

304 不锈钢在模拟压水堆一回路水中高温电化学腐蚀行为

汪家梅¹⁾, 陆辉²⁾, 张乐福¹⁾✉, 孟凡江²⁾, 徐雪莲²⁾

1) 上海交通大学核能科学与工程学院, 上海 200240 2) 上海核工程研究设计院, 上海 200233

✉ 通信作者, E-mail: lfzhang@sjtu.edu.cn

摘要 通过模拟压水堆一回路水环境, 研究了氯离子浓度和溶解氧对 304 不锈钢高温电化学腐蚀行为的影响. 动电位极化曲线结果表明, 氯离子浓度主要影响高电位下的二次钝化效应, 低电位下影响效果不明显. 结合 X 射线光电子能谱对氧化膜元素成分的分析发现二次钝化效应与氧化膜中 Fe/Cr 元素含量比密切相关. 电化学阻抗谱和扫描电镜结果表明, 随着氯离子浓度增加, 氧化膜阻抗逐渐降低, 表面外层氧化物颗粒和间隙逐渐增大, 耐腐蚀性能降低. 随着溶解氧含量的升高, 304 自腐蚀电位逐渐升高, 钝化电流密度降低, 钝化区间缩小, 表面氧化膜阻抗逐渐增加.

关键词 不锈钢; 压水堆; 高温; 电化学; 钢腐蚀

分类号 TL341

Electrochemical corrosion behavior of 304 stainless steel in simulated pressurized water reactor primary water

WANG Jia-mei¹⁾, LU Hui²⁾, ZHANG Le-fu¹⁾✉, MENG Fan-jiang²⁾, XU Xue-lian²⁾

1) School of Nuclear Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China

2) Shanghai Nuclear Engineering Research & Design Institute, Shanghai 200233, China

✉ Corresponding author, E-mail: lfzhang@sjtu.edu.cn

ABSTRACT The effects of chloride concentration and dissolved oxygen on the high-temperature electrochemical corrosion behaviors of 304 stainless steel sheets were investigated in simulated pressurized water reactor (PWR) primary water. The results of potentiodynamic polarization measurements reveal that the chloride ion mainly affects the second passivation region under high potential, but little effect under low potential. Oxide film chemical content analysis by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) shows that the second passivation properties are closely related to the Fe/Cr ratio of the oxide film. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and scanning electron microscopy (SEM) results show that, when the chloride ion concentration increases, the oxide film resistance decreases, the size of oxide particles and the gap between oxide particles on the outer layer increases and the corrosion resistance decreases. Besides, with the increase of dissolved oxygen, the corrosion potential increases, the passive current density decreases, the passive potential region shrinks, and the oxide film resistance gradually increases.

KEY WORDS stainless steel; pressurized water reactors; high temperature; electrochemistry; steel corrosion

奥氏体不锈钢由于具有良好的机械性能和抗腐蚀性能, 被广泛用于石油、化工、电力、原子能和核电领域^[1-2]. 其中 304 不锈钢由于具有良好的机械性能和

抗腐蚀性能, 被广泛用于制作核电站一回路主管道和堆芯构件的材料, 所以其可靠性对核电站的安全及使用寿命有着至关重要的影响. 大量研究表明 304 等奥

氏体不锈钢耐局部腐蚀性能较差,尤其是在含有硫、氯离子的环境中,往往易出现点蚀、缝隙腐蚀以及氯致应力腐蚀开裂(SCC)等^[2-4],引起设备和管道的过早失效,甚至发生灾难性事故。奥氏体不锈钢高温腐蚀性能主要取决于其表面的钝化膜,溶解氧、温度、pH 值、侵蚀性离子浓度等水化学条件以及材料成分均能影响其钝化膜的结构及其稳定性。

通常认为,金属和合金在高温高压水环境中的腐蚀本质上是电化学过程^[5]。故电化学方法在线监测高温高压水环境中金属的腐蚀行为是研究其腐蚀机理必不可少的途径。早期由于高温高压水环境中的电化学测试存在诸多问题,如密封、电极绝缘及参比电极的稳定性,导致电化学测试限于室温条件。伴随着这些问题的不断解决,模拟核电材料实际服役工况的电化学测试逐渐成为研究热点。此外,目前压水堆在反应堆启动、停堆时存在空气漏入、回水器泄漏或海水漏入等问题^[6],存在大量溶氧和氯离子超标的薄弱点。基于上述原因,本文采用电化学动电位极化曲线和电化学阻抗谱的测量,结合 X-射线光电子能谱对氧化膜深度方向元素分布分析和扫描电子显微镜和能谱分析手

段,研究了核电站关键材料 304 不锈钢在模拟压水堆一回路硼锂水溶液中氯离子质量浓度(0、100、200 μg·L⁻¹)和溶解氧(0、20、40、100、1000 μg·L⁻¹)对其高温电化学腐蚀行为的影响,并讨论了相关的机理。本实验结果可以为核电运行和选材提供理论基础和数据支持。

1 实验设计

1.1 实验材料

实验采用商用核级材料 304 奥氏体不锈钢(以下简称 304SS),其化学成分见表 1。采用线切割将试样加工成 10 mm × 10 mm × 2 mm 的片状,依次用 180[#]、400[#]、800[#]、1200[#]、2000[#]和 4000[#]砂纸研磨后抛光成镜面,再用丙酮和超纯水清洗、烘干备用。

实验介质所用化学药品包含硼酸、一水氢氧化锂和稀盐酸,上述药品均为分析纯,溶液均采用去离子水配制。溶解氧含量通过高纯氩气(纯度 99.999%)和氩氧混合气(体积分数分别为 5% 氧气 + 95% 氩气)两种气体,并根据入口溶氧仪进行相应调节和监控。

表 1 304 不锈钢化学成分(质量分数)

Table 1 Chemical compositions for 304 stainless steel used in the present work

Cr	Ni	C	Mn	Ti	Si	Cu	Mo	V	P	S	Fe
16.827	7.792	0.056	1.272	0.2479	0.206	0.190	0.075	0.057	0.014	0.001	余量

1.2 实验条件

配制含 1200 mg·L⁻¹ B³⁺(H₃BO₃) + 2.2 mg·L⁻¹ Li⁺(LiOH·H₂O) 的实验溶液,不同浓度氯离子采用注入不同体积的 0.1 mol HCl 的方式。电化学实验采用动态高压釜装置,如图 1 所示。在线监测高压釜进口和出口的水化学参数,如溶解氧(DO)、pH 和电导率。釜内温度控制在 ±0.5 °C,向储水箱持续鼓入不同气体,以控制入釜溶液溶解氧。釜内压力(15.5 ± 0.2) MPa,流速 3 L·h⁻¹,高压釜采用 1 L 的镍基合金。回水经离子床过滤后回到储水箱。

电化学测试单元为三电极体系:工作电极由镍丝一端与 304SS 试样一端点焊构成,焊丝用热缩聚四氟乙烯(PTFE)和外套 ZrO₂陶瓷管的方式与釜体和溶液绝缘;对电极由 10 mm × 20 mm 铂片与用 PTFE 绝缘的铂丝点焊构成;参比电极采用耐高温的内置式 Cu/Cu₂O/ZrO₂ 高温电极,与 Niedrach^[7] 所用相似;其电极电位与温度和 pH 密切相关,本实验两种温度下参比电极电位与标准氢电极电位(SHE)的关系分别为: $E_{(vs. SHE)} = E_{(vs. Cu/Cu_2O/ZrO_2)} - 0.533$ 和 $E_{(vs. SHE)} = E_{(vs. Cu/Cu_2O/ZrO_2)} - 0.477$ ($T = 325\text{ °C}$, $pH_{@325\text{ °C}}$ 值为 7.26; $T = 300\text{ °C}$, $pH_{@300\text{ °C}}$ 值为 6.91)^[8-9]。

1.3 实验方法

实验分为两组,分别研究氯离子浓度和溶解氧对 304SS 电化学腐蚀行为的影响。前者为模拟一回路堆芯温度 325 °C, H₂ 除氧的硼锂水环境,另一组溶液温度为模拟堆芯上端及一回路出口温度 300 °C 的硼锂水环境。电化学测试中,待温度稳定之后,测开路电位(OCP),随后,用恒电位法,于 -1.0 V(vs. SHE),保持 10 min,消除试样在空气中以及升温过程中形成的氧化物。重新监测其开路电位,待开路电位稳定后(约 20 h),开始测试试样的电化学阻抗谱,设置频率从 100 kHz 至 10 mHz,交流幅值设置为 10 mV。随后,以 0.5 mV·s⁻¹ 从 -0.2 V(vs. OCP) 到 1.0 V(vs. OCP) 扫描得到动电位极化曲线。

实验结束待高压釜冷却后取出试样吹干并对浸泡试样进行 X 射线光电子能谱、扫描电镜观察和能谱分析,记录试样表面形貌、氧化物形态、成分等基本信息。X 射线光电子能谱深度分析使用 Kratos AXIS Ultra-DLD 型多功能光电子能谱仪,采用单色铝靶 Al Kα 射线为激发源,电压 14.0 kV,功率 75 W,通能 160 eV,溅射速率相对于 Ta₂O₅ 0.025 nm·s⁻¹。用 Casaxps(Version 2.3.15) 软件进行数据处理。在实验条件下,以样品表面污染碳的 C 1s 结合能(284.8 eV)和 Ar(241.9 eV)

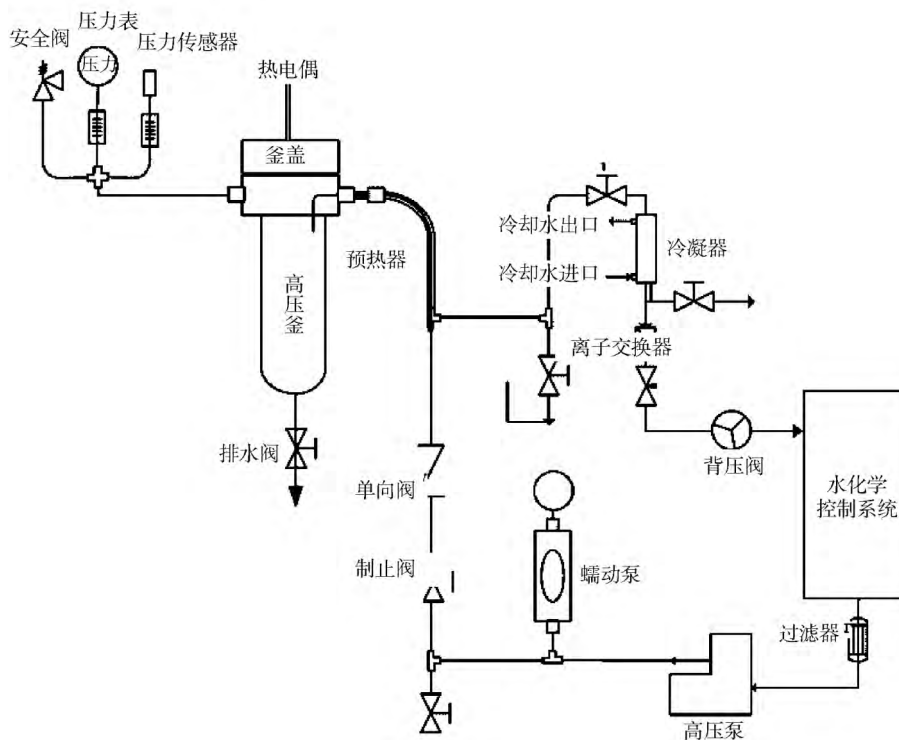


图1 实验回路示意图

Fig.1 Schematic diagram of the high temperature and high pressure water loop system

定标并校正荷电效应。

2 实验结果与分析

2.1 氯离子浓度的影响

图2为304SS在含不同氯离子浓度的模拟一回路硼锂水溶液中的动电位极化曲线图,可见,氯离子浓度对阴极极化无影响,而主要影响阳极钝化区。在第一个钝化区间($-0.65 \sim -0.52$ V)内,仅 $200 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 氯离子的添加使其钝化电流密度 I_{p1} 有些许增加,而 $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 与未添加氯离子曲线重合。而第二个钝化区间($-0.22 \sim -0.08$ V) $200 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 氯离子的添加反而使其钝化电流密度 I_{p2} 降低且相较未添加氯离子的二次钝化区间更稳定。相反,添加 $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 氯离子时无法形成二次钝化区,腐蚀溶解电流密度显然最大。

根据Fe-Cr-Ni合金在 300°C 下 Cl^- - H_2O 系统中Poubaix图^[10-12]从热力学角度分析可知,在 H_2 除氧的PWR一回路水环境中,Fe、Cr和Ni所稳定的化学成分分别为 Fe_3O_4 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}(\text{OH})_3$ 和NiO,因此304SS表面经过20 h浸泡之后,表面已经形成由这几种成分组合而成的氧化膜。已有研究表明^[13]304等奥氏体不锈钢在高温高压水中钝化及过钝化区间均主要取决于Fe和Cr两种元素,氧化膜中的Cr含量更是决定了基体金属钝化区的腐蚀性能,Cr元素含量越高,钝化效应越好,相应的腐蚀电流密度越低。第一个阳极溶解活化峰出现在 -0.65 V左右,接近 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的平衡

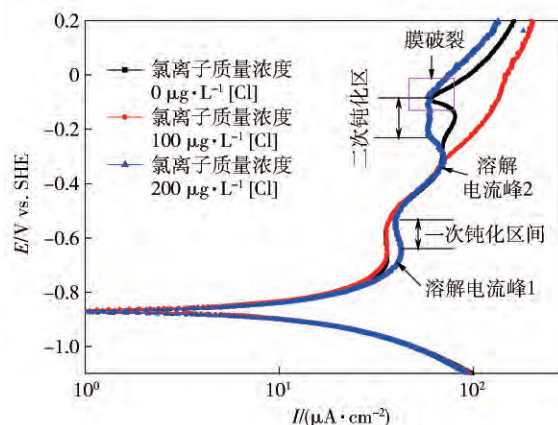
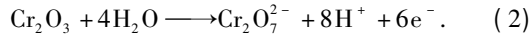
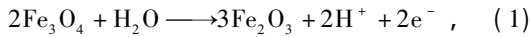


图2 304SS在不同氯离子浓度模拟一回路溶液中的极化曲线

Fig.2 Potentiodynamic curves for 304 stainless steel in simulated primary water with different chloride concentrations

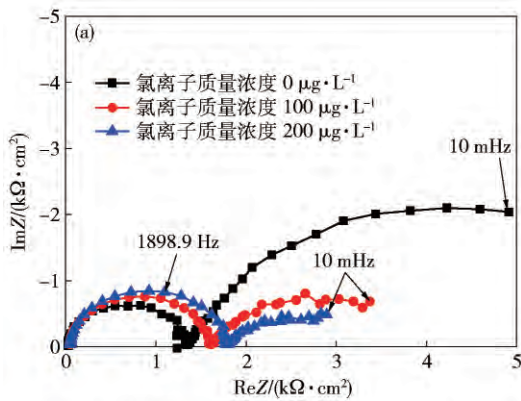
电位,可认为第一个钝化区间($-0.65 \sim -0.52$ V)是由于表面 Fe_3O_4 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}(\text{OH})_3$ 和NiO的存在;随着极化电位的增加, Fe_3O_4 将逐渐氧化转变为 Fe_2O_3 ,如式(1)所示,使阳极电流密度增加到第二个活化峰(-0.32 V),随后,由于极化过程中钝化膜逐渐变厚,更稳定的氧化膜(Cr_2O_3 和 Fe_2O_3)逐渐形成抑制金属基体的溶解,使阳极电流密度降低形成二次钝化区间($-0.22 \sim -0.08$ V)。当电极电位大于 -0.08 V时,由于 Cr_2O_3 溶解为可溶性 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (式(2)),钝化膜破裂,阳极电流密度迅速增加。由此可见,氯离子浓度对304SS二次钝化效应的影响机理与前期极化过程中形

成的 Cr_2O_3 和 Fe_2O_3 氧化膜性能密切相关.



为进一步获得氯离子浓度对 PWR 一回路水环境中 304SS 均匀腐蚀性能的影响, 分别对不同浓度氯离子环境下浸泡 20 h 后的试样进行电化学阻抗测量, 如图 3 所示. Nyquist 图中低频段和高频段分别出现的两个明显压缩半圆以及 Bode 图中频率-相位角曲线上的两个峰值均表明在电化学阻抗谱测量过程中出现两个弛豫响应, 分别对应两个明显的界面. 通常高频区对应表面氧化膜对表面电极电位扰动时的快速响应, 而低频区则对应与电化学腐蚀性能更为相关的双电层电容和 Faraday 响应特性^[14]. 此外, 已有广泛的报道表明^[15-17], Ni-Cr-Fe 合金表面在高温高压水环境中会形成 AB_2O_4 (A 代表 Fe^{2+} 和 Ni^{2+} , B 代表 Fe^{3+} 和 Cr^{3+}) 尖晶石类型的双层氧化膜: 连续致密富 Cr 的内层和分散疏松富 Fe 的外层. 基于此, 选择图 4 所示的等效电路对上述电化学阻抗谱测量结果进行拟合从而获得相应的阻抗值, 其阻抗值计算公式如下:

$$Z_\omega = R_s + \frac{1}{(j\omega Q_{OL})^n + \frac{1}{R_{OL} + \frac{1}{(j\omega Q_{BL})^n + \frac{1}{R_{BL}}}}} = R_s +$$



$$\frac{R_{BL} + R_{OL}(1 + (j\omega Q_{BL})^n R_{BL})}{(j\omega Q_{OL})^n [R_{BL} + R_{OL}(1 + (j\omega Q_{BL})^n R_{BL})] + 1 + (j\omega Q_{BL})^n R_{BL}} \quad (3)$$

式中: R_s 为溶液阻抗; 由于高温高压水环境中所形成的氧化膜的不均匀性与复杂性, 使固体电极的双电层电容的频响特性与“纯电容”并不一致, 通常使用常相位角元件 (CPE) 来代替理想电容. 本系统中 CPE_{OL} 表示溶液与工作电极之间的双电层电容; Q_{OL} 为内层氧化膜的 CPE 系数, Q_{OL} 对应外层氧化膜的 CPE 系数; ω 为角频率, $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$; n 是 CPE 指数, 大小一般在 0.5 ~ 1.0. R_{OL} 表示多孔的外层膜阻抗, CPE_{BL} 为内层膜的常相位角, R_{BL} 为内层氧化膜阻抗. 拟合结果如表 2 所示. 可见, 氯离子浓度主要影响内层氧化膜阻抗, 对外层氧化膜阻抗影响较小, 这与内层致密富 Cr 层氧化膜主导基体电化学腐蚀特性的机理相吻合. 对比发现, 氯离子浓度越高, 内层氧化膜阻抗越低, 抗均匀腐蚀性能越低. 此外, 氧化膜的厚度 δ 与其电容 C (单位 $\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$) 成反比, 即:

$$C = \varepsilon_r \varepsilon_0 / \delta \quad (4)$$

式中: ε_r 为氧化膜的介电常数; ε_0 为真空介电常数; 显然, 内层氧化膜的电容 C_{BL} 随着氯离子浓度增加而逐渐增加, 即内层氧化膜的厚度随之逐渐降低, 相应的电化学阻抗和抗腐蚀性能也必然逐渐降低.

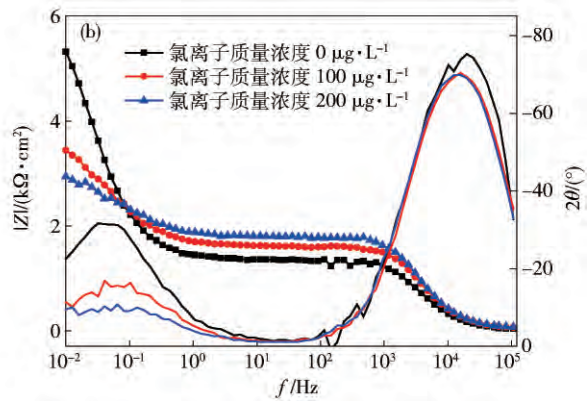


图 3 304SS 在不同氯离子浓度模拟一回路溶液中的化学阻抗谱. (a) Nyquist 图; (b) Bode 图

Fig. 3 EIS results for 304 stainless steel in simulated primary water with different chloride concentrations: (a) Nyquist plot; (b) Bode plot

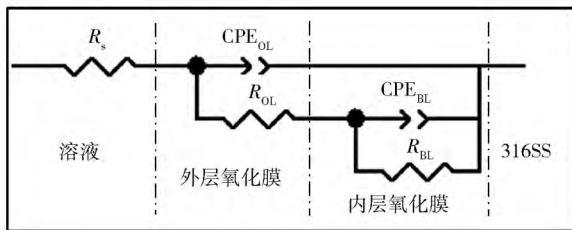


图 4 拟合 304 不锈钢化学阻抗谱结果的等效电路图

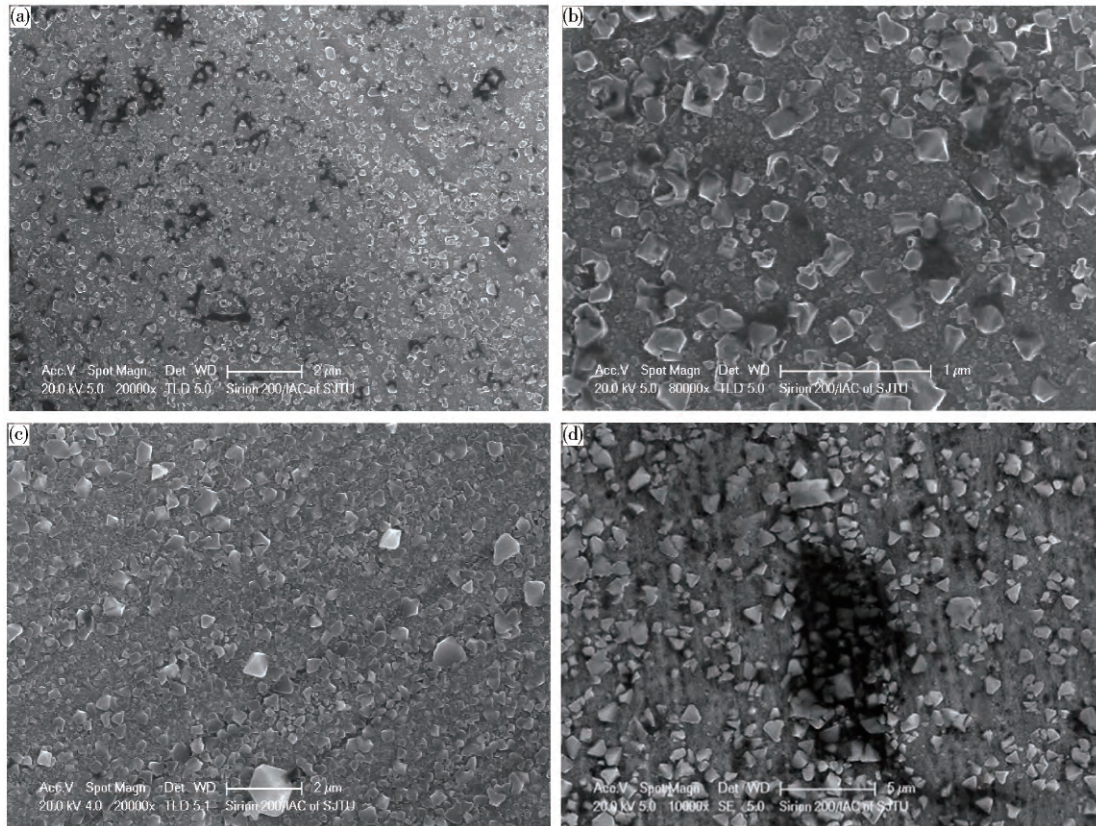
Fig. 4 Equivalent circuit used for simulating the EIS results of 304 stainless steel

图 5 为 304SS 在不同氯离子的硼锂水环境中浸泡 20 h 后的氧化膜形貌. 可以发现, 试样表面形成了双层氧化膜, 内层氧化膜十分致密, 外层氧化膜颗粒为多边形, 颗粒尺寸及颗粒间的间隙均较大. 能谱 (EDS) 分析结果表明外层颗粒主要为 Fe 的尖晶石, 而逐渐向内细小的氧化物颗粒 Cr 和 Ni 的含量逐渐增加, 颗粒越大, O 含量越高. Robertson^[18] 提出氧化膜的形成是一个溶解与沉积过程, 即由于 Fe、Ni 元素比 Cr 元素移动速率快, 故表面上的 Fe 和 Ni 首先溶解于溶液中, 并与溶液中氧化性物质反应, 其中的反应产物沉

表 2 不同氯离子的模拟一回路水环境中 304SS 的化学阻抗谱等效电路拟合数据

Table 2 Equivalent circuit parameters of 304 stainless steel in simulated primary water with different chloride concentrations

氯离子质量 浓度 / ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	$R_s /$ ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	$C_{OL} /$ ($10^{-8} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$)	n_{OL}	$R_{OL} /$ ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	$C_{BL} /$ ($10^{-3} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$)	n_{BL}	$R_{BL} /$ ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)
0	61.12	3.72	1.00	1746	0.68	0.59	7437
100	65.93	3.91	1.00	1799	1.20	0.75	4556
200	55.43	3.79	1.00	1712	1.80	0.62	1689

图 5 304SS 在不同氯离子质量浓度的模拟一回路水环境中浸泡 20 h 后的氧化膜形貌。(a), (b) 0; (c), (d) $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Fig. 5 Surface morphologies of the oxide films of 304 stainless steel exposed in simulated primary water with different chloride mass concentrations for 20 h respectively: (a), (b) 0; (c), (d) $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

积到试样表面,形成氧化膜,即外层氧化膜;而 Cr 与由溶液经过外层氧化膜向基体迁移的 O 反应,在基体与外层氧化膜之间形成内层氧化膜。因此可认为本实验中外层氧化物颗粒随着氯离子浓度增加而逐渐变大是由于氯离子吸附并进入氧化膜中占据 O 空缺的位置导致内层富 Cr 氧化膜难以进一步形成,且缺陷较多,大多数 O 直接与扩散出来的 Fe 反应生成富 Fe 的外层大颗粒氧化物,并不断长大;最终导致内层氧化膜厚度随氯离子浓度增加而逐渐降低,相应的电化学阻抗和抗腐蚀性能也随之逐渐降低,这与电化学阻抗所得结果相吻合。

由动电位极化曲线结果已知,氯离子浓度对 304SS 中二次钝化效应的影响机理与前期极化过程中形成的 Cr_2O_3 和 Fe_2O_3 氧化膜性能密切相关,故采用 X

射线光电子能谱技术对动电位极化到第二个活化峰 (-0.32 V) 后的试样进行表面氧化膜沿深度方向元素成分分析,如图 6 所示。发现沿氧化膜深度方向,Fe、Cr、Ni 和 O 的元素含量逐渐趋于稳定。已有研究表明 Fe 和 Ni 的氧化物在氯离子存在的高温高压水溶液中优先溶解^[19],结合氧化膜外疏内密的特征,可认为各元素开始稳定且 Ni 元素出现的位置为内外层氧化膜的分界点。比较可见,随着氯离子浓度的增加,外层氧化膜中 Fe 和 Ni 的氧化物优先溶解,逐渐变薄。同时,内层氧化膜中 Cr 元素含量和 Fe/Cr 质量比发生明显变化, $200 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 氯离子中 Fe/Cr 质量比最低,为 19/6;相反, $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 氯离子中 Fe/Cr 质量比最高,为 21/2。可见,动电位极化曲线中二次钝化效应与氧化膜中 Fe/Cr 质量比密切相关,且 Fe/Cr 质量比越低,内

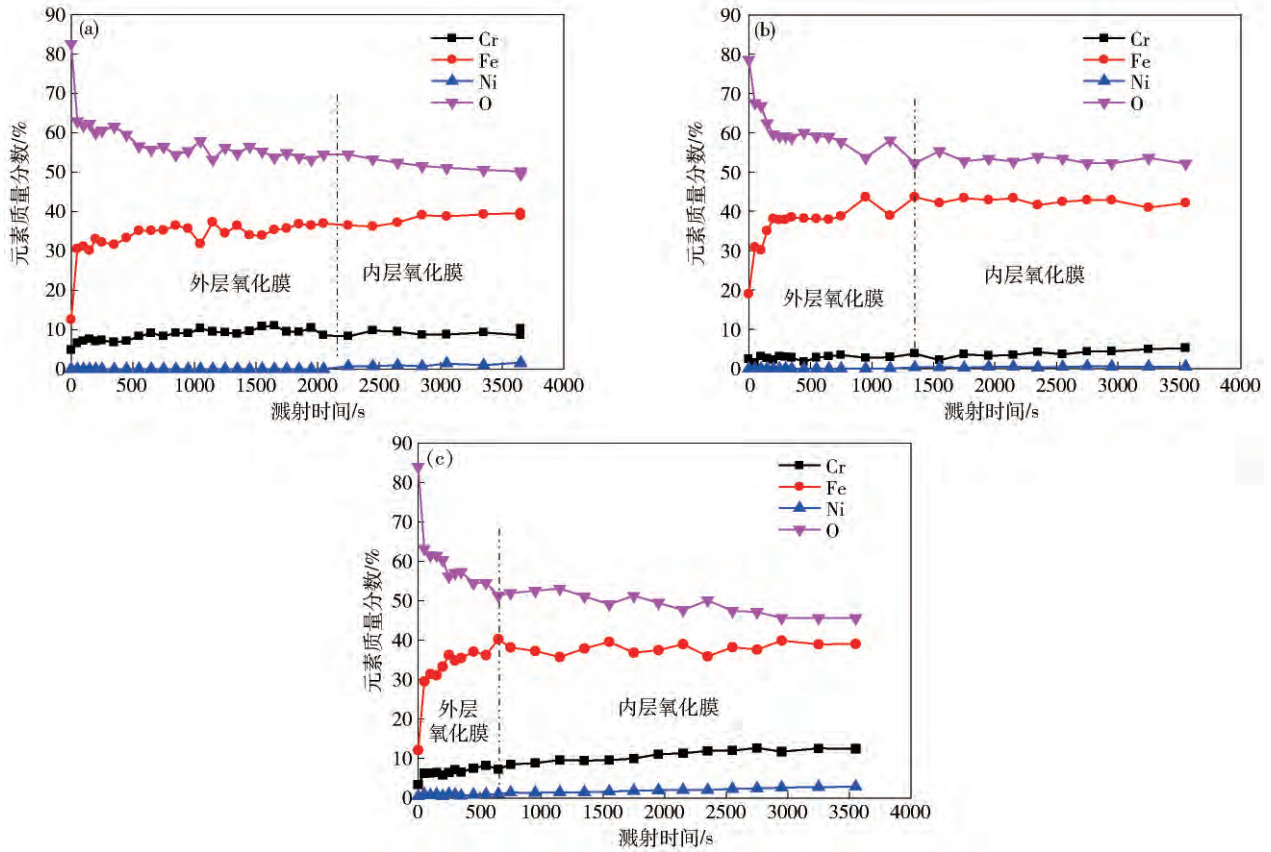


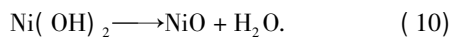
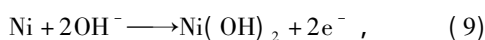
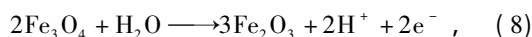
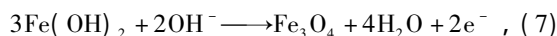
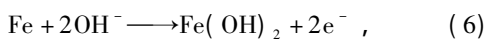
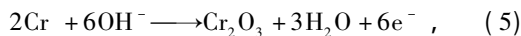
图 6 304SS 在不同氯离子质量浓度的模拟一回路水环境中动电位极化后的氧化膜中主要元素随溅射深度的变化. (a) $0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; (b) $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; (c) $200 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

Fig. 6 Depth profiles of main elements in the oxide film of 304 stainless steel after polarization in simulated primary water with different chloride mass concentrations: (a) $0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; (b) $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; (c) $200 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

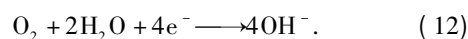
层氧化膜越稳定,二次钝化效应越佳,钝化电流密度越低.

2.2 溶解氧的影响

图 7 为 304SS 在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 的模拟 PWR 一回路水溶液随溶解氧浓度变化的动电位极化曲线. 由图可知,随着溶解氧浓度的升高,其腐蚀电位 E_{corr} 逐渐增加,自腐蚀电流密度 I_{corr} 和钝化电流密度 I_{pass} 均呈降低趋势,钝化区缩小. 动电位扫描时,304SS 在高温高压水环境中的阳极反应主要如下^[13, 20-21]:



阴极反应为:



根据完全除氧时,阴极极化主要为水的还原反应,电极自腐蚀电位 E_{corr} 必然在水的转变电位 $E_{\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}}$ 之下,

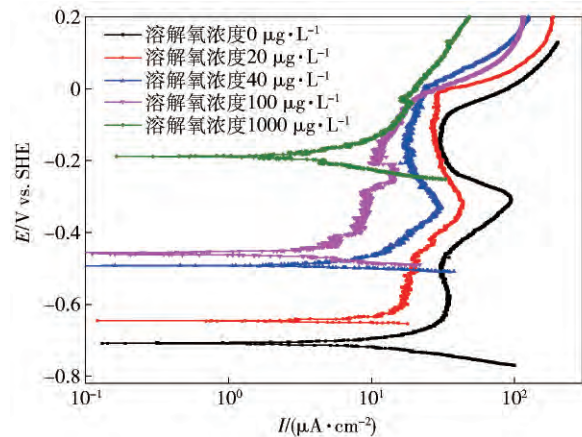


图 7 304SS 在不同溶解氧的模拟一回路水溶液中的极化曲线

Fig. 7 Potentiodynamic curves for 304 stainless steel in simulated primary water with different dissolved oxygen

随着溶解氧浓度的增加,自腐蚀电位逐渐增加,进入水的稳定区,此时阴极反应由 O_2 还原主导. 从 Poubaix 图^[10-12]和热力学角度分析,以 304SS 的极化曲线为例做图 8. 其中,曲线 a 为理论的阳极极化曲线,曲线 b_x ($x = 1 \sim 5$) 为溶解氧 $0, 20, 40, 100$ 和 $1000 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的阴极极化曲线, $E_{\text{corr}}(x = 1 \sim 5)$ 为腐蚀电位. 由方程式

(下式)可知

$$E_{O_2} = E_{O_2}^0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{O_2}}{\alpha_{OH^-}^4} \quad (13)$$

式中 $E_{O_2}^0$ 为氧气和水转变的平衡电极电势, E_{O_2} 为其标准电极电势, F 为法拉第常数, R 为气体常数, T 为绝对温度, p_{O_2} 为氧分压, $\alpha_{OH^-}^0$ 为 OH^- 活度。其中 $E_{O_2}^0$ 只与温度有关, 故在温度与溶液的 pH 维持不变, 而溶解氧浓度升高即 p_{O_2} 增大时, E_{O_2} 往正方向移动。因此曲线 b_2 ~ b_5 分别代表当溶解氧质量浓度 20、40、100 和 1000 $\mu g \cdot L^{-1}$ 时的阴极极化曲线。曲线 a 与曲线 b_2 、 b_3 、 b_4 、 b_5 的交点即分别为 304SS 在相应 DO 环境中的自腐蚀电位 E_{corr} , 故 E_{corr2} 、 E_{corr3} 、 E_{corr4} 、 E_{corr5} 随着溶解氧浓度的升高而增大。此外, 随着 E_{corr} 向正方向移动, 即离理论的过钝化电位 E_{ip} 的距离也缩短, 故钝化区随着溶解氧浓度的升高而缩小, 过钝化电位基本重合。在电位为 $-0.15 V$ 处做一条与 X 轴平行的直线, 与曲线 b_2 、 b_3 、 b_4 、 b_5 和 a 分别交于点 A、B、C、D 和 E, 与相应溶解氧浓度下的极化曲线分别交点 2、3、4、5, 则线段 AE、BE、CE 和 DE 的长度分别代表了电流 I_{pass2} 、 I_{pass3} 、 I_{pass4} 、 I_{pass5} 值的大小^[22], 因此表明钝化电流密度随着溶解氧浓度的升高呈降低趋势。

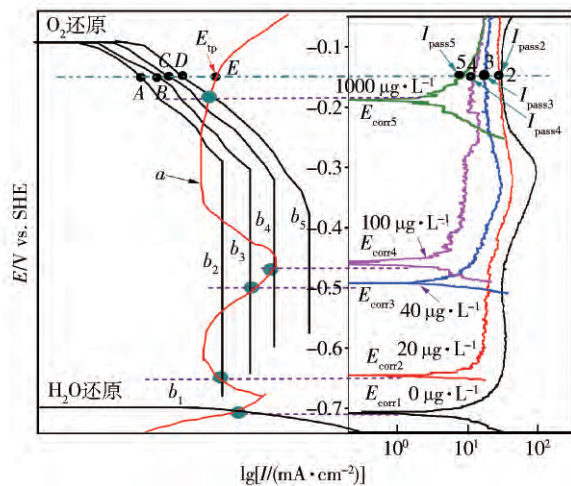


图8 304SS在不同溶解氧浓度下模拟一回路水溶液中的理论极化曲线

Fig.8 Ideal polarization curves for 304 stainless steel in simulated primary water with different dissolved oxygen concentrations

3 结论

(1) 氯离子浓度主要影响高电位下的二次钝化效应, 低电位下影响效果不明显, 结合 X 射线光电子能谱对氧化膜元素成分分析发现二次钝化效应与氧化膜中 Fe/Cr 质量比密切相关, Fe/Cr 质量比越低, 内层氧化膜越稳定, 二次钝化效果越佳, 钝化电流越低。

(2) 电化学阻抗谱和扫描电镜结果表明, 随着氯离子浓度增加, 内层氧化膜厚度逐渐减小, 氧化膜阻抗

逐渐降低, 表面外层氧化物颗粒和间隙逐渐增大, 耐腐蚀性能降低。

(3) 溶解氧对 304SS 电化学性能的影响主要取决于阴极 O_2 还原反应电流密度曲线, 随着溶解氧浓度的升高, 其腐蚀电位 E_{corr} 逐渐增加, 自腐蚀电流密度 I_{corr} 和钝化电流密度 I_{pass} 均呈降低趋势, 钝化区缩小。

致谢

感谢上海交通大学分析测试中心提供微观分析。

参 考 文 献

- [1] Da Cunha Belo M, Walls M, Hakiki N E, et al. Composition, structure and properties of the oxide films formed on the stainless steel 316L in a primary type PWR environment. *Corros Sci*, 1998, 40(2): 447
- [2] Anoop M B, Rao K B, Lakshmanan N. Safety assessment of austenitic steel nuclear power plant pipelines against stress corrosion cracking in the presence of hybrid uncertainties. *Int J Pressure Vessels Piping*, 2008, 85(4): 238
- [3] Li Y K, Lu S P, Li D Z, et al. Remaining life prediction of the core shroud due to stress corrosion cracking failure in BWRs using numerical simulations. *J Nucl Sci Technol*, 2015, 52(1): 96
- [4] Homonnay Z, Kuzmann E, Varga K, et al. Comprehensive investigation of the corrosion state of the heat exchanger tubes of steam generators: Part II. Chemical composition and structure of tube surfaces. *J Nucl Mat*, 2006, 348(1): 191
- [5] Bosch R W, Féron D, Celis J P. *Electrochemistry in Light Water Reactors: Reference Electrodes, Measurement, Corrosion and Tribocorrosion Issues*. Washington: CRC Press, 2007
- [6] Duan Z, Arjmand F, Zhang L, et al. Investigation of the corrosion behavior of 304L and 316L stainless steels at high-temperature borated and lithiated water. *J Nucl Sci Technol*, 2015, 53(9): 1
- [7] Niedrach L W. Use of a high temperature pH sensor as a "Pseudo-Reference Electrode" in the monitoring of corrosion and redox potentials at 285 °C. *J Electrochem Soc*, 1982, 129(7): 1445
- [8] Lin C C, Smith F R, Ichikawa N, et al. Electrochemical potential measurements under simulated BWR water chemistry conditions. *Corrosion*, 1992, 48(1): 16
- [9] Kim Y J. Analysis of oxide film formed on type 304 stainless steel in 288 °C water containing oxygen, hydrogen, and hydrogen peroxide. *Corrosion*, 1999, 55(1): 81
- [10] Pourbaix M. *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*. Houston: NACE, 1966
- [11] Beverskog B, Puigdomenech I. Pourbaix diagrams for the ternary system of iron-chromium-nickel. *Corrosion*, 1999, 55(11): 1077
- [12] Chen C M, Aral K, Theus G J. *Computer-calculated Potential pH Diagrams to 300 °C. Volume 2: Handbook of Diagrams*. EPRI NP-3137. Alliance: The Babcock & WilcoX Company, 1983
- [13] Tachibana M, Ishida K, Wada Y, et al. Determining factors for anodic polarization curves of typical structural materials of boiling

- water reactors in high temperature-high purity water. *J Nucl Sci Technol*, 2012, 49(2): 253
- [14] Li X H, Wang J Q, Han E H, et al. Corrosion behavior for Alloy 690 and Alloy 800 tubes in simulated primary water. *Corros Sci*, 2013, 67: 169
- [15] Stellwag B. The mechanism of oxide film formation on austenitic stainless steels in high temperature water. *Corros Sci*, 1998, 40(2): 337
- [16] Ziemniak S E, Hanson M, Sander P C. Electropolishing effects on corrosion behavior of 304 stainless steel in high temperature, hydrogenated water. *Corros Sci*, 2008, 50(9): 2465
- [17] Cristofaro N De, Piantini M, Zacchetti N. The influence of temperature on the passivation behaviour of a super duplex stainless steel in a boric-borate buffer solution. *Corros Sci*, 1997, 39(12): 2181
- [18] Robertson J. The mechanism of high temperature aqueous corrosion of steel. *Corros Sci*, 1989, 29(11): 1275
- [19] Kocijan A, Donik Č, Jenko M. Electrochemical and XPS studies of the passive film formed on stainless steels in borate buffer and chloride solutions. *Corros Sci*, 2007, 49(5): 2083
- [20] Sun H, Wu X Q, Han E H, et al. Effects of pH and dissolved oxygen on electrochemical behavior and oxide films of 304SS in borated and lithiated high temperature water. *Corros Sci*, 2012, 59: 334
- [21] Huang J B, Wu X Q, Han E H. Electrochemical properties and growth mechanism of passive films on Alloy 690 in high-temperature alkaline environments. *Corros Sci*, 2010, 52(10): 3444
- [22] Feng Z C, Cheng X Q, Dong C F, et al. Effects of dissolved oxygen on electrochemical and semiconductor properties of 316L stainless steel. *J Nucl Mater*, 2010, 407(3): 171