# 690 合金在 NaCl 溶液中的电化学行为研究

乔岩欣 任爱 刘飞华

苏州热工研究院有限公司 苏州 215004

摘要: 利用动电位极化曲线、电化学阻抗谱和电流-时间响应曲线对 690 合金在 NaCl 溶液中的电化学行为进行了研究。结果表明, 690 合金在不同浓度的 NaCl 溶液中均表现出阳极钝化现象,腐蚀速率随 NaCl 浓度的升高而增加。钝化后 690 合金的耐蚀性提高,在1% NaCl 溶液中生成的钝化膜较致密。钝化时间小于 1096 s时 690 合金在 0.1% NaCl 中的腐蚀电流密度低于其在 1% NaCl 中的腐蚀电流密度。当钝化时间大于 1096 s时 690 合金在 0.1% NaCl 中的腐蚀电流密度反而高于其在 1% NaCl 中的腐蚀电流密度。

关键词: 690 合金 腐蚀 电化学 钝化膜
中图分类号: TG172.5 文献标识码: A 文章编号: 1005-4537 (2012) 02-0146-05

## 1 前言

蒸汽发生器是压水堆核电站的关键设备,其核心 部件是传热管。传热管发生腐蚀会对核电站运行的经 济性和安全性造成严重影响。大约有 30%~40%的压 水堆因为蒸汽发生器传热管损伤而影响正常运行、降 低功率运行或被迫停堆,甚至更换蒸汽发生器,由此 而带来巨额经济损失。上世纪 60 年代,人们选用镍 基合金 600 作为蒸汽发生器的传热管材,但长期运 行过程中却发现 600 合金对点蚀、晶间腐蚀和应力 腐蚀敏感。90 年代初 690 合金正式用作蒸汽发生器 的传热管,目前几乎所有新设计和在建核电站的蒸 汽发生器都选用 690 合金管材作为传热管,并且许 多原来使用 18-8 不锈钢管或 600 合金管的蒸汽发生 器机组也纷纷更换为 690 传热管<sup>[1]</sup>,并且也开展了 很多有关 690 合金传热管腐蚀行为的研究<sup>[2~5]</sup>。

蒸汽发生器在运行过程中由于冷凝器泄露、磷酸盐水处理、化学保养和封焊等原因使某些有害杂质(如 Na<sup>+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Cl<sup>-</sup>、OH<sup>-</sup>、Pb等)进入传热管的二次侧并在密封、过热的管板缝隙处富集浓缩,形成高腐蚀性的环境,造成传热管的腐蚀失效<sup>[6]</sup>。通常认为,合金表面的腐蚀产物膜对合金的耐蚀性能有重要作用<sup>[7]</sup>。研究者对镍基合金在高温高压水中的

通讯作者: 乔岩欣, E-mail: qiaoyanxin2009@cgnpc.com.cn

腐蚀产物膜展开了广泛研究,发现腐蚀产物膜为双 层结构<sup>[2,8]</sup>,但膜的结构、化学成分以及对基体的保 护性能等问题仍然存在争议<sup>[9,10]</sup>,有关腐蚀性离子 存在条件下的膜结构分析的研究相对较少。高温高 压水环境中的腐蚀是液相反应,本质上也是电化学 过程,用电化学方法原位研究 690 合金的腐蚀行为 具有重要意义<sup>[11]</sup>。Cl<sup>-</sup>能破坏材料表面的钝化膜, 使材料产生点蚀 [12,13], 点蚀是一种破坏性大而又难 以及时发现的腐蚀形态, 点蚀还可以作为裂纹源, 在 应力作用下导致应力腐蚀破裂,引起传热管的过早 破坏,甚至发生灾难性事故。文献 [14,15] 利用循环 极化和慢应变速率拉伸法研究了 pH 值和 Cl- 浓度 对 690 合金在 NaCl 环境中的腐蚀行为的影响, 但相 应的影响机理仍不清楚。本文以 690 合金为研究对 象,用电化学方法研究 Cl-对 690 合金腐蚀行为的 影响。

## 2 实验方法

实验材料为 690 合金,其化学成分为 (mass%): C 0.020, Si 0.210, Mn 0.140, P 0.007, S 0.001, Ni 58.640, Cr 30.470, Fe 9.970, N 0.027。实验前先将 690 合金用线切割切成尺寸为 10 mm×10 mm×5 mm 的样品。试样先用丙酮除油,然后用铜导线焊接,留 出 1 cm<sup>2</sup> 的工作面积制成工作电极,非工作表面用 环氧树脂和聚酰胺树脂密封。将工作面用砂纸逐级 打磨至 800<sup>#</sup>,然后依次用超纯水和丙酮清洗,干燥后 备用。实验介质为 1% NaCl 和 0.1% NaCl 溶液,均 用分析纯 NaCl 和蒸馏水配制而成。

电化学实验在容积为 1.5 L 的玻璃容器内进

**定稿日期**: 2011-11-21

**基金项目**: 江苏省自然科学基金项目 (BK2011317) 和广东核电集 团项目 (CGNPC2010S096-09) 资助

**作者简介**: 乔岩欣, 男, 1980 年生, 博士, 高级工程师, 研究方向 为核电站结构材料的腐蚀和应力腐蚀

行,采用标准三电极系统,参比电极为饱和甘汞电极 (SCE),辅助电极为铂电极,工作电极为待测样品。 电化学测量采用 Solartron 1287 恒电位仪和 1260 锁 相放大器。所有电位都是相对于饱和甘汞电极的电 位,测试温度为室温。测试前,试样均在 -1.2 V 条 件下极化 180 s 以除去工作电极表面在空气中形成的 氧化膜,待自腐蚀电位 - 时间曲线稳定后,再开始其 它电化学测量。动电位极化曲线的扫描速度为 0.333 mV/s。电化学阻抗谱(EIS)的激励信号为 10 mV, 扫描频率范围为 100 kHz~10 mHz。电流 - 时间曲线 在 0.2 V 进行,测量前先将样品在 -1.2 V 电位下极 化 180 s,然后在 0.2 V 测量其腐蚀电流密度,测量 时间为 1800 s。所有曲线的测量均要求至少进行三 次,以便判断实验结果的准确性,减小不确定因素对 实验结果的影响,将实验误差降至最低。

## 3 结果与讨论

## 3.1 极化曲线

图 1 为 690 合金在 1%和 0.1% NaCl 溶液中所测 得的极化曲线。在两种浓度的 NaCl 溶液中 690 合金 的极化曲线阳极区均表现出阳极钝化现象,但钝化膜 稳定存在的电位区间不同, Cl<sup>-</sup> 浓度越低钝化膜越稳 定,且稳定存在的电位范围也越宽。690 合金钝化膜 的稳定性强烈依赖于溶液中的 Cl<sup>-</sup> 浓度,当阳极电 位高于某一电位时,钝化膜变得不稳定,钝化膜中点 蚀的萌生和湮灭过程造成极化曲线中阳极电流密度 出现震荡。表 1 为根据图 1 中的极化曲线拟合得到 的 690 合金在不同浓度 NaCl 溶液中的自腐蚀电位和 利用 Tafel 外推法得到的腐蚀电流密度。由表可知, 随着溶液浓度的增加腐蚀电位稍有下降, 690 合金在 1% NaCl 中的腐蚀速率为 0.1% NaCl 中的 2.2 倍。



Fig.1 Potentiodynamic polarization curves of 690 alloy in 1% and 0.1% NaCl solution

 
 Table 1
 Corrosion potential and corrosion current density for alloy 690 in tested solution

Solution	$E_{\rm corr}/$ V (vs SCE)	$I_{\rm corr}/~{\rm A}{\cdot}{\rm cm}^{-2}$
1% NaCl	-0.45	$1.1 \times 10^{-5}$
0.1% NaCl	-0.47	$5.0 \times 10^{-6}$

#### 3.2 电化学阻抗谱

图 2 为 690 合金在 1%和 0.1% NaCl 溶液中所 测得的电化学阻抗谱。容抗弧的大小与材料的耐腐 蚀性有关,容抗弧越大材料的耐蚀性越好。由图中可 知,690合金在两种溶液中的阻抗均表现为一个单一 的容抗弧, 0.1% NaCl 溶液中的容抗弧大于 1% NaCl 溶液中试样的容抗弧, 表明在 Cl-浓度较低的溶液 中生成的钝化膜具有更好的保护性, 钝化膜中发生 的过程是离子转移过程,即 690 合金的腐蚀过程为 Cl- 在钝化膜中的传输过程<sup>[16,17]</sup>。690 合金表面钝 化膜与溶液接触面的双电层结构可以用图 3 所示的 模拟电路来拟合,其中 R<sub>s</sub>为溶液电阻, R<sub>t</sub>为电荷转 移电阻, C 为双电层电容。表 2 为两种浓度下电化学 阻抗谱对应的模拟电路的各元件参数值, $R_{t}$  值越大 表示试样的腐蚀阻力越大,腐蚀速率越低。由表2可 知, Rt 值随着溶液浓度的增加而降低, 这与图 1 中 的极化曲线结论相一致,均表明在 1% NaCl 溶液中 690 合金的腐蚀速率较高。

#### 3.3 恒电位 I-t 瞬态响应

图 4 为 690 合金在 1%和 0.1% NaCl 溶液中所 测得的恒电位 *I-t* 响应曲线。开始测量之前,所有试



Fig.2 Nyquist plots for alloy 690 measured in 1% and 0.1% NaCl solution



Fig.3 Equivalent circuit used for quantitative evaluation of EIS spectra

Table 2Equivalent circuit parameters for alloy 690 in 1%and 0.1% NaCl solution

Solution	$R_{ m s}/\Omega{\cdot}{ m cm}^2$	$C/{\rm F}{\cdot}{\rm cm}^{-2}$	$R_{ m t}/\Omega{\cdot}{ m cm}^2$
1% NaCl	8.87	$3.34{ imes}10^{-5}$	$1.24{ imes}10^4$
0.1% NaCl	14.24	$2.93 \times 10^{-5}$	$1.43{\times}10^{-4}$

样均在-1.2 V 电位下极化 180 s, 以除去工作电极表 面在空气中形成的氧化膜,然后在选定的电位下用恒 电位方法进行阳极极化以形成钝化膜。从图中可知, 在两种浓度的溶液中,由于在测量开始的很短时间 内,钝化膜在金属表面上形核并生长的速度大于钝 化膜的溶解速度,导致电流急剧减小,当在合金表面 形成一层完整的钝化膜后、腐蚀电流密度趋向于稳 定。并且腐蚀电流密度随测试时间的增加逐渐降低, 钝化膜保持良好的稳定性,没有出现电流波动。在成 膜时间小于 1096 s 时, 690 合金在 1% NaCl 中的腐 蚀电流密度 Ip1 大于其在 0.1% NaCl 中的腐蚀电流 密度 I<sub>p2</sub>, 当成膜时间大于 1096 s 时 I<sub>p1</sub> 小于 I<sub>p2</sub>, 表 明在成膜时间小于 1096 s 时 690 合金在 1% NaCl 中 的腐蚀速率高于其在 0.1% NaCl 中的腐蚀速率, 而 成膜时间大于 1096 s 时 690 合金在 1% NaCl 中的腐 蚀速率反而低于其在 0.1% NaCl 中的腐蚀速率, 这 可能是由于在高浓度和低浓度的溶液中腐蚀机制不 同所致。

钝化膜的生成过程中电流与时间可用下列关系 式表示<sup>[18]</sup>:

$$\lg I = \lg A - k = \lg t \tag{1}$$

式中, *I* 为电流密度, *A* 为与外加电位有关的常数, *k* 为曲线斜率, *t* 为测量时间。Szklarska 的研究<sup>[19]</sup> 表明, 当k = -1 时表明在此电位下形成致密的高保护性钝化膜; 当k = -0.5 则表明所形成的膜为疏松多 孔膜。图 5 是 690 合金在两种 NaCl 溶液中的 *I-t* 响应双对数曲线,式(1)中的 *k* 值可以根据图 5 中曲线的斜率拟合。1% NaCl 溶液中的 *k* 为 -0.76, 而在 0.1% NaCl 中 *k* 值为 -0.57, 两种溶液中曲线的 *k* 值 均小于 -0.5, 表明两种溶液中形成的钝化膜本身存在缺陷<sup>[20]</sup>,但 1% NaCl 中形成的钝化膜较致密。

钝化膜的 I-t 曲线可以直接反应出钝化膜对基体 的保护能力。当材料发生钝化时, 溶液中的阴离子/阳 离子和钝化膜处于一个相对的动态平衡状态, 此时阴 离子/阳离子通过钝化膜的迁移过程是整个腐蚀过程



Fig.4 Current-time transients for 690 alloy in 1% and 0.1% NaCl solution

的控制步骤,单位时间内穿过钝化膜的离子数目与钝 化过程的电流密度成正比<sup>[21]</sup>。在外加电位为 0.2 V 和成膜时间小于 1096 s 时,虽然 1% NaCl 中的钝化 膜较致密,但是溶液中的离子浓度较高,单位时间通 过钝化膜/溶液界面的离子数目较多,因此导致其电 流密度较大。当成膜时间大于 1096 s 时,虽然 1% NaCl 溶液中离子数量较多,但是合金表面生成的钝 化膜较致密,造成单位时间内通过钝化膜/溶液界面 的离子数目反而比 0.1% NaCl 溶液中的少,导致 690 合金在 1% NaCl 中的腐蚀电流密度反而较低。

#### 3.4 钝化膜的电化学阻抗谱

图 6 为 690 合金样品在浓度为 1%和 0.1% NaCl 溶液中钝化 1800 s 后所测得的电化学阻抗谱。由图 中可知,两种浓度的 NaCl 溶液中的电化学阻抗谱亦 为单一的容抗弧,阻抗谱的拟合电路也可以利用图 3 所示的电路来拟合。与图 2 中的阻抗谱相比,同一浓 度下钝化后 690 合金的阻抗值均较大,即表示钝化可 以提高 690 合金的耐蚀性,阳极钝化后的钝化膜对基 体有更好的保护作用。表 3 为 690 合金在两种浓度 NaCl 中电化学阻抗谱对应的模拟电路的参数值。1% NaCl 中 R<sub>t</sub> 的值较大,表明钝化后 690 合金表面钝 化膜对基体的保护能力更好,这与 *I-t* 曲线的结果相 一致。

材料表面钝化膜的厚度可以用下式估算<sup>[22]</sup>:



Fig.5 Double logarithmic plots of current-time for 690 alloy in 1% and 0.1% NaCl solution



Fig.6 Nyquist plots for 690 alloy passivated at 0.2 V in 1% and 0.1% NaCl solution

Table 3Equivalent circuit parameters for 690 alloy in 1%and 0.1% NaCl solution

Solution	$R_{\rm s}/\Omega{\cdot}{\rm cm}^2$	$C/{\rm F}{\cdot}{\rm cm}^{-2}$	$R_{ m t}/\Omega{\cdot}{ m cm}^2$
1% NaCl	66.34	$2.88 { imes} 10^{-5}$	$1.65{\times}10^4$
0.1% NaCl	159.00	$2.74{\times}10^{-5}$	$1.40{\times}10^4$
		1	

$$C = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 A}{d_{\rm ox}} \tag{2}$$

其中,  $\varepsilon_0$  为真空介电常数,  $\varepsilon$  为钝化膜的相对介电常数, A 为试样有效面积, C 为电容,  $d_{ox}$  为钝化膜的厚度。双电层电容值从电化学阻抗谱中拟合得到。由于在不同溶液中形成的钝化膜的介电常数和钝化膜性能并不完全一样,因此只能粗略估计钝化膜的厚度。 但是,不同溶液中得到的钝化膜的双电层电容值可以用来反映钝化膜厚度的变化趋势。从表 3 拟合出的钝化膜的电容值可知,在 1% NaCl 中钝化膜的界面电容较高,亦即表明 690 合金在 1% NaCl 中生成的钝化膜较薄。

## 4 结论

690 合金在不同浓度的 NaCl 溶液中均表现出阳极钝化现象, NaCl 浓度越高, 690 合金的腐蚀速率也越高。在外加电位为 0.2 V 并且极化时间小于 1096 s时, 690 合金在 1% NaCl 中的腐蚀电流密度(于其在 0.1% NaCl 中的腐蚀电流密度; 当钝化时间大于 1096 s时, 690 合金在 1% NaCl 中的腐蚀电流密度 反而高于其在 0.1% NaCl 中的腐蚀电流密度, 这可能是由于腐蚀机制不同所致。极化 1800 s后, 690 合金在 1% NaCl 中形成的钝化膜更致密, 但是钝化膜 的厚度较薄。

### 参考文献

- Dong Y, Gao Z Y. Development of nuclear power industry and research of alloy Inconel 690 in China [J]. Special Steel Technol., 2004, 9(3): 45-48
   (董毅, 高志远. 我国核电事业的发展与 Inconel690 合金的研制 [J]. 特钢技术, 2004, 9(3): 45-48)
- [2] Huang F, Wang J Q, Han E H, et al. Effect of Cl<sup>-</sup> concentration and temperature on the corrosion behavior of alloy 690 in borate buffer-solution[J]. Acta Metall. Sin., 2011, 47(7): 809-815
  (黄发, 王俭秋, 韩恩厚等. 硼酸缓冲溶液中 Cl<sup>-</sup> 浓度和温度对

(頃及, 土位秋, 种忌厚等. 咖酸级评俗极中 Ci 浓度和温度对 690 合金腐蚀行为的影响 [J]. 金属学报, 2011, 47(7): 809-815)

[3] Hu Y S, Wang J Q, Ke W, et al. Corrosion behavior of alloy 690TT in high temparature lead-containing caustic solution[J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2010, 30(6): 427-432

(胡轶嵩, 王俭秋, 柯伟等. 690TT 合金在高温含铅碱液中的腐 蚀行为 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2010, 30(6): 427-432)

[4] Yu Y F, Wang H, Hu S L. Some corrosion problems of alloy 690TT in special environments[J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2010, 30(3): 251-256 (余远方, 王辉, 胡石林. 690TT 合金在特殊环境下的腐蚀问题)

(余远方, 土辉, 胡石林. 69011 合金在特殊环境下的腐蚀问题 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2010, 30(3): 251-256)

- [5] Liu S E, Zhu Z Y, Ke W, et al. The influence of chemical composition and microstructure on corrosion behavior[J]. Corros. Sci. Prot. Technol., 1995, 7(2): 146-150
  (刘素娥, 朱自勇, 柯伟等. 690 合金的成分和显微组织对腐蚀行为的影响 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 1995, 7(2): 146-150)
- [6] Rooyen D V. Review of the stress corrosion cracking of Inconel 600[J]. Corrosion, 1975, 31: 327
- Terachi T, Fujii K, Arioka K. Microstructure characterization of SCC crack tip and oxide film for SUS 316 stainless steel in simulated PWR primary water at 320 degree C[J].
   J. Nucl. Sci. Technol., 2005, 42: 225-232
- [8] Panter J, Viguier B, Cloué J M, et al. Influence of oxide films on primary water stress corrosion cracking initiation of alloy 600[J]. J. Nucl. Mater., 2006, 348: 213-221
- [9] Machet A, Galtayries A, Zanna S L K, et al. XPS and STM study of the growth and structure of passive films in high temperature water on a nickel-base alloy[J]. Electrochim. Acta, 2004, 49: 3957-3964
- [10] Lemire R J, McRae G A. The corrosion of Alloy 690 in high-temperature aqueous media-thermodynamic considerations[J]. J. Nucl. Mater., 2001, 294: 141-147
- [11] Bosch R W, Féron D, Celis J P. Electrochemistry in Light Water Reactors, Reference Electrodes, Measurement, Corrosion and Tribocorrosion Issues[M]. Cambridge: Woodhead Publishing in Materials, 2007
- [12] Gavele J R, Torrest R M, Carranza R M. Passivity breakdown, its relation to pitting and stress-corrosion-cracking processes[J]. Corros. Sci., 1990, 31: 563-571
- [13] Pistorius P C, Burstein G T. Growth of corrosion pits on stainless steel in chloride solution containing dilute sulphate[J]. Corros. Sci., 1992, 33: 1885-1897
- [14] Chen Y Y, Chou L B, Shih H C. Factors affecting the electrochemical behavior and stress corrosion cracking of Alloy 690 in chloride environments[J]. Mater. Chem. Phys., 2006, 97: 37-49
- [15] Briceño D G, Castaño M L, García M S. Stress corrosion cracking susceptibility of steam generator tube materials in AVT (all volatile treatment) chemistry contaminated with lead[J]. Nucl. Eng. Des., 1996, 165: 161-169
- [16] Qiao Y X, Zheng Y G, Ke W, et al. Electrochemical behavior of high nitrogen stainless steel in acidic solutions[J]. Corros. Sci., 2009, 51: 979-986
- [17] Li C, Du C W, Li Z Y, et al. Characteristic of electrochemical impedance spectroscopy for X100 pipeline steel in water-saturated acidic soil[J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2011, 31(5): 377-380
  (李超, 杜翠薇, 刘智勇等. X100 管线钢在水饱和酸性土壤中的 电化学阻抗谱特征 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2011, 31(5): 377-380)
- [18] Hassan H H. Effect of chloride ions on the corrosion behavior of steel in 0.1 M citrate[J]. Electrochim. Acta, 2005, 51: 526-535
- [19] Szklarska S Z. Pitting corrosion of aluminum[J]. Corros. Sci., 1998, 41: 1743-1767
- [20] Newman R C, Shahrabi T. The effect of alloyed nitrogen or dissolved nitrate ions on the anodic behavior of austenitic stainless steel in hydrochloric acid[J]. Corros. Sci., 1987, 27: 827-838
- [21] Hoar T P. The production and breakdown of the passivity of metals[J]. Corros. Sci., 1967, 7: 341-355
- [22] Wallinder D, Pan J, Leygraf C, et al. EIS and XPS study of surface modification of 316LVM stainless steel after passivation[J]. Corros. Sci., 1998, 41: 275-289

QIAO Yanxin, REN Ai, LIU Feihua

Suzhou Nuclear Power Research Institute, Suzhou 215004

Abstract: The electrochemical behavior of alloy 690 in NaCl were investigated by means of potentiodynamic polarization curves, electrochemical impendence spectrum and current-time transient curves. Alloy 690 exhibited anodic passivation behavior in tested solution. The corrosion rate of alloy 690 increased with the increase of NaCl concentration in tested solution. The passive film of alloy 690 formed in 1% NaCl was relatively compact compared with that in 0.1% NaCl at applied potential of 0.2 V. The corrosion current density of alloy 690 in 1% NaCl ( $I_{p1}$ ) was higher than that in 0.1% NaCl ( $I_{p2}$ ) when passivation periods less than 1096 s. The value of  $I_{p1}$  was lower than  $I_{p2}$  when passivation periods longer than 1096 s.

Key words: alloy 690, corrosion, electrochemical, passive film