氯离子浓度对微损 T91 钢腐蚀性能的影响

胡明磊[1],陈 乐[2],胡 斌[1],罗 强[2],文 杰[1],魏光强[2]

(1. 中核核电运行管理有限公司,浙江 海盐 314300;
2. 中国核动力研究设计院核反应堆技术全国重点实验室,四川 成都 610213)

摘 要:文章研究了不同氯离子(Cl^-)浓度对经压入法处理的 T91 钢在中性盐雾环境中腐蚀行为的影响。采用 10% 和 15% 两种浓度的 NaCl 溶液,在标准中性盐雾试验条件下对压入试样进行了 48 ~ 288 h 的腐蚀试验。通过分析腐蚀失重、腐蚀形貌及腐蚀产物,发现 15% NaCl 环境下的试样腐蚀失重高于 10% NaCl 环境,且两者差距随腐蚀时间延长而增大,在 288 h 时达到最大值 0.008 5 g。这证明高 Cl^- 浓度环境对 T91 钢的腐蚀作用更强,且随时间累积效应明显。扫描电子显微镜观察结果显示,压痕处更易腐蚀,且 Cl^- 浓度越大腐蚀越严重,表明压入形成的应力集中(位错、微裂纹等)显著降低了该区域的耐蚀性,使其成为优先发生腐蚀的敏感区域。

关键词:T91 钢;压入法;盐雾试验;腐蚀失重
中图分类号:TG178 **文献标识码**:B **文章编号**:1009 - 5438(2026)01 - 0055 - 05

Effects of Chloride Ion Concentration on Corrosion Properties of T91 Steel with Minor Damages

Hu Minglei[1], *Chen Le*[2], *Hu Bin*[1], *Luo Qiang*[2], *Wen Jie*[1], *Wei Guangqiang*[2]

(1. *China National Nuclear Power Operation Management Co., Ltd.*, *Haiyan County* 314300, *Zhejiang*, *China*;
2. *National Key Laboratory of Nuclear Reactor Technology of Nuclear Power Institute of China*, *Chengdu* 610213, *Sichuan*, *China*)

Abstract: In this paper, the effects of different chloride ion (Cl^-) concentrations on corrosion behavior of T91 steel treated by indentation method in the neutral salt spray environment are studied. The corrosion test of 48 ~ 288 h for indentation specimens is carried out with NaCl solutions of concentrations of 10% and 15% under the standard neutral salt spray test conditions. It is found that the corrosion weight loss in the environment of 15% NaCl is higher than that in the environment of 10% NaCl through analyzing the corrosion weight loss, corrosion morphology and corrosion products as well as the difference between them is increased with the extension of corrosion time, which reaches the maximum value (0.008 5 g) at 288 h. This proves that the corrosion effects of environment with high Cl^- concentration on T91 steel are stronger and they are obvious with time accumulation. The observation results of scanning electron microscope showed that the indentation was more easy - corrosive and the more the Cl^- concentration, the more serious the corrosion was, which indicates that the corrosion resistance in this area is significantly reduced by stress concentrations (dislocations, microcracks etc.) introduced by indentation so that it becomes the sensitive area where corrosion occurs preferentially.

Key words: T91 steel; indentation method; salt spray test; corrosion weight loss

收稿日期:2025 - 09 - 22
基金项目:国家自然科学基金(12202426, U21B2058)。
作者简介:胡明磊(1982 -),男,浙江省海盐县人,硕士,研究员级高级工程师,现从事核电材料技术研究工作。

核电站通常建造于沿海地区,长时间暴露于海洋大气环境中,材料需具有优异的耐腐蚀性能。与此同时,需要定期检测服役材料的力学性能变化,一般使用压入法在线检测材料性能,即采用压头在材料表面施加固定的载荷形成压痕,测量压痕的尺寸,获知或推测出受检材料的力学性能变化。由于压痕尺寸较小,可以将压入法视为一种无损或微损检测。压入法检测在材料表面产生的压痕是一种形变缺陷,但是对在海洋大气腐蚀环境中材料表面耐蚀性能的影响尚不明确。

T91钢因其具有优异的高温强度和抗氧化性,常应用于核电机组的关键部件。在T91钢实际服役环境中,特别是在沿海或可能接触盐水的场合,氯离子(Cl^-)诱导的腐蚀(如点蚀、应力腐蚀开裂)是其潜在失效模式之一[1-4]。盐雾试验是评估材料耐Cl^-腐蚀性能的常用手段。国内外目前的研究多聚焦在T91钢在高温服役期间的腐蚀行为,而对其在普通大气环境以及含Cl^-的大气环境中的腐蚀行为尚未充分研究。T91钢在正式服役之前,往往需要存放在自然环境中,而存放期间会受到大气环境的侵蚀[5-7]。张清廉等[8]报道了四川自贡某公司采购的T91无缝钢管经抛丸处理并存放1年多后,其内外表面均发生了局部腐蚀。其研究结合自然环境和材料自身的特点,从宏观和微观等方面分析了T91钢管发生局部腐蚀的原因并提出了改进建议。此外,由于电厂以及核电站选址多位于沿海区域,材料受含Cl^-的海洋大气侵蚀也尤为严重。冯超等[5]研究了T91钢在5.0% NaCl中性盐雾中的腐蚀行为,发现T91钢在盐雾腐蚀过程中的前75 h腐蚀速率较低,表面腐蚀产物生长缓慢,75 h后腐蚀速率急剧增大,表面的腐蚀产物主要为Fe和Cr的氧化物。

本研究针对30 kg载荷压入后的T91钢,系统考察了不同浓度NaCl中性溶液在标准中性盐雾试验条件下对其腐蚀性能的影响规律。通过腐蚀失重分析、腐蚀形貌观察(SEM)以及腐蚀产物分析(XRD, EDS)等方法,定性和定量地评价了NaCl浓度对微损T91钢腐蚀速率、腐蚀类型以及腐蚀产物特性的影响,为电厂关键设备在海洋大气环境中的选材与防护提供参考。

1 试验材料与方法

试验材料T91钢的化学成分如表1所示。将T91钢线切割为10 mm×10 mm×3 mm的矩形块状样品,在样品一角钻出Φ2 mm的圆孔用于在盐雾试验箱内悬挂样品。使用水磨砂纸逐级打磨样品表面,随后使用2.5 μm粒度的金刚石抛光膏进行机械抛光,直至样品表面无划痕。

T91钢采用腐蚀液(5 g氯化铁、50 ml盐酸和100 ml去离子水混合)腐蚀10 s后,在显微镜下观察金相组织,可以看出T91钢由典型的回火马氏体组织构成,如图1所示。

表1 T91钢的化学成分(质量分数) %

Cr	Mo	V	Nb	N	C	Si	Mn	Fe
8.00~9.50	0.85~1.05	0.18~0.25	0.06~0.10	0.03~0.07	0.08~0.12	0.20~0.50	0.30~0.60	余量

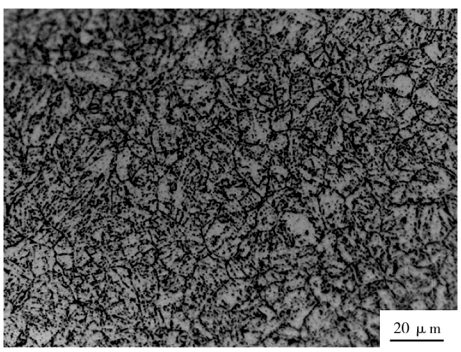


图1 T91钢的金相组织

所有样品打磨去边后,先用水磨砂纸逐级打磨样品的表面,再用去离子水和无水乙醇清洗,吹干备用。压入法试验根据GB/T 39635—2020《金属材料仪器化压入法测定压痕拉伸性能和残余应力》,选择维氏棱锥压头,压入载荷为30 kg。

对压入后的试验样品依次使用去离子水和无水乙醇进行超声波清洗,吹干后使用电子称进行称重。NaCl盐雾试验在LRHS-270-RY盐雾试验箱中进行,试验参数根据GB/T 10125—2021《人造气氛腐蚀试验 盐雾试验》进行设定,配制10%和15%两组浓度的NaCl溶液,溶液温度为35±2 ℃,试验时间

分别为 48 h、96 h、144 h、216 h、288 h。每组试验 18 个样品，其中每个试验时间取 3 个平行样品（共 15 个），进行宏观表面形貌观察和腐蚀质量损失分析。另外 3 个样品腐蚀 288 h，然后进行微观表面形貌观察和物相分析。

盐雾试验结束后，使用去离子水对样品表面进行超声波清洗，去除表面吸附的 NaCl 溶液，清洗吹干后观察其宏观表面形貌，并在金相显微镜下观察压入痕迹周围腐蚀情况，然后使用除锈剂去除表面腐蚀产物。采用电子秤对盐雾试验后的样品进行称重，计算腐蚀速率。另外 2 个经 288 h 腐蚀后的样品不作除锈处理，使用去离子水超声波清洗吹干表面后，采用 X 射线衍射仪（XRD）分析腐蚀产物的物相组成，采用扫描电子显微镜（SEM）对表面产生的腐蚀产物进行观察，并采用能谱仪（EDS）对腐蚀产物化学成分进行分析。

2　结果与讨论

2.1　腐蚀失重分析

图 2 显示了 T91 钢在不同浓度 NaCl 中性盐雾中腐蚀不同时间后的腐蚀质量损失情况，其在 15% 浓度 NaCl 盐雾中的腐蚀质量损失明显大于在 10% 浓度 NaCl 盐雾中的腐蚀质量损失，而且随着腐蚀时间的延长，两者之间的差值也逐渐增大，两者在腐蚀 288 h 后的差值达到本试验条件下的最大值 0.008 5 g。盐雾试验初期，在不同浓度 NaCl 盐雾下的样品腐蚀速率几乎一致；当腐蚀时间延长到 96 h 以后，15% NaCl 盐雾下样品的腐蚀速率明显大于 10% NaCl 盐雾下的样品，这表明浓度高的盐雾环境下 T91 钢的腐蚀程度会更严重，并且随着腐蚀时间的增加，腐蚀程度的差距会进一步被拉大。

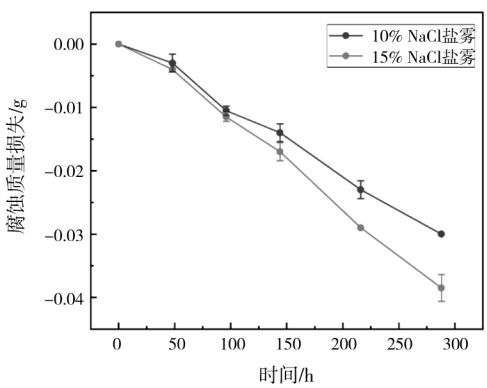


图 2　不同浓度 NaCl 中性盐雾中腐蚀质量损失

2.2　腐蚀产物分析

图 3 是 T91 钢在不同浓度 NaCl 中性盐雾中腐蚀 288 h 后腐蚀产物的 XRD 图谱。在两个浓度下腐蚀 288 h 后，样品表面产生的腐蚀产物均为 Fe_3O_4。通过对比特征峰强度发现，10% 浓度下样品的马氏体特征峰明显强于 15% 浓度下样品，腐蚀产物的特征峰则是 15% 浓度下样品更加明显，由此可以判断 15% NaCl 盐雾下样品的腐蚀程度大于 10% NaCl 盐雾下的样品，这与腐蚀失重分析得到的结果一致。

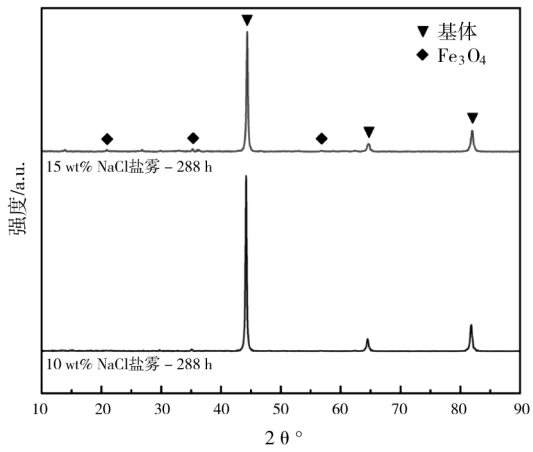


图 3　不同浓度 NaCl 中性盐雾中腐蚀 288 h 后的 XRD 图谱

2.3　腐蚀形貌

图 4 和图 5 分别为 T91 钢在不同浓度 NaCl 中性盐雾中腐蚀不同时间后的宏观形貌和显微形貌。从腐蚀后宏观形貌图中可以看出，在不同浓度 NaCl 盐雾中腐蚀后，样品表面均出现了大量的黑褐色腐蚀产物以及红褐色铁锈，并且随着腐蚀时间的增加，表面出现的腐蚀产物也逐渐增多。腐蚀时间较长时，压痕形貌几乎完全被腐蚀产物所覆盖，而腐蚀时间较短时，大部分样品压痕形貌仍清晰可见。微观形貌图显示腐蚀产物与压入痕迹没有明显关系，腐蚀产物的微观形貌呈黑色。

图 6、图 7 分别为 T91 钢在 10%、15% NaCl 盐雾中腐蚀 288 h 后的表面 SEM 形貌图。从图 6（a）、（c）中可以看出，10% NaCl 盐雾腐蚀 288 h 后表面压痕周围产生的腐蚀产物明显多于其他区域，说明由于应力的作用，压痕周围较其他区域更容易发生腐蚀，腐蚀产物主要以白色点状和块状氧化物的形

式存在。图 6(c)、(d) EDS 结果显示,腐蚀产物主要元素有 O、Fe、Cr 以及少量的 Cl 和 Na,结合前述 XRD 图谱可知,这些腐蚀产物主要是 Fe_3O_4,但由于还存在部分 Cr 元素,推测其中可能还含有一定量的 Cr_2O_3。图 7(a)、(b)反映出在 15% NaCl 盐雾中腐蚀 288 h 后氧化物更多,且主要位于压痕周围附近,从图 7(c)C 点的 EDS 分析结果中可以看出,氧化皮状腐蚀产物主要元素仍是以 O、Fe、Cr 三种元素为主,对比无氧化皮区域 D 点元素含量可以看出,氧化皮区域含有少量 Cl 和 Na 元素,表明此处更容易吸附 Na^+ 和 Cl^-,从而加剧局部腐蚀。

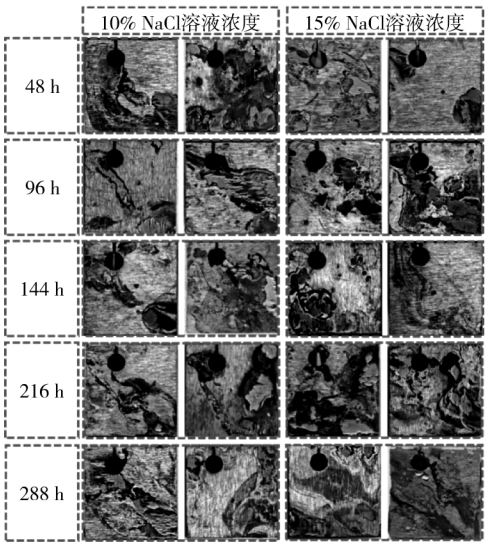


图 4 不同浓度 NaCl 中性盐雾中腐蚀后的宏观形貌

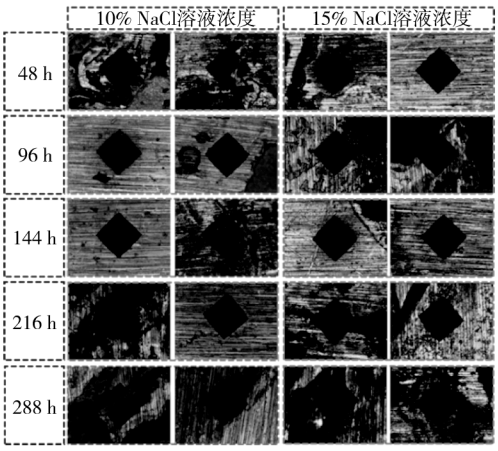


图 5 不同浓度 NaCl 中性盐雾中腐蚀后压痕处的微观形貌

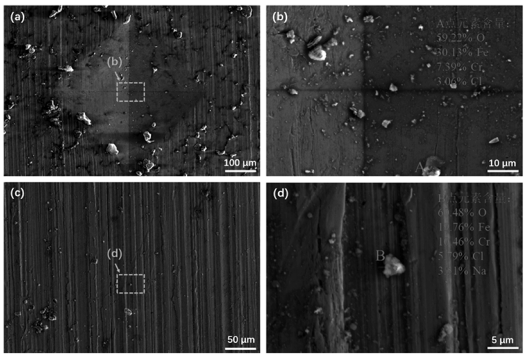


图 6 10% NaCl 盐雾中腐蚀 288 h 后表面 SEM 形貌图

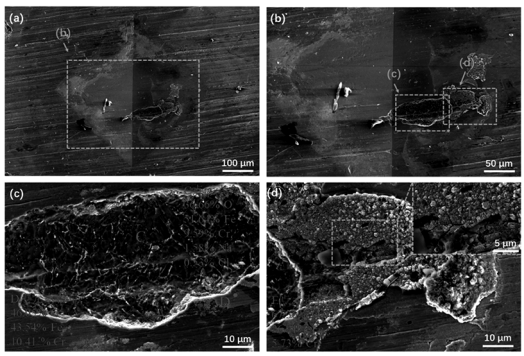


图 7 15% NaCl 盐雾中腐蚀 288 h 后压痕处 SEM 形貌图

2.4 机理分析

在 T91 钢的盐雾腐蚀过程中,Cl^- 是影响腐蚀性能的关键因素。Cl^- 具有较强的极化能力,不仅能够破坏 T91 钢表面的氧化膜,促使金属表面的钝态转变为活化态,进而加速腐蚀反应的进行,同时 Cl^- 还会与金属离子形成可溶性的络合物,促进金属的溶解。随着 NaCl 溶液浓度的升高,T91 钢的腐蚀程度增大,在 15% NaCl 盐雾环境下 T91 钢的腐蚀速率明显大于 10% NaCl 环境。这是因为高浓度的 Cl^- 更能有效地破坏氧化膜,增加金属表面的活性点,促进腐蚀反应的进行。随着腐蚀时间的延长,质量损失逐渐增加,腐蚀程度不断加深。在盐雾试验初期,不同 NaCl 浓度下 T91 钢的腐蚀速率几乎一致;但当腐蚀时间延长到 96 h 以后,高 NaCl 浓度下样品的腐蚀速率明显增大,表明随着时间的推移,Cl^- 离子对氧化膜的破坏作用以及与金属离子的络合反应不断累积,导致腐蚀速率加快。

材料表层在维氏压头施加载荷作用后产生高应变区,形成大量位错缠结、滑移带甚至微裂纹。在盐

雾腐蚀过程中,压痕周围的应力集中区域更容易发生腐蚀[9],这是由于应力会加速金属的微观结构变化,促进阳极溶解反应,并且压应力可能导致材料局部的晶格畸变,增加金属原子的活性,从而使压痕周围区域更易受到腐蚀攻击[10-12]。

3　结论

(1)在盐雾环境中,NaCl 浓度升高(从 10% 增至 15%)显著加剧了 T91 钢的腐蚀速率。15% NaCl 环境下的腐蚀失重远大于 10% NaCl 环境,且随着腐蚀时间延长(超过 96 h 后),两者腐蚀速率的差距进一步拉大,在 288 h 时失重差值达到最大 0.008 5 g。

(2)压入法产生的压痕(高应变区)是腐蚀的敏感区域。无论哪种 NaCl 浓度下,压痕周围的腐蚀产物都明显多于其他区域,且腐蚀产物更易堆积或形成氧化皮,表明压痕引入的应力集中(位错、微裂纹等)显著降低了该区域的耐蚀性,使其优先发生腐蚀。

参　考　文　献

[1] 雷思洁. TP347H、T91 锅炉钢在超临界蒸汽中氧化与调控[D]. 西安:西安理工大学,2023.

[2] 石全强,刘坚,严伟,等. SIMP 钢和 T91 钢在 800 ℃的高温氧化行为[J]. 材料研究学报,2016,30(2):81-86.

[3] 冯超,彭碧草,谢亿,等. 0.1% $NaHSO_3$ 盐雾条件下 T91 钢的腐蚀行为[J]. 中国腐蚀与防护学报,2017,37(6):583-589.

[4] Ning F, Wang X, Yang Y, et al. Uniform corrosion behavior of FeCrAl alloys in borated and lithiated high temperature water[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 70(11):136-144.

[5] 冯超,彭碧草,谢亿,等. T91 钢在 5.0% NaCl 中性盐雾中的腐蚀行为[J]. 腐蚀与防护,2018,39(6):431-436.

[6] 潘成成,马超,夏大海. EBSD 技术研究金属材料晶体取向对大气腐蚀萌生的影响机理[J]. 中国腐蚀与防护学报,2019,39(6):495-503.

[7] 夏大海,马超,宋诗哲. Cl^- 污染大气环境下 T91 钢孔蚀萌生的电化学噪声检测[J]. 化工学报,2019,70(7):2668-2674.

[8] 张清廉,王起江,刘彩玲. 抛光态 T91 无缝管腐蚀原因分析[J]. 宝钢技术,2014(4):61-65.

[9] ZHENG Y F, FARGAS G, LAVIGNE O, et al. Indentation and scratch testing of a WC-6%wtCo cemented carbide: Corrosion effects on load-bearing capability and induced damage[J]. Ceramics International, 2020,46:17591-17598.

[10] TAKAKUWA O, SOYAMA H. Effect of residual stress on the corrosion behavior of austenitic stainless steel[J]. Advances in Chemical Engineering and Science, 2024,5:62-71.

[11] 来维亚,徐欣,白真权,等. 残余拉应力对 304 不锈钢电化学腐蚀行为的影响[J]. 机械工程材料,2016,40(2):84-88.

[12] 高吉慧,唐德文. 应力状态下核级奥氏体不锈钢表面加工对腐蚀的影响[J]. 机电工程技术,2022,51(2):70-73.