对应 EDS 面扫描

Fig.8 SEM images and corresponding EDS mappings of cross-section of the base metal (a) and the weld metal (b) after corrosion for 60 h

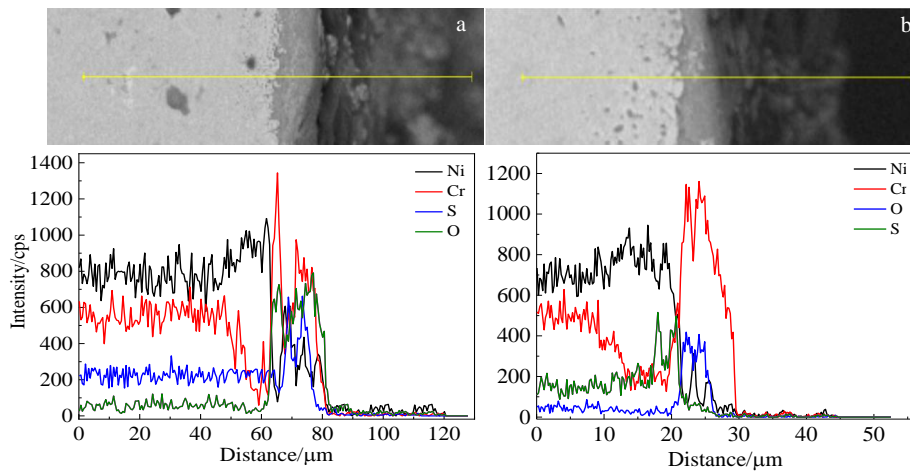


图 9 沿母材和焊缝腐蚀 60 h 后截面的 EDS 线扫描

Fig.9 EDS line scanning along the cross-section of the base metal (a) and the weld metal (b) after corrosion for 60 h

### 2.6 腐蚀机制探讨

金属材料腐蚀过程的本质就是元素扩散和腐蚀介质与合金反应的过程, 主要包含两方面: 一是环境中

的腐蚀元素通过扩散进入合金基体, 对合金基体进行腐蚀, 破坏合金的内部结构; 二是合金内部元素向外扩散与腐蚀元素形成化合物, 破坏合金表面氧化层,

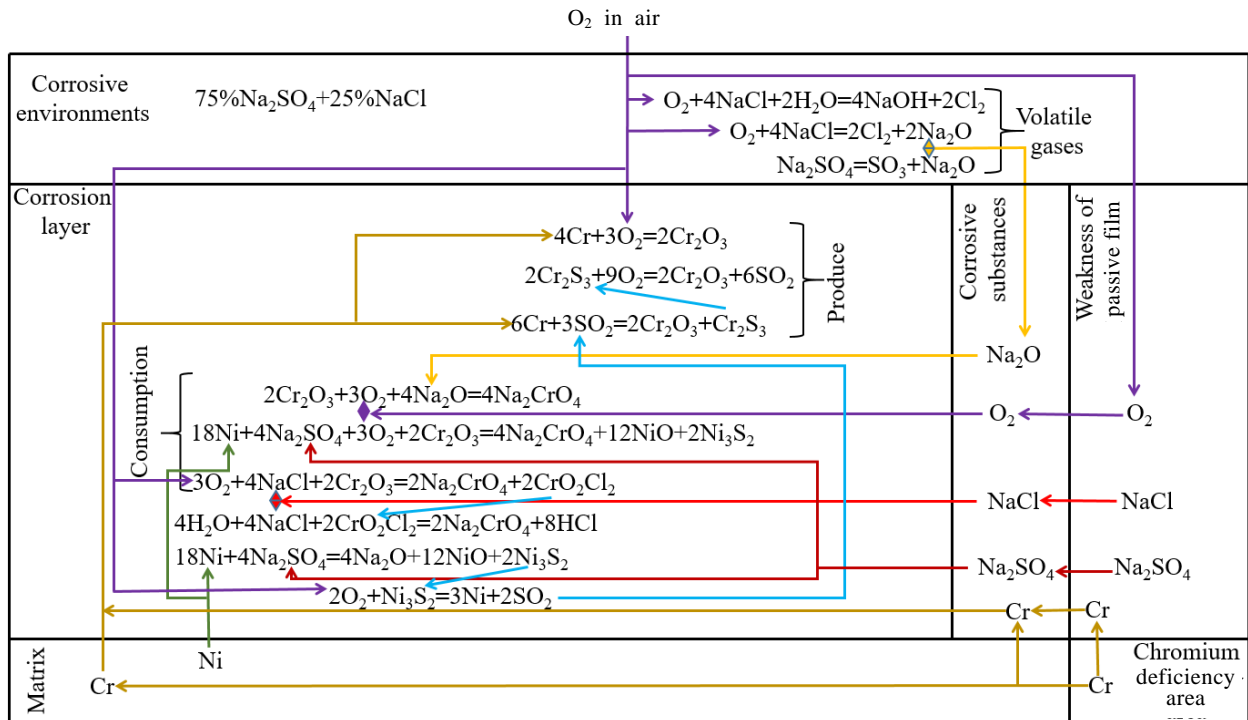


图 10 Inconel625 合金在混合熔盐中腐蚀反应图

Fig.10 Corrosion reaction diagram of Inconel625 alloy in mixed molten salt

加速合金腐蚀。Inconel625 合金在 750 °C 下 75%Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-25%NaCl 混合熔盐中整个腐蚀原理图如图 10 所示。

在 Inconel625 进行 750 °C 下 75%Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-25%NaCl 混合熔盐中腐蚀时,因为 Inconel625 合金含 Cr 量较高(高于 20%),所以 Inconel625 合金腐蚀时,合金中的 Cr 会首先与环境中的 O<sub>2</sub> 发生反应,在合金表面生成致密 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化层,以抵抗环境中腐蚀元素 Cl 与 S 对合金基体的腐蚀作用。除此之外,合金中 Cr 元素还可以与 S 反应以硫化物的形式来固定 S 元素<sup>[24-26]</sup>,防止 S 扩散进入合金基体中,减少 Ni<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 与 Ni-Ni<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 的生成,减缓腐蚀元素 S 对合金的腐蚀作用。在基体中 Cr 向外扩散,于基体表面形成 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化层的同时,会使基体中 Ni 的相对含量增加, Ni 会向氧化层中扩散,此时 Ni 除了会与环境中的 O 发生氧化反应生成 NiO 外,还会发生如下反应<sup>[6,27-28]</sup>:



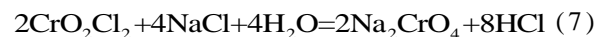
反应生成的低熔点共晶产物 Ni-Ni<sub>x</sub>S<sub>y</sub>,不但会使合金发生硫化氧化反应,消耗基体中的 Ni,还会破坏 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化层的完整性与致密性,加速合金腐蚀。

腐蚀环境中的腐蚀介质 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 在合金的腐蚀过

程中会和 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化层发生氧化反应生成 Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 和 Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>,破坏 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化层的致密性。而 NaCl 则会和合金发生如下反应<sup>[25,28-29]</sup>,以破坏 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化层,加速合金的腐蚀:



式(7)反应生成的 CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 无法在高温环境中稳定存在,会以气态形式挥发或者和 NaCl 继续发生反应以络酸盐形式存在:



### 3 结 论

1) Inconel625 合金母材组织为奥氏体等轴晶,焊缝处组织为树枝晶。母材与焊缝金属的失重曲线均遵循抛物线规律,其腐蚀失重速率常数分别为 3.43 和 4.18 mg<sup>2</sup> cm<sup>-4</sup> h<sup>-1</sup>。

2) 母材与和焊缝金属在 750 °C 下 75%Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-25%NaCl 混合熔盐中腐蚀 60 h 后主要腐蚀产物基本相同均为 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NiO、NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和少量的 NbC。

3) 焊缝金属因为富 Nb 第二相的析出,导致其与母材相比耐蚀性较差,腐蚀表现出“不均匀性”。母材与焊缝金属腐蚀 60 h 后腐蚀层结构相同均为 3 层结构:外层为 NiO 颗粒和片层状 NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>;中间层为致密 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化层;内层为“蜂窝”状 Ni<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 硫化层。

4) Inconel625 合金在 750 °C 下 75%Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-25% NaCl 混合熔盐中发生的主要腐蚀反应为“硫化-氧化”腐蚀反应。

#### 参考文献 References

- [1] Gao Yubi(高钰璧), Ding Yutian(丁雨田), Meng Bin(孟斌) *et al. Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2020, 48(5): 13
- [2] Liu Xueying(刘雪莹), Chen Lijia(陈立佳), Zhou Ge(周舸) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(4): 1263
- [3] Zhang Yu(张宇), Jiang Yun(姜云), Hu Xiaolan(胡晓安). *Transactions of the China Welding Institution*(焊接学报)[J], 2020, 41(5): 78
- [4] Li C, White R, Fang X Y *et al. Materials Science and Engineering A* [J], 2017, 705: 20
- [5] Chu Qingkun(褚清坤), Yu Chunfeng(余春风), Deng Chaoyang(邓朝阳) *et al. China Surface Engineering*(中国表面工程)[J], 2021, 34(1): 76
- [6] Wang Xijing(王希靖), Wang Boshi(王博士), Zhang Dong(张东) *et al. Transactions of Materials and Heat Treatment* (材料热处理学报)[J], 2018, 39(1): 51
- [7] Ramkumar K D, Abraham W S, Viyash V *et al. Journal of Manufacturing Processes*[J], 2017, 25: 306
- [8] Mortezaie A, Shamanian M. *Res Mechanica*[J], 2014, 116(1): 37
- [9] Ma Yuanjun(马元俊), Ding Yutian(丁雨田), Liu Jianjun(刘建军) *et al. Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2020, 44(3): 256
- [10] Artur M, Rafaela B, Laurence L R *et al. Materials Characterization*[J], 2020, 161(3): 110 160
- [11] Zhang Jie(张洁), Qu Jiyu(曲积钰), Lu Jinling(卢金玲) *et al. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*(中国腐蚀与防护学报)[J], 2021, 41(6): 892
- [12] Mahmood S, Samira K, Mahdi S A *et al. Corrosion Science* [J], 2022, 197(4): 110 087
- [13] Wang Zhihua(王志华), Zhu Ming(朱明), Wang Mingjing(王明静) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(3): 677
- [14] Zhu Hongmei(朱红梅), Li Bachun(李柏春), Zhu Jinyun(朱锦云) *et al. Materials Reports*(材料导报)[J], 2019, 33(11): 1813
- [15] Ding Xianfei(丁贤飞), Chen Xueda(陈学达), Li Qing(李青) *et al. Chinese Journal of Engineering*(工程科学学报)[J], 2015, 37(5): 608
- [16] Lei Z, Zhang M C, Dong J X. *Mater Design*[J], 2011, 32(4): 1981
- [17] Chen Xiujuan(陈秀娟), Zhao Guorui(赵国瑞), Dong Dongdong(董东东) *et al. Chinese Journal of Lasers*(中国激光)[J], 2019, 46(12): 70
- [18] Wang Xijing(王希靖), Wang Boshi(王博士), Yang Chao(杨超) *et al. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection* (中国腐蚀与防护学报)[J], 2018, 38(5): 495
- [19] Hu Xianjun(胡显军), Sun Dandan(孙丹丹), Zhang Ke(张珂) *et al. Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2019, 40(9): 64
- [20] Wang Haoyu(王浩宇), Dong Jianxin(董建新), Zhang Maicang(张麦仓) *et al. Chinese Journal of Engineering*(工程科学学报)[J], 2015, 37(11): 1469
- [21] Nie Zhiyun(聂志云), Liu Jihua(刘继华), Zhang Youwei(张有为) *et al. Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2016, 45(14): 81
- [22] Ding Yutian(丁雨田), Wang Jingjie(王靖劫), Ma Yuanjun(马元俊) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(4): 1118
- [23] Zheng X G, Young D J. *Oxidation of Metals*[J], 1994, 42(3-4): 163
- [24] Su Yixiang(苏义祥), Liu Jiefang(刘解放), Zhang Zhijian(张志坚) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(8): 2446
- [25] Li Yanming(李艳明), Liu Huan(刘欢), Qiao Zhi *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2020, 30(9): 2105
- [26] Li L, Lu J, Liu X Z *et al. Corrosion Science*[J], 2021, 187(7): 109 479
- [27] Li Ping(李萍), Pang Shengjiao(庞胜娇), Zhao Jie(赵杰) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2015, 25(2): 367
- [28] Li P, Li T J, Zhao J *et al. Journal of Iron and Steel Research, International*[J], 2018, 25(11): 1149
- [29] Huang Shuo(黄烁), Wang Lei(王磊), Huang Yan(黄炎) *et al. Journal of Iron and Steel Research*(钢铁研究学报)[J], 2011(S2): 385



## Hot Corrosion Behavior of Inconel625 Alloy and Welds in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl Molten Salt

Zhang Zhongke<sup>1,2</sup>, Xiong Jianqiang<sup>1</sup>, Chu Shusheng<sup>1</sup>, Li Xuanbai<sup>1</sup>, Jiang Changming<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

(2. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

**Abstract:** Inconel625 base metal and weld metal were subjected to 75%Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-25%NaCl mixed molten salt for hot corrosion experiments at 750 °C. The phase, surface morphology, corrosion mass loss rate and corrosion mechanism of corrosion products were studied. The results show that the microstructure of Inconel625 joints is austenitic equiaxial crystal at the base material and dendrite at the weld. The mass loss curves of both base metal and weld metal follow parabolic laws with mass loss rate constants of 3.43 and 4.18 mg<sup>2</sup> cm<sup>-4</sup> h<sup>-1</sup>, respectively. The weld metal is less resistant to corrosion compared to the base material due to the precipitation of Nb-rich second phase, and there is corrosion “inhomogeneity”. Inconel625 in both states has the same corrosion layer structure i.e. the outer layer of NiO particles and lamellar NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, the middle layer of dense Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxide layer, and the inner layer of “honeycomb” Ni<sub>2</sub>S<sub>3</sub> sulfide layer with three-layer. The main corrosion mechanism of Inconel625 alloy in 75%Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-25%NaCl mixed salt at 750 °C is “sulfidation-oxidation” corrosion.

**Key words:** Inconel625 alloy; plasma arc welding; mixed molten salts; corrosion mechanism; sulfidation-oxidation

---

Corresponding author: Zhang Zhongke, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, E-mail: zhangzke@lut.edu.cn