

氯离子对 9Cr 马氏体钢静态腐蚀和 应力腐蚀行为的影响

张振^{1,2}, 胡正飞³, Preet M. Singh⁴

(1.南京工程学院, 南京 211167; 2.江苏省先进结构材料与应用技术重点实验室, 南京 211167;
3.同济大学, 上海 201804; 4.Georgia Institute of Technology, Atlanta 30332, America)

摘要: **目的** 研究 9Cr 马氏体钢在非服役条件下的腐蚀行为。**方法** 运用传统电化学测试和微区扫描振动电极 (SVET) 技术研究材料的静态腐蚀行为, 采用慢应变速率动态拉伸腐蚀试验与传统电化学测试技术相结合的方法研究材料的应力腐蚀行为。**结果** 获得常温下氯离子对马氏体钢静态腐蚀行为的影响规律, 以及慢拉伸过程中材料表面钝化膜生成和破裂过程。**结论** 马氏体钢在氯化钠溶液中的腐蚀为阳极溶解型, 且随着氯离子浓度的上升, 局部腐蚀电流密度增大。常温下材料在含氯离子环境中发生弹性变形时, 表面生成的钝化膜使材料的抗腐蚀性能提高。当材料进入塑性变形阶段后, 由于金属表面缺陷的增多、颈缩区体积的收缩, 以及钝化膜与基体金属塑性变形能力的差异, 钝化膜逐渐溶解并发生破裂。

关键词: 马氏体钢; 氯离子; 静态腐蚀; 微区电化学; 应力腐蚀; 力化耦合

中图分类号: TG172.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)12-0296-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.12.036

Effects of Chloride Ions on Static and Stress Corrosion Behaviors of 9Cr Martensitic Steel

ZHANG Zhen^{1,2}, HU Zheng-fei³, Preet M. Singh⁴

(1.Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167, China; 2.Jiangsu Key Laboratory of Advanced Structural Materials
and Application Technology, Nanjing 211167, China; 3.Tongji University, Shanghai 201804, China;
4.Georgia Institute of Technology, Atlanta 30332, America)

ABSTRACT: The paper aims to study the corrosion behaviors of 9Cr martensitic steel under non-service conditions. The static corrosion behavior of the steel was studied by the traditional electrochemical testing technique and scanning vibrating electrode technique (SVET). The slow strain rate test (SSRT) accompanied with electrochemical tests were used to research stress corrosion behavior of martensitic steel. The effect of chloride ion on the static corrosion behavior of martensitic steel at room temperature, and the formation and breakdown of passivation film on the surface of material during SSRT were obtained. The corrosion behavior of martensitic steel in chloride environment belongs to the anodic dissolution. The local corrosion current density increases with the increase of chloride content in the environment. The results of SSRT show that the corrosion

收稿日期: 2019-05-19; 修订日期: 2019-07-01

Received: 2019-05-19; Revised: 2019-07-01

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金 (51801098); 江苏省高等学校自然科学研究面上项目 (18KJB130003); 江苏省先进结构材料与应用技术重点实验室开放基金 (ASMA201906)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51801098), the Natural Science General Foundation of Jiangsu Province (18KJB130003) and the Opening Project of Jiangsu Key Laboratory of Advanced Structural Materials and Application Technology (ASMA201906)

作者简介: 张振 (1988—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为金属材料的失效行为。邮箱: zhangzhen@njit.edu.cn

Biography: ZHANG Zhen (1988—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: failure behavior of metal materials. E-mail: zhangzhen@njit.edu.cn

resistance of material increases during the elastic stage of SSRT due to the formation of passive film on the surface of material at room temperature. When the material enters the plastic deformation stage, the passive film is broken down due to the increase of defects on the surface of metal, the occurrence of necking zone and the deformability difference between the metal and the passive film.

KEY WORDS: martensitic steel; chloride ions; static corrosion; micro electrochemical; stress corrosion; mechanical-electrical coupling

9Cr 马氏体钢具有高蠕变强度、高热疲劳强度、低热膨胀、良好焊接性能、良好向火侧耐腐蚀和蒸汽侧耐氧化能力，这些优良特性使它在过去 50 年中，被广泛用作火力发电厂的关键结构材料^[1-4]。其中 T/P92 作为一种典型的 9%Cr 钢，自 20 世纪 80 年代以来，已被广泛用于制造换热器、蒸汽管、锅炉和涡轮等部件^[5]。该合金由过饱和 Cr 和 Mo 等元素形成固溶强化，由回火马氏体板条结构形成马氏体强化，由富铬碳化物形成弥散强化。随着马氏体耐热钢工程应用实践的不断深入，有关材料服役性能和寿命的问题越来越得到关注。由于设计寿命范围内的非正常失效关系到在役设备的安全可靠性，所以材料的服役性能和失效成为研究的重要内容。有关马氏体耐热钢的失效研究，过去人们一直在关注高温服役条件下材料的失效行为，如蠕变、疲劳、高温时效、氧化腐蚀以及在役设备安全性评估等，对于其非正常失效问题的关注很少。马氏体耐热钢的工程应用研究表明，在正常服役条件下，材料的使用寿命完全可满足设备的设计寿命，而正常服役条件下的蠕变现象是导致材料失效的主要原因^[6]。蠕变损伤在设计寿命使用范围内是安全的，安全容限范围内寿命也是可以预测和评价的^[7]。无论是国内，还是国外，马氏体耐热钢高温高压设备（例如锅炉炉管和主蒸汽管）爆管事故时有发生，设备实际运行时间远小于设计寿命。相关研究表明，事故的发生往往都归咎于一些非常的损伤现象^[8-9]。这些非常现象主要是指机组正常运行工况情况下发生的损伤，这种损伤往往和管网结构不合理引起的应力集中、运行高温超限及其引起的氧化腐蚀等相关。如果说加工因素引起的失效通过严格工序流程完全可控

的话，那么和腐蚀相关的失效现象往往相对较为普遍，且具有不可预测性和破坏性。已有研究报道了马氏体钢材料在高温水^[10]、蒸汽^[11]和超临界水（SCW）^[12-14]等环境下的抗腐蚀性能。在长期服役过程中，由马氏体钢材料制备的钢管、管材、元器件等不可避免地与外界环境中的氯离子等侵蚀性离子接触。此外，靠近海洋环境的电厂，若没有任何对海洋大气环境的干燥和过滤系统，钢长期暴露于氯化物和硫酸盐的混合环境中，材料的局部腐蚀或失效最终将显著缩短设备的使用寿命。

综上所述，了解马氏体钢材料在长期服役过程中氯离子对其腐蚀失效行为的影响是非常重要的。本文将重点研究材料在氯离子环境下的静态腐蚀和加载条件下的应力腐蚀行为，以及材料失效过程中力学-电化学演变的关联性。采用传统宏观电化学测试方法，结合微区电化学测试和微观分析技术，分析氯离子对材料腐蚀电化学性能的影响规律。

1 试验

1.1 材料

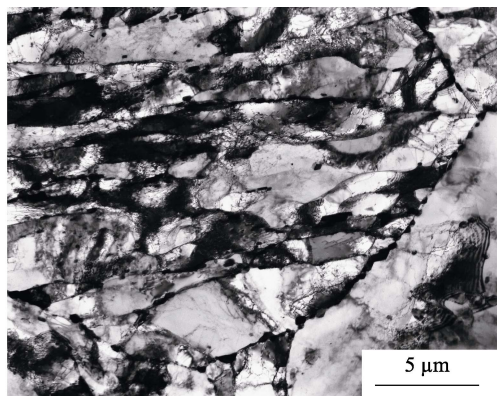
本文研究的 P92 马氏体钢材料在国内某钢厂已经实现量产，是采用热挤压工艺生产的 P92 大口径厚壁无缝钢管，规格为 $\phi 457\text{ mm}\times 90\text{ mm}$ ，热处理工艺为：1050 ℃×4 h 正火（空冷）+ 760 ℃×6 h 回火。ASTM 标准规定的 P92 钢化学成分及所研究材料的化学成分见表 1，试验所用 P92 马氏体钢常温下的力学性能见表 2。P92 马氏体钢原始组织的透射电镜照片及微观结构如图 1 所示。

表 1 P92 马氏体钢的化学成分
Tab.1 Chemical composition of P92 martensitic steel

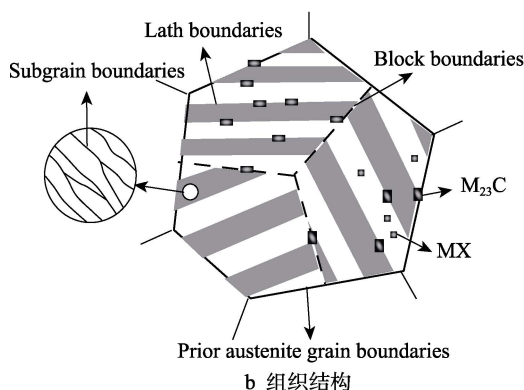
	C	Mn	P	S	Si	Cr	W	Mo	V	Nb	N	B	Al	Ni
ASTM A335-2003	0.07~0.13	0.3~0.6	≤0.02	≤0.01	≤0.5	8.5~9.5	1.5~2.0	0.3~0.6	0.15~0.25	0.04~0.09	0.03~0.07	0.001~0.006	≤0.04	≤0.4
P92	0.12	0.46	0.009	0.006	0.15	8.56	1.75	0.44	0.17	0.076	0.048	0.004	0.007	0.23

表 2 P92 马氏体钢常温力学性能
Tab.2 Mechanical properties of P92 martensitic steel at room temperature

Temperature/℃	0.2% proof strength/MPa	Tensile strength/MPa	Elongation at fracture/%	Reduction of area/%
20	465	660	20	15



a TEM形貌



b 组织结构

图1 P92 马氏体钢原始组织的透射电镜照片和组织结构
Fig.1 TEM morphology (a) of P92 martensitic steel and its structural diagram (b)

1.2 静态电化学和微区探针扫描振动试验

将沿管材纵向截取的 P92 试样切割成直径为 11.3 mm、厚度为 5.0 mm 的圆片，样品背面连接导线后采用环氧树脂封装，留出 1 cm² 的面积作为电化学测试的工作面。试样工作面用砂纸依次打磨至 2000#，经丙酮超声波处理后，使用酒精清洗后吹干备用。在试验过程中，使用 Gamry PC4 600 电化学测试系统中的恒电位极化和循环伏安法对样品进行电化学测试。电化学系统采用标准的三电极体系，试验介质为去离子水配制的不同浓度的氯化钠溶液。恒电位极化监测稳态开路电位下腐蚀电流随时间的变化情况。循环伏安试验中，扫描速率为 0.150 mV/s，扫描范围 $(-0.2 \text{ V} + E_{\text{corr}}) \sim (+0.8 \text{ V} + E_{\text{corr}})$ 内循环一次。

扫描振动探针 (SVP) 能够在不接触待测样品表面的情况下，测量局部电流或电位随位置变化的情况。微区探针扫描振动试验样品表面经打磨抛光后，采用蜡封方法留出 1 mm×1 mm 的工作面。在试验过程中，使用由美国 Applicable Electronic Inc 公司生产的探针扫描振动 (SVET) 测试系统以及配套 ASET 软件对不同腐蚀环境下的样品微区工作面进行扫描测试，扫描测试系统如图 2 所示。待样品浸入腐蚀液 2~4 min 后开始扫描，每次扫描采集数据间隔为 1 s，扫描周期约为 15 min。试验结果以样品表面坐标 (x, y)

所对应的电流密度表示，同时在每次扫描周期开始和结束时，采用显微摄像头对待测样品区域的腐蚀形貌进行拍摄采集。

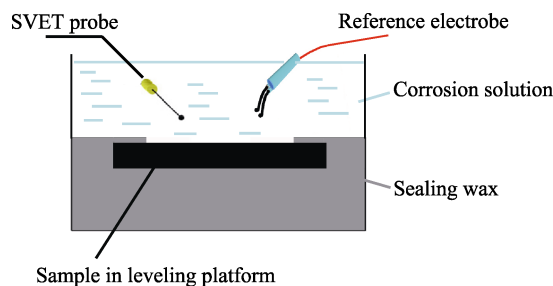


图2 微区探针扫描振动测试系统
Fig.2 Schematic diagram of SVET test system

1.3 原位电化学慢拉伸试验

依照 ASTM G129—2006《评定金属材料对环境辅助开裂敏感性的缓慢应变率测试规程》对 P92 钢进行常温、不同氯化钠质量分数 (0、1.0%、3.5%) 下的慢拉伸试验。慢拉伸试验中，安装试样的装置如图 3 所示。由图 3 可见，试样安装在石英玻璃密闭容器 (容积为 0.15 L) 中。电化学测试系统采用标准的三电极体系，辅助电极采用金属铂电极，参比电极体系由饱和甘汞电极以及盐桥组成。试样标距段以外由环氧树脂密封，使试样标距段表面与水溶液的接触面作为工作面，慢拉伸过程中同步测量材料开路电位 (OCP)、腐蚀电流和交流阻抗随时间的变化。本次慢拉伸实验采用多级链条齿轮加载，控制恒应变速率为 $1.3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ，拉伸应力的测量采用 SENSOTEC 压力传感器，加载至试样断裂为止。

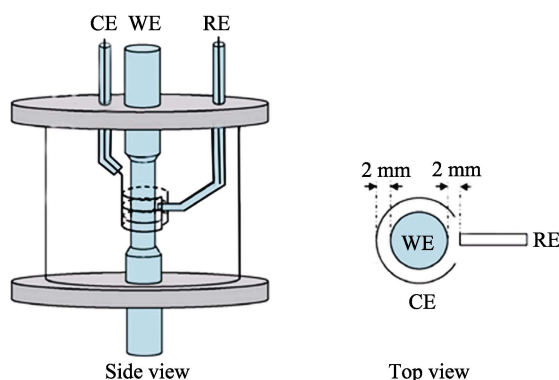


图3 原位慢拉伸电化学测试系统侧面和投影
Fig.3 Side and top view of in-situ electrochemical slow strain rate tensile testing system

2 结果及分析

2.1 氯离子对静态腐蚀行为的影响

为了研究 P92 马氏体钢在氯离子环境中的静态

电化学腐蚀行为, 测量了材料在去离子水配制的不同浓度氯化钠溶液中长时间放置时开路电位 (OCP) 随时间的变化, 结果如图 4a 所示。待电位稳定后测量其极化曲线, 结果如图 4b 所示。由图 4a 可见, 在不同氯化钠溶液中, 随着时间的延长, 在浸泡开始时, 开路电位不断升高, 这与材料表面钝化膜的形成过程相关^[15-16], 随后逐渐降低至一定范围内, 最后趋于稳定。在腐蚀过程中, 金属表面局部区域可能产生一些微小、孤立的亚稳态点蚀坑, 这些点蚀坑在一段时间之后可能再钝化, 从而造成钝化膜在活化和稳定之间不断转变, 并最终达到动态平衡^[17]。与去离子水中 OCP 的变化相比, 氯离子环境下 OCP 的稳态电位值明显负移, 这是由于氯离子的存在造成了钝化膜的不稳定。从图 4b 可见, 随着氯化钠浓度的升高, 循环极化曲线负移, 表明在氯化钠溶液中, 材料的抗腐蚀和再钝化能力下降。材料在去离子水和 1.0% 氯化钠溶液中均出现明显的钝化区, 之后随着施加电压的继续增大, 两条极化曲线均进入点蚀区。1.0% 氯化钠溶液所对应的曲线在进入点蚀区后, 腐蚀电压不再升高, 腐蚀电流快速增大, 直至达到回扫电流极限值后, 反向回扫。去离子水所对应的曲线在进入点蚀区后, 腐蚀电流变化较小, 随着施加电压的升高, 腐蚀电压

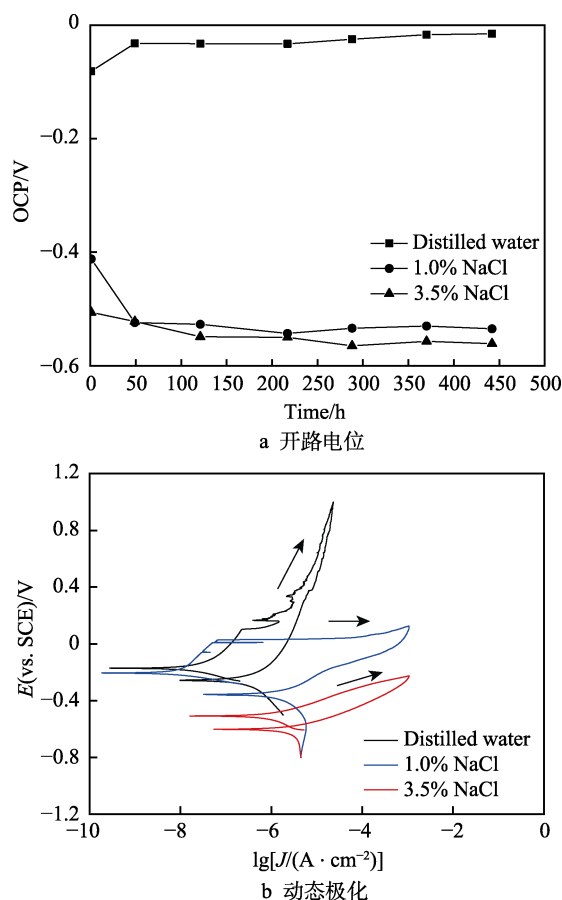


图 4 P92 马氏体钢在不同氯化钠溶液中的静态电化学行为
Fig.4 Static electrochemical behavior of P92 martensitic steel in different sodium chloride solution:
a) OCP; b) dynamic polarization

逐渐增大至回扫电压极限值后, 反向回扫, 这表明材料在 1.0% 氯化钠溶液中发生点蚀的趋势更强。浸泡在氯化钠溶液中的试样在腐蚀前后相比于去离子水条件的试样具有更负的点蚀电位和保护电位, 而在 3.5% NaCl 溶液中, 没有出现明显的钝化区。这是由于氯离子的存在, 降低了材料表面钝化膜的稳定性和膜的再钝化能力, 从而导致材料的抗腐蚀性能进一步减弱。

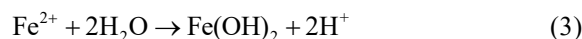
2.2 氯离子对微区腐蚀行为的影响

采用微区扫描测试可定量测定材料表面某一位置的电流密度随时间的变化。P92 钢在 1.0% 和 3.5% 氯化钠溶液中短期浸泡 60 min 后, 表面形貌以及所对应的二维和三维电流密度分布情况如图 5 所示。金属材料浸泡在电解质溶液中, 由于表面存在局部阴、阳极, 假设电解液浓度均匀且为电中性, 反应电流密度 J 可由式 (1) 求得。

$$J = \frac{\Delta E}{R_{\Omega} + R_a + R_c} \quad (1)$$

式中: ΔE 为阴阳极电位差; R_{Ω} 为电解液的电阻; R_a 和 R_c 分别为阳极和阴极反应电阻。

通常情况下, 阳极区主要为氢离子和部分金属阳离子。由于阳极反应的进行, 阳极区由于金属的腐蚀而生成可溶性的金属阳离子, 并水解生成更为稳定的化合物, 如式 (2) 和式 (3) 所示。



上述反应生成的金属阳离子和氢离子造成图 5 中局部腐蚀阳极区显示为红色。阴极区多数为氢氧根离子, 这是由于阳极反应生成的电子一部分与溶液中的水分子发生反应, 如式 (4) 所示。



同时溶液中含有的少量氧气也会参与阴极反应, 如式 (5) 所示。反应生成的氢氧根负离子在图 5 中显示为蓝色。



从图 5a 中可以看出, 在较低浓度氯化钠溶液中, 材料表面腐蚀形貌和电流的变化并不显著, 表现为均匀腐蚀的特征。从图 5b 表面形貌图中可以观察到明显的点蚀存在, 且腐蚀产物有以点蚀坑为圆心, 向四周不断蔓延扩展的趋势。在高浓度氯化钠溶液中浸泡一定时间后, 材料局部表面出现较高的电流密度, 且为阳极反应区正的电流密度, 依此证明 P92 钢在氯化钠溶液中的腐蚀为局部的阳极溶解型。P92 钢在不同浓度氯化钠溶液中电流密度峰值随时间的变化如图 6 所示。可以看出, 在较低浓度氯化钠溶液中, 材料表面的电流密度峰值随着浸泡时间的延长, 基本维持在较低电流密度范围内; 而在高浓度氯化钠溶液中长时

间浸泡时, 正的电流密度在 60 min 时达到峰值, 而后降低到较低范围内。这说明材料在含较高氯离子浓度环境中放置时, 短期内就会发生点蚀行为, 而随着稳定水解反应产物的不断生成, 点蚀坑内部阳离子浓度进一步升高, 表现为正电流密度的不断增大。点蚀坑不断向四周横向扩散长大, 而非沿纵向深挖, 这在

某种程度上降低了材料某一点处的腐蚀破坏程度, 但相邻点蚀坑的长大合并同样会影响材料整体的抗腐蚀性能。同时对比图 4a 可以看出, 在浸泡 60 min 后, 虽然材料表面已有点蚀坑生成, 但材料整体的腐蚀电位依然处于正移阶段, 表明此时材料仍具有一定的再钝化能力。

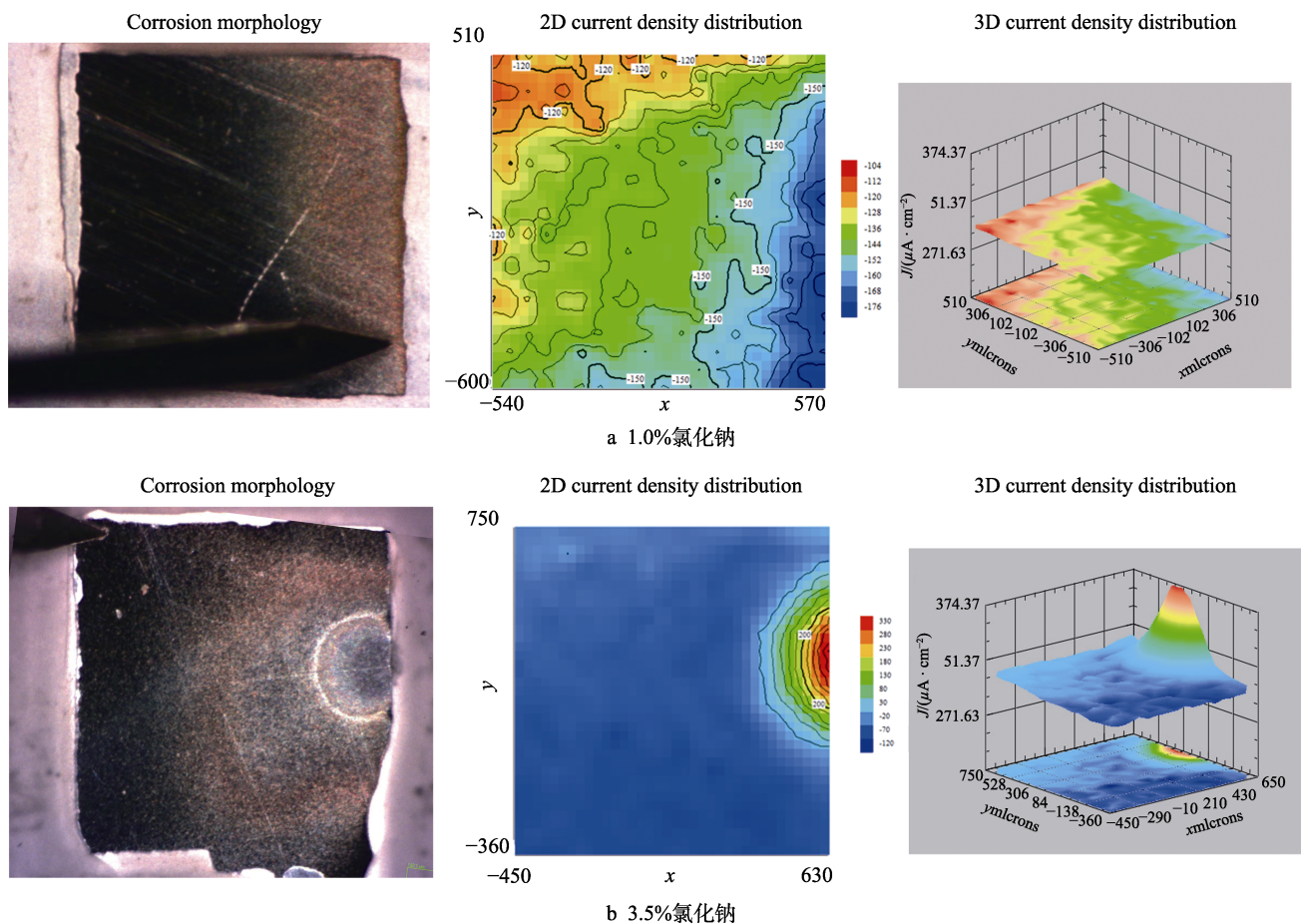


图5 常温下 P92 钢在含氯离子溶液中浸泡 60min 后的表面形貌、二维和三维电流密度分布情况

Fig.5 Surface morphology, 2D and 3D current density distribution of P92 steel immersed chloride solution at room temperature for 60 min

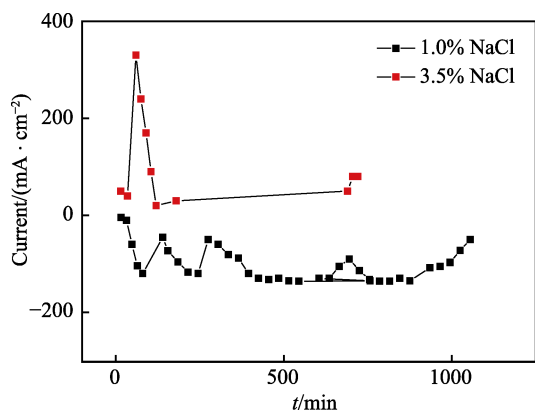


图6 常温下 P92 钢在不同浓度氯化钠溶液中表面电流密度峰值随时间的变化

Fig.6 Variation of current density peak of P92 steel with time in different concentrations of sodium chloride solution at room temperature

2.3 氯离子对应力腐蚀行为的影响

材料的应力腐蚀破裂是发生在裂纹尖端力学作用下的一种电化学行为, 受到裂尖局部区域腐蚀环境、材料和力学的共同影响和作用。为研究马氏体钢在氯离子环境下慢拉伸过程中材料表面的电化学行为演变过程, 分别记录材料与溶液接触区域开路电位和腐蚀电流随时间和应力的变化, 如图 7 所示。由图 7 可见, 随着时间的延长和应力的变化, 材料开路电位和腐蚀电流与应力的变化存在一定的对应关系。如图 7a 所示, 在去离子水环境中, 材料在弹性变形阶段, 开路电位随着应力的升高而逐渐增大, 腐蚀电流增长缓慢, 此阶段对应钝化膜的生长过程。当应力应变曲线达到屈服点后, 开路电位也随之达到峰值, 随后开始逐渐下降。原因可能是在进入塑性变形阶段

后, 金属内的位错运动到材料表面, 形成滑移台阶, 造成材料表面物理性质上的不均匀, 从而加快了钝化膜的局部溶解速度。当钝化膜局部出现破裂, 材料的抗腐蚀性能开始下降, 表现为开路电位的下降以及腐蚀电流的继续上升。当施加在材料上的应力达到其抗拉强度后, 材料的塑性变形失稳, 薄弱部位急剧收缩形成颈缩区。由于钝化膜与基体金属的抵抗变形能力存在差异, 导致二者在此阶段的收缩量也存在差异。在外应力作用下, 钝化膜的破裂速率进一步上升, 材料的抗腐蚀性能急剧下降, 表现为腐蚀电流的快速升

高, 腐蚀电位负移, 直至最终材料的失稳断裂。图 7b 和 7c 表明, 氯离子的存在加速了钝化膜的溶解速率, 使得在初始阶段就未明显观察到开路电位的正移。随着时间和应力的变化, 开路电位逐渐负移, 腐蚀电流逐渐增大。随着氯离子浓度的升高, 在同一时间和应力值下, 开路电位降低, 腐蚀电流增大, 表明材料表面的钝化膜受到氯离子的侵蚀, 材料的抗腐蚀性能下降。

为进一步研究马氏体钢在氯离子环境下慢拉伸过程中表面钝化膜的演变过程, 在拉伸过程中利用电化学阻抗技术原位监测材料表面的电化学阻抗参数。基于已有相关研究^[18-20], 采用包含三组常相位角原件 (CPE) 的等效电路来拟合马氏体钢应力腐蚀过程中氧化膜的电化学阻抗行为, 相关模拟电路如图 8 所示。CPE 作为一种漏电电容, 其与金属电极表面的粗糙度、电极材料各向异性造成的局部腐蚀电势和腐蚀电流的差异、电极材料晶界处的缺陷相关, 其所代表的阻抗由式 (6) 表示:

$$Z_{CPE(\omega)} = [C_j \omega^{-n}]^{-1} \quad (6)$$

式中, C 是当 $\omega=1$ rad/s 时的导纳值; n 为弥散效应指数, 是常数。当 $n=1$ 时, CPE 表示纯电容; 当 $0.5 < n < 1$ 时, CPE 描述了在此频率范围内介电弛豫时间的分布; 当 $n=0.5$ 时, CPE 表示 Warburg 阻抗^[21]。等效电路中, R_s 表示溶液电阻, CPE₂ 和 CPE₃ 分别是低频和中频部分的常相位角元件, 其代表了点蚀孔内的反应电阻和蚀孔内阳极金属/电解质溶液的界面电容, 反映了腐蚀过程中的电子扩散行为。CPE₁ 是高频部分的点蚀孔内溶液电阻和氧化膜表面/电解质溶液界面电容的常相位角元件, 反映了所形成钝化膜的电容特性。 R_1 与离子通过钝化膜的难易程度有关。

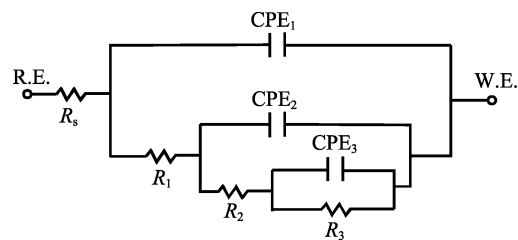


图 8 常温下 P92 钢在含氯离子溶液中慢拉伸时材料的等效电路

Fig.8 Equivalent circuit of P92 steel in chloride solution at room temperature

根据拟合结果计算 $R_p = R_1 + R_2 + R_3$, R_p 代表在拉伸过程中材料腐蚀电阻的大小。基于平行对称电容模型, 可由式 (7) 根据电容值的大小估算钝化膜的厚度^[22-23]。

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon A}{d_{ox}} \quad (7)$$

式中: C 为电容值; ϵ_0 为真空介电常数 ($\epsilon_0=8.85 \times 10^{-14}$ F/cm); ϵ 为介电常数, 对于氧化膜薄膜, ϵ 取

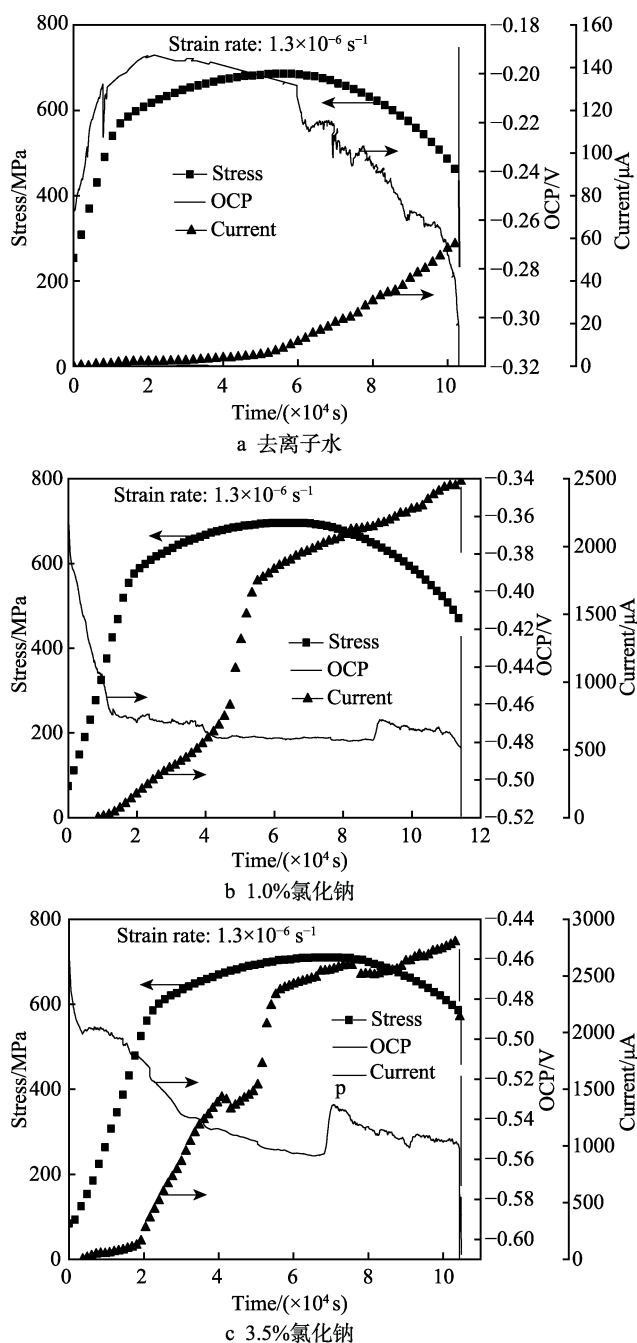


图 7 慢拉伸过程中电化学和力学参数随时间的变化
Fig.7 Evolution of electrochemical and mechanical parameter vs testing time during SSRT: a) distilled water; b) 1.0% NaCl; c) 3.5% NaCl

30^[24-25]; A 为有效面积, 对于抛光后的金属材料表面, 其有效表面积是几何表面积的 2~3 倍^[24], 取 2.5。将以上参数代入式 (7), 可估算出材料表面钝化膜的厚度 d_{ox} 。

马氏体钢在含氯离子溶液中慢拉伸, 材料的抗腐蚀电阻 R_p 和材料表面氧化膜厚度 d_{ox} 随时间和应力的变化如图 9 所示。由图 9 可见, 在较低浓度氯化钠溶液中慢拉伸时, 弹性变形阶段, 材料的抗腐蚀电阻和表面钝化膜厚度均随应力的增大而显著降低, 而当材料进入塑性变形阶段后, 二者趋于稳定。这与图 7b 中开路电位在弹性变形阶段腐蚀电位负移和进入塑性阶段变化趋于稳定相一致。表明在弹性阶段, 钝化膜的溶解速率高于再钝化速率, 材料的抗腐蚀性能也随着钝化膜的减薄而快速降低。进入塑性变形阶段后, 材料表面钝化膜的厚度稳定在一定范围内, 但由于金属表面缺陷的增多以及钝化膜与基体塑性变形能力的差异, 导致钝化膜的破裂, 表现为材料抗腐蚀性能的持续下降。在较高浓度氯化钠溶液中慢拉伸时, 弹性变形阶段, 材料表面钝化膜的厚度和腐蚀电阻 R_p 显著上升。相比于较低浓度氯离子环境, 材料的腐蚀电阻下降了一个数量级。其原因可能在于高浓

度的氯化钠溶液中, 材料表面快速生成的腐蚀产物一定程度上增加了钝化膜的厚度, 这层疏松的腐蚀产物膜在形成的初期于一定范围内也起到隔绝外界侵蚀性离子的作用, 材料的抗腐蚀性能上升。随着腐蚀时间的延长, 由于腐蚀产物膜的不断溶解脱落, 裸露出的金属在氯离子侵蚀下造成材料抗腐蚀性能的快速下降。

3 结论

1) 随着环境中氯离子浓度的上升, P92 马氏体钢的抗腐蚀能力显著降低, 表面钝化膜的破裂速度加快。从循环极化曲线中可以看出, 在较高氯离子环境中, 马氏体钢的极化曲线不存在钝化区, 而直接进入点蚀形核长大过程, 其表面的钝化膜不能稳定存在, 材料的再钝化能力显著降低。

2) P92 马氏体钢在氯化钠溶液中的腐蚀为阳极溶解型, 且随着氯离子浓度的上升, 阳极的腐蚀电流密度增大, 点蚀发生的趋势上升。

3) P92 马氏体钢在含氯离子环境中发生弹性变形时, 初期材料表面生成的钝化膜使其抗腐蚀性能提高。当材料进入塑性变形阶段后, 由于金属表面缺陷的增多、颈缩区体积的收缩以及钝化膜与基体金属塑性变形能力的差异, 钝化膜逐渐溶解并发生破裂。

参考文献:

- [1] YI Y, LEE B, KIM J, et al. Corrosion and corrosion fatigue behaviors of 9Cr steel in a supercritical water condition[J]. Materials science and engineering A, 2006, 429: 161-168.
- [2] TOLOCZKO M, HAMILTON M, MALOY S. High temperature tensile testing of modified 9Cr-1Mo after irradiation with high energy protons[J]. Journal of nuclear materials, 2003, 318: 200-206.
- [3] HENRY J, AVERY X, DAI Y, et al. Tensile properties of 9Cr-1Mo martensitic steel irradiated with high energy protons and neutrons[J]. Journal of nuclear materials, 2003, 318: 215-227.
- [4] KANNAN R, SRINIVASAN V S, VALSAN M, et al. High temperature low cycle fatigue behaviour of P92 tungsten added 9Cr steel[J]. Transactions of Indian Institute of Metals, 2010, 63: 571-574.
- [5] HALD J. Microstructure and long-term creep properties of 9-12% Cr steels[J]. International journal of pressure vessels and piping, 2008, 85: 30-37.
- [6] WESTWOOD H J, CLARK M A. Metallurgical methods for creep life assessment of plant components[J]. Mater at high temp, 1995, 13(3): 147-154.
- [7] RASUL M. Thermal Power Plan[M]. London, UK: Intech Open, 2012: 195-226.

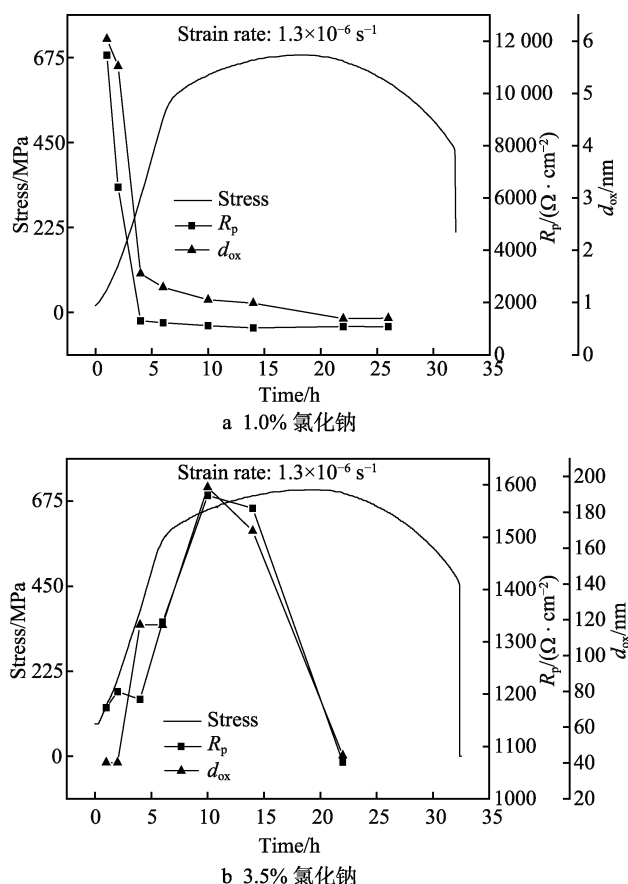


图 9 常温下 P92 钢在氯化钠溶液中慢拉伸时材料的抗腐蚀电阻 R_p 和材料表面氧化膜厚度 d_{ox} 随时间和应力的变化
Fig.9 Corrosion resistance and oxide film thickness of P92 steel at SSRT in sodium chloride solution at room temperature: a) 1.0% NaCl; b) 3.5% NaCl

- [8] BARRACLOUGH D R, GOOCH D J. Effect of inadequate heat treatment on creep strength of 12CrMoV steel[J]. Materials science and technology, 1985, 1(11): 961-967.
- [9] WACHTER O, MUESCH H, BENDICK W. Zeitstandschaedigungen an Komponenten in frischdampfleitungen aus dem werkstoff X20CrMoV12.1[J]. VGB Kraftwerkstechnik, 1991, 71(10): 971-979.
- [10] ZHANG Z, SINGH P M, HU Z F. The corrosion behavior of 9Cr ferritic-martensitic heat-resistant steel in water and chloride environment[J]. Journal of engineering materials and technology, 2015, 137: 031009-1-7.
- [11] ZUREK J, BRUYCKER E D, HUYSMANS S, et al. Steam oxidation of 9% Cr steels: Critical evaluation and implications for practical application[J]. Corrosion, 2014, 70: 112-129.
- [12] AHMEDABADI P M, WAS G S. Stress corrosion cracking of ferritic-martensitic steels in simulated boiling water reactor environment[J]. Corrosion, 2016, 72: 66-77.
- [13] 张振, 胡正飞, 张乐福. 溶解氧对 P92 钢超临界水环境中应力腐蚀开裂的影响[J]. 材料热处理学报, 2016, 37(9): 105-111.
ZHANG Zhen, HU Zheng-fei, ZHANG Lei-fu. Effect of dissolved oxygen on stress corrosion cracking of P92 heat resistant steel in supercritical water[J]. Transactions of materials and heat treatment, 2016, 37(9): 105-111.
- [14] ZHONG X Y, WU X Q, HAN E H. Effect of exposure temperature and time on corrosion behavior of a ferritic-martensitic steel P92 in aerated supercritical water[J]. Corrosion science, 2015, 90: 511-521.
- [15] AGHAJANI A, SOMSEN C, EGGERL G. On the effect of long-term creep on the microstructure of a 12% chromium tempered martensite ferritic steel[J]. Acta materialia, 2009, 57: 5093-5106.
- [16] LEE K H, SUH J Y, HONG S M, et al. Microstructural evolution and creep-rupture life estimation of high-Cr martensitic heat-resistant steels[J]. Materials characterization, 2015, 106: 266-272.
- [17] FOURNIER B, SAUZAY M, BARCELO F, et al. Creep-fatigue interactions in a 9Cr-1Mo martensitic steel: Part II. microstructural evolutions[J]. Material metallurgy transaction, 2009, 40: 330-341.
- [18] BRANKOVIC G, BRANKOVIC Z, JOVIC V D, et al. Fractal approach to ac impedance spectroscopy studies of ceramic materials[J]. Journal of electroceramics, 2001, 7: 89-94.
- [19] MAITRA M G, SINHA M, MUKHOPADHYAY A K, et al. Ion-conductivity and Young's modulus of the polymer electrolyte PEO-ammonium perchlorate[J]. Solid state ionics, 2007, 178: 167-171.
- [20] LVOVICH V F. Impedance spectroscopy: Applications to electrochemical and dielectric phenomena[M]. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons Inc, 2012: 37-44.
- [21] BARSOUKOV E, MACDONALD J R. Impedance Spectroscopy theory, experiment, and application[M]. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons Inc, 2005: 27-128.
- [22] KOCIJAN A, MERL D K, JENKO M. The corrosion behavior of austenitic and duplex stainless steels in artificial saliva with the addition of fluoride[J]. Corrosion science, 2011, 53: 776-783.
- [23] HIRSCHORN B, ORAZEM M E, TRIBOLLET B, et al. Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters[J]. Electrochimica acta, 2010, 55: 6218-6227.
- [24] WALLINDER D, PAN J, LEYGRAF C, et al. EIS and XPS study of surface modification of 316LVM stainless steel after passivation[J]. Corrosion science, 1999, 41: 275-289.
- [25] FERREIRA M G S, BELO M D C, HAKIKI N E, et al. Semiconducting properties of oxide and passive films formed on AISI 304 stainless steel and alloy 600[J]. Journal of the brazilian chemical society, 2002, 13 (4): 433-440.

(上接第 280 页)

- [16] 张向东. 强流脉冲电子束钛基和镍基合金表面改性[D]. 大连: 大连理工大学, 2011.
ZHANG Xiang-dong. Surface modification of Ti- and Ni-base alloys by high current pulsed electron beam[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2011.
- [17] YABLINSKY C A, CERRETA E K, III G T G, et al. The effect of twinning on the working-hardening behavior and microstructural evolution of hafnium[J]. Metallurgical & materials transactions A, 2006, 37(6): 1907-1915.
- [18] CESCHINI L, LANZONI E, MARTINI C, et al. Comparison of dry sliding friction and wear of Ti6Al4V alloys of treated by plasma electrolytic oxidation and PVD coating[J]. Wear, 2008, 264(1): 85-86.
- [19] 张秋阳, 丁红燕, 周广宏, 等. Fe₂O₃ 在钛合金干滑动磨损及摩擦层形成中的作用[J]. 稀有金属材料与工程, 2019, 48(1): 159-164.
ZHANG Qiu-yang, DING Hong-yan, ZHOU Guang-hong, et al. Role of Fe₂O₃ in dry sliding wear of a titanium alloy and formation of tribo-layers[J]. Rare metal materials and engineering, 2019, 48(1): 159-164.
- [20] ZHANG K M, ZOU J X, GROSIDIER T, et al. Improved pitting corrosion resistance of AISI 316L stainless steel treated by high current pulsed electron beam[J]. Surf coat technol, 2006, 201: 1393-1400.
- [21] 蔡阳. 纯钛及钛合金的强流脉冲电子束表面改性研究[D]. 上海: 上海工程技术大学, 2015.
CAI Yang. Study on surface modifications of pure titanium and titanium alloys by high current pulsed electron beam[D]. Shanghai: Shanghai University of Engineering Science, 2015.