

核电厂闭式冷却水系统中烯基胺乙基咪唑啉的缓蚀性能

肖 艳^{1,2}, 田朝晖^{1,2}, 林根仙^{1,2}, 王 琳³, 宋利君^{1,2}, 孙 云^{1,2}

(1. 苏州热工研究院有限公司, 苏州 215004; 2. 国家核电厂安全及可靠性工程技术研究中心, 苏州 215004;
3. 生态环境部核与辐射安全中心, 北京 102445)

摘要: 采用浸泡腐蚀试验、电化学测试和表面分析等方法, 在模拟核电站闭式冷却水(CCW)系统工况下, 研究了烯基胺乙基咪唑啉(IM)缓蚀剂对CCW系统关键材料20G碳钢的缓蚀效果, 分析了其缓蚀机理, 并通过热重分析考察了IM在CCW系统环境中的热稳定性。结果表明: 当IM质量分数为30 mg/kg时, 其对20G碳钢的缓蚀率就可达到99%以上; 在除盐水中添加60 mg/kg IM就可与添加75 mg/kg磷酸钠起到相同的缓蚀效果(缓蚀率99.9%以上); 随着IM含量增加, 20G碳钢的自腐蚀电位正移, 腐蚀电流密度减小; IM分子在240 °C左右开始发生分解, 到500 °C基本分解完成。IM为阳极型缓蚀剂, 通过吸附在20G碳钢表面形成保护膜缓解其腐蚀。

关键词: 咪唑啉; 20G碳钢; 闭式冷却水(CCW); 缓蚀; 吸附

中图分类号: TG174 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-748X(2024)11-0017-06

核电厂的闭式冷却水(CCW)系统主要包括设备冷却水、冷冻水和常规岛闭路冷却水等, 主要作用是对核电厂各种热交换设备包括核安全相关设备进行冷却。正常运行工况下, CCW系统主要材料碳钢处于低温含氧水环境中, 有明显的腐蚀倾向, 若腐蚀失控可能导致设备提前失效; 腐蚀产物在换热器表面迁移沉积, 会影响热交换器的换热效率, 甚至堵塞管道; 此外, 铜的腐蚀产物还会增加不锈钢换热管发生应力腐蚀破裂的风险。因此, 对CCW系统采取有效的防腐蚀措施至关重要。

通常通过添加缓蚀剂来抑制CCW系统服役材料的腐蚀过程, 缓蚀剂种类有阴极缓蚀剂、阳极缓蚀剂、成膜缓蚀剂、联氨和pH控制剂等^[1-4]。磷酸钠(TSP)是一种常用的阳极缓蚀剂, 可在阳极区域形成一层保护性薄膜, 有效阻止金属氧化溶解。在国内压水堆核电厂CCW系统中, 磷酸盐的质量分数通常控制在150~300 mg/kg, 远高于GB 8978—2002《污水综合排放标准》规定的磷酸盐一级排放标准($\leq 0.5 \text{ mg/kg}$, 以磷元素计)。部分电厂在运行过程中出现铁铜离子和悬浮物超标问题, 因此向缓蚀剂

配方中添加了亚硝酸钠或甲基苯并三氮唑^[5], 或将缓蚀剂更换成钼酸盐+亚硝酸盐+铜缓蚀剂+氢氧化锂+联氨的复合配方^[6-8]。随着环保管控力度的提高, 低磷低氮低毒是CCW系统缓蚀剂的发展趋势^[9]。

咪唑啉类缓蚀剂具有低毒性、高缓蚀效率、良好的热稳定性和环境友好等特性, 被广泛用于锅炉酸洗和富含CO₂油田的水处理^[10-13]。咪唑啉衍生物分子结构包括两部分: 亲水的含氮五元咪唑环和疏水的长碳氢链(R1), 咪唑环上的侧链会影响缓蚀剂与金属表面分子的反应活性和结合强度^[14], 碳链有助于咪唑啉在金属表面吸附形成疏水膜。根据碳链上含有的官能团类型, 可将咪唑啉衍生物分为季铵盐型、酰胺型、油酸基羟乙基型和环烷基型。

作者采用腐蚀浸泡试验、电化学测试和表面分析等方法, 研究了20G碳钢在模拟核电站CCW系统工况下的腐蚀行为, 分析了烯基胺乙基咪唑啉缓蚀剂的缓蚀效果和缓蚀机理, 并与国内CCW系统常用的磷酸钠缓蚀剂进行了对比; 同时开展了咪唑啉在CCW系统环境中的热稳定性分析, 为咪唑啉在核电站CCW系统中的应用评估提供参考。

收稿日期: 2024-07-19

通信作者: 王琳(1973—), 正高级工程师, 硕士, 主要从事核动力厂审评工作, 15210029909, wanglin2258@163.com

1 试 验

1.1 试验材料

试验材料为核级20G碳钢, 其化学成分见

表 1, 显微组织主要为铁素体和珠光体, 如图 1 所示。使用线切割切取试样: 浸泡腐蚀试样尺寸为 30 mm×20 mm×2 mm, 电化学测试试样尺寸为 10 mm×10 mm×4 mm。用水砂纸逐级打磨试

样表面, 再分别用去离子水、丙酮和无水乙醇清洗并吹干待用。试验中选用的缓蚀剂为烯基胺乙基咪唑啉(以下称咪唑啉, IM) 和磷酸钠(TSP)。

表 1 20G 碳钢的化学成分

Tab. 1 Chemical composition of 20G carbon steel

| 元素 | C | Si | Mn | P | S | Cr | Mo | Ni | Cu |
|--------|-------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 质量分数/% | 0.056 | 0.13 | 0.42 | 0.013 | 0.005 | 0.014 | 0.003 | 0.005 | 0.022 |

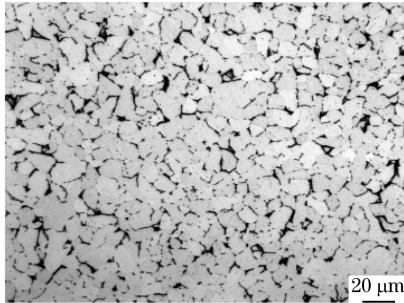


图 1 20G 碳钢的显微组织

Fig. 1 Microstructure of 20G carbon steel

1.2 试验方法

1.2.1 浸泡腐蚀试验

参照 GB 10124—1988《金属材料实验室均匀腐蚀全浸试验方法》对 20G 碳钢开展腐蚀试验。模拟 CCW 系统工况, 试验溶液为添加不同含量缓蚀剂的水溶液, 试验温度为 40 ℃, 浸泡周期为 14 d。采用 125 mL 的 HCl、3.5 g 六次甲基四胺和除盐水配制成 1 000 mL 化学清洗溶液。将腐蚀后试样机械清洗后, 置于化学清洗溶液中去除表面腐蚀产物, 同时进行空白试样酸洗。对试样进行超声清洗并烘干称量。采用失重法计算试样的腐蚀速率, 如式(1)所示, 然后根据腐蚀速率计算缓蚀剂的缓蚀率, 如式(2)所示。

$$v = \frac{87600}{\rho t} \times \left(\frac{\Delta m}{s} - \frac{\Delta m_0}{s_0} \right) \quad (1)$$

$$\eta = \frac{v_0 - v_1}{v_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: v 为腐蚀速率, mm/a; ρ 为试验材料密度, 此处为 7.85 g/cm³; t 为浸泡时间, h; Δm 为腐蚀试样腐蚀后的质量损失, g; Δm_0 为空白试样腐蚀后的质量损失, g; s 和 s_0 分别为腐蚀试样和空白试样的表面积, cm²; η 为缓蚀剂的缓蚀率, %; v_0 为无缓蚀剂溶液中试样的腐蚀速率, mm/a; v_1 为添加缓蚀剂溶液中试样的腐蚀速率, mm/a。

1.2.2 表面分析

采用 FEI Quanta 250 型扫描电子显微镜

(SEM) 观察浸泡腐蚀后试样表面微观形貌, 采用 HORIBA Xplora plus 型拉曼光谱仪分析缓蚀剂在材料表面的吸附行为。

1.2.3 电化学测试

搭建恒温电化学测试回路, 在经典三电极体系电化学工作站(Reference 600)上开展电化学测试。20G 碳钢为工作电极(使用环氧树脂封装试样, 露出 1 cm² 的工作端面), 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, Pt 片为辅助电极。试验溶液为添加不同含量缓蚀剂的水溶液, 试验温度为 40 ℃。动电位极化曲线测量范围为 −0.2~1.5 V(相对于自腐蚀电位), 测量速率为 0.5 mV/s。

1.2.4 热重分析

利用热重差热分析仪对咪唑啉开展热稳定性分析。样品质量约为 3 mg, 升温速率为 10 ℃/min, 氮气氛围, 保温时间为 2 h, 气体流量为 50 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 缓蚀率

由图 2 可知, 20G 碳钢的腐蚀速率与缓蚀剂含量成负相关。计算可知, 在未添加缓蚀剂的除盐水中 20G 碳钢的腐蚀速率为 57.06 mm/a。在除盐水中添加磷酸钠后, 20G 碳钢的腐蚀速率迅速下降, 当磷酸钠质量分数为 75 mg/kg 时, 腐蚀速率小于 0.02 mm/a, 且随着磷酸钠含量增加, 腐蚀速率无明

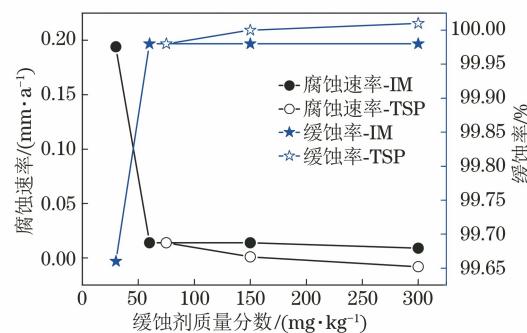


图 2 缓蚀剂含量对腐蚀速率和缓蚀率的影响

Fig. 2 Effects of inhibitor content on corrosion rate and inhibition efficiency

显变化,此时磷酸钠的缓蚀率可达99.9%以上,缓蚀效果明显;当磷酸钠的质量分数为300 mg/kg时,腐蚀速率甚至出现负值即腐蚀后质量增加,此时由腐蚀速率计算得到的缓蚀率大于100%。推测发生该现象的原因为磷酸根与碳钢腐蚀产生的铁离子结合,在金属表面形成修复氧化膜。在除盐水中添加咪唑啉后,咪唑啉的缓蚀效果快速显现,当除盐水中咪唑啉质量分数为30 mg/kg时,20G碳钢的腐蚀速率小于0.20 mm/a,缓蚀率超过99.0%;当咪唑啉质量分数提高至60 mg/kg时,腐蚀速率进一步降低,此时缓蚀率大于99.9%,与添加75 mg/kg磷酸钠时的缓蚀效果接近。继续提高咪唑啉含量,腐蚀速率和缓蚀率的变化都不大。以上结果表明,在

模拟CCW系统工况下,咪唑啉缓蚀剂的缓蚀效果与CCW系统常用的磷酸钠缓蚀剂相当,且前者所需的添加量更少。

2.2 腐蚀形貌

图3为在不同含量磷酸钠溶液中浸泡后20G碳钢的表面形貌。在无缓蚀剂条件下,20G碳钢表面呈现大范围的不规则凹陷,见图3(a);当磷酸盐质量分数为75 mg/kg时,20G碳钢表面腐蚀产物较少,但出现均匀腐蚀痕迹;当磷酸盐质量分数为150 mg/kg及以上时,20G碳钢表面平整,基本无腐蚀产物,砂纸打磨残留的划痕清晰可见。以上结果说明添加磷酸钠后,20G碳钢的腐蚀得到有效缓解,且随着磷酸钠含量增加,缓蚀效果愈发明显。

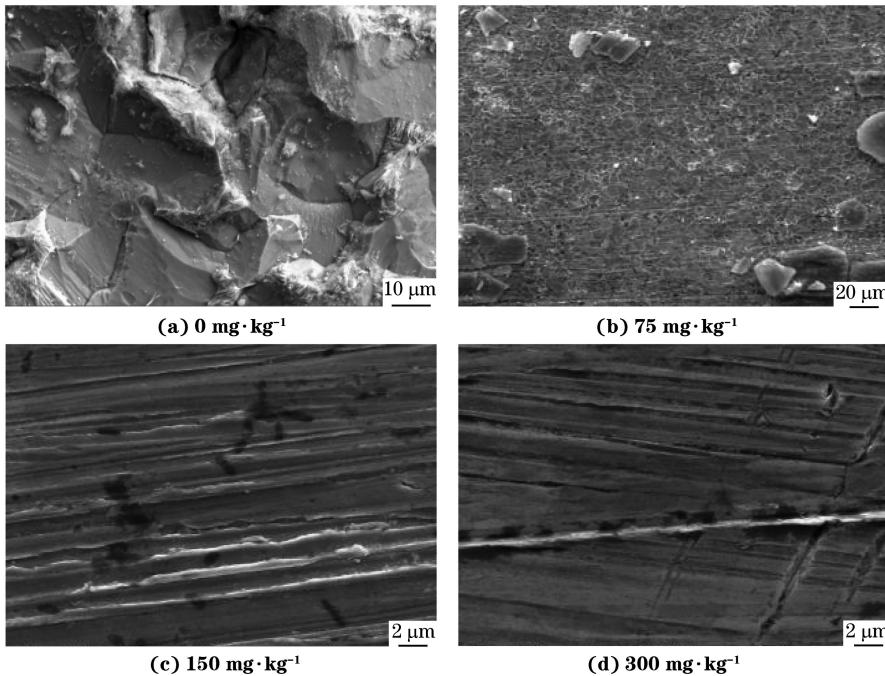


图3 在不同含量磷酸钠溶液中浸泡后20G碳钢的表面形貌

Fig. 3 Surface morphology of 20G carbon steel immersed in solution with different concentrations of TSP

图4为在不同含量咪唑啉溶液中浸泡后20G碳钢的表面形貌。当咪唑啉质量分数为30 mg/kg时,在20G碳钢表面可见腐蚀产物附着,腐蚀深度相较于无缓蚀剂条件明显减小;当咪唑啉质量分数超过60 mg/kg时,20G碳钢表面平整度提高,腐蚀痕迹减轻。从腐蚀形貌分析可知,在模拟CCW系统工况下,咪唑啉能够起到很好的缓蚀作用。

2.3 极化曲线

图5为在不同含量缓蚀剂溶液中20G碳钢的极化曲线。由图5(a)可见:在含75 mg/kg磷酸钠溶液中20G碳钢无钝化区间,而在含150 mg/kg和300 mg/kg磷酸钠溶液中有明显的钝化区,且在

300 mg/kg磷酸钠溶液中,20G碳钢的钝化电流密度更低;在含75、150、300 mg/kg磷酸钠溶液中,20G碳钢的自腐蚀电位分别为-0.460、-0.390、-0.280 V。由图5(b)可见:在含咪唑啉缓蚀剂的溶液中,随着咪唑啉含量升高,极化曲线形状未改变,这表明咪唑啉缓蚀剂的加入只能抑制腐蚀反应的发生,但不会改变腐蚀反应机理;当咪唑啉质量分数由30 mg/kg依次升高至60、150、300 mg/kg时,20G碳钢的自腐蚀电位正移,分别为-0.226、-0.224、-0.223、-0.154 V,同时腐蚀电流密度减小。咪唑啉缓蚀剂在测试环境中表现出阳极型缓蚀剂的典型特征^[15-16],可通过控制材料表

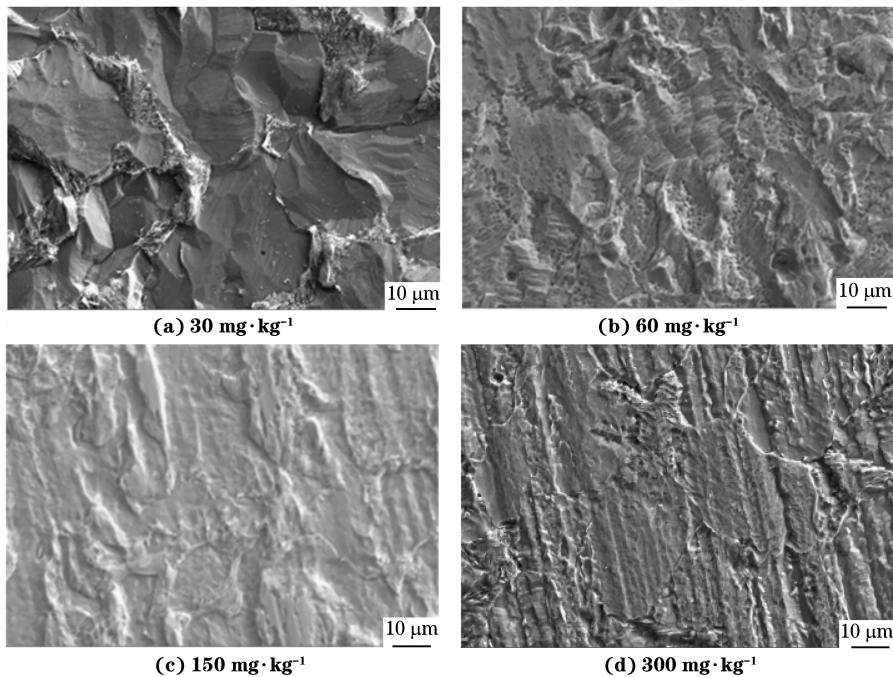


图 4 在不同含量咪唑啉溶液中浸泡后 20G 碳钢的表面形貌

Fig. 4 Surface morphology of 20G carbon steel immersed in solution with different concentrations of IM

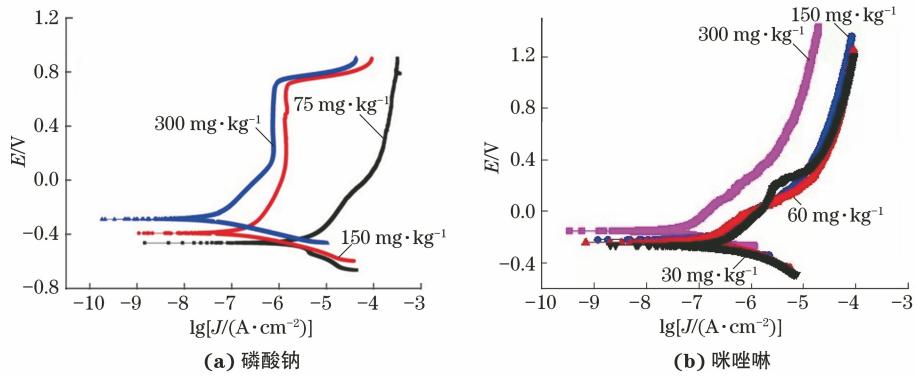


图 5 在不同含量缓蚀剂溶液中 20G 钢的极化曲线

Fig. 5 Polarization curves of 20G carbon steel in solution with different concentrations of inhibitors: (a) TSP; (b) IM

面的阳极反应来抑制腐蚀的发生。

2.4 表面成分

图 6 为在不同含量咪唑啉溶液中浸泡后 20G 碳钢表面的拉曼光谱。结果表明:在无缓蚀剂和含 30 mg/kg 咪唑啉缓蚀剂条件下,拉曼光谱中没有出现明显的咪唑啉官能团的特征峰;当咪唑啉质量分数为 60~300 mg/kg 时,拉曼光谱中出现咪唑啉缓蚀剂官能团的特征峰,且特征峰的强度随咪唑啉含量升高而增强。其中,1 440 cm⁻¹ 处的特征峰为咪唑啉分子中 C—N 键的振动峰,2 886 cm⁻¹ 处的特征峰为 C—H 键的伸缩振动峰^[17]。20G 碳钢表面咪唑啉特征峰的出现说明咪唑啉在其表面成功吸附。

2.5 热重曲线

CCW 系统向核岛内各热交换器提供冷却水,在

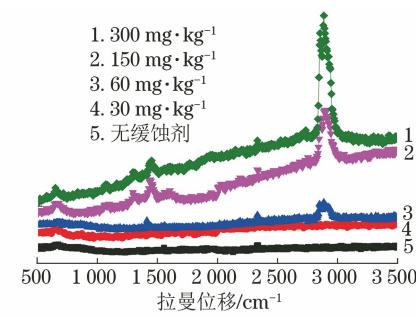


图 6 在不同含量咪唑啉溶液中浸泡后 20G 碳钢表面的拉曼光谱

Fig. 6 Raman spectra of 20G carbon steel surface immersed in solution with different concentrations of IM

极端情况下存在局部高温风险,因此有必要通过热重曲线开展咪唑啉热稳定性评估。从图 7 可见,咪唑啉热分解主要分为 3 个阶段:25~150 °C 阶段,咪

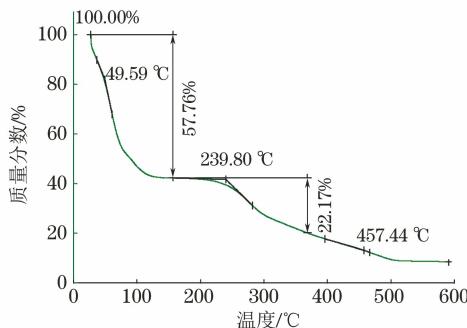


图 7 咪唑啉热重曲线

Fig. 7 Thermogravimetric curve of IM

唑啉质量急剧下降,质量损失了约 60%,这可能与缓蚀剂中水分子和其他小分子挥发相关;150~240 °C 阶段,咪唑啉剩余质量基本保持稳定;240~500 °C 阶段,咪唑啉质量缓慢下降,质量损失约为 34%,这是因为咪唑啉分子发生分解,500 °C 时分解基本完成。以上结果表明,咪唑啉缓蚀剂可以在 240 °C 以下保持稳定,其工作温度应低于该温度。

2.6 讨论

咪唑啉中的 N 原子含有孤对电子,可与碳钢表面金属原子结合,使咪唑啉分子在金属基体表面吸附,阻碍溶液中的腐蚀性离子向金属表面扩散,抑制电荷转移,从而阻碍或延缓腐蚀^[18-21]。同时,咪唑啉分子中疏水的非极性基团伸向水溶液,在金属基体和水介质间形成保护层,有效屏蔽腐蚀介质与材料表面的接触。保护层的致密度和面积与咪唑啉含量相关,只有当咪唑啉含量达到一定阈值,才可在金属-腐蚀介质界面形成良好的疏水保护层,从而实现腐蚀抑制作用。

3 结论

(1) 当咪唑啉质量分数为 30 mg/kg 时,其对 20G 碳钢的缓蚀率即可达到 99% 以上。当咪唑啉质量分数提高至 60 mg/kg 时,材料腐蚀速率进一步降低,与在 75 mg/kg 磷酸钠溶液中的腐蚀速率接近。继续提高咪唑啉含量,材料腐蚀速率变化不大。

(2) 咪唑啉吸附在金属表面形成保护膜,抑制了电荷转移,有效屏蔽腐蚀介质与材料表面的接触,从而缓解 20G 碳钢腐蚀。咪唑啉质量分数由 30 mg/kg 升高至 300 mg/kg,20G 碳钢的自腐蚀电位正移,同时腐蚀电流密度减小。当咪唑啉质量分数为 60~300 mg/kg 时,20G 碳钢表面拉曼光谱中出现咪唑啉官能团的特征峰,且特征峰的

强度随咪唑啉含量升高而增强,表明咪唑啉在材料表面成功吸附。

(3) 咪唑啉热分解主要分为 3 个阶段:25~150 °C 阶段,咪唑啉质量急剧下降,质量损失约为 60%;150~240 °C 阶段,咪唑啉剩余质量基本保持稳定;240~500 °C 阶段,咪唑啉质量缓慢下降,这是由于咪唑啉分子发生分解,500 °C 时分解基本完成。

参考文献:

- [1] 刘延湘,楼台芳.低磷酸盐-低 NaOH 模拟炉水中 20A 碳钢的腐蚀[J].腐蚀科学与防护技术,2003,15(1):9-12.
LIU Y X, LOU T F. Corrosion of 20A steel in solution with low phosphate and low NaOH [J]. Corrosion Science and Technology Protection, 2003, 15(1): 9-12.
- [2] GOPI D, GOVINDARAJU K M, COLLINS ARUN PRAKASH V, et al. A study on new benzotriazole derivatives as inhibitors on copper corrosion in ground water[J]. Corrosion Science, 2009, 51(10): 2259-2265.
- [3] 刘然克,王立贤,刘智勇,等.咪唑啉类缓蚀剂对 P110 钢在 CO₂ 注入井环空环境中应力腐蚀行为的影响[J].表面技术,2015,44(3):25-30.
LIU R K, WANG L X, LIU Z Y, et al. Effect of imidazoline corrosion inhibitor on stress corrosion cracking behavior of P110 steel in simulated annulus environment in CO₂ injection wells [J]. Surface Technology, 2015, 44(3): 25-30.
- [4] 赵丽娜,许淳淳.无机复合缓蚀剂对碳钢的缓蚀性能[J].腐蚀与防护,2008,29(8):460-463.
ZHAO L N, XU C C. Inhibition performance of inorganic composite inhibitors for carbon steel [J]. Corrosion & Protection, 2008, 29(8): 460-463.
- [5] 刘金华,姜峨,龚宾,等.甲基苯骈三氮唑和磷酸钠对铜及不锈钢的缓蚀性能研究[J].原子能科学技术,2013,47(12):2195-2201.
LIU J H, QIANG E, GONG B, et al. Corrosion inhibition properties of TTA and phosphate on copper and stainless steel [J]. Atomic Energy Science and Technology, 2013, 47(12): 2195-2201.
- [6] 杜铁楠.闭式设备冷却水系统缓蚀剂替换研究[J].科技视界,2021(15):65-69.
- [7] 鲍一晨,石秀强,刘晓强. AP1000 核电厂闭式冷却水系统复配缓蚀剂方案设计[J].核科学与工程,2020,40(1):122-129.
- [8] 于森,徐刚,张亮,等.核电厂闭式冷却水系统化学监督分析[J].核科学与工程,2023,43(3):630-636.
YU S, XU G, ZHANG L, et al. Chemical supervision

- analysis of the closed cooling water system in nuclear power plant [J]. Nuclear Science and Engineering, 2023, 43(3): 630-636.
- [9] 孙雅萍,姚洪猛,肖海刚,等.核电站核岛设备冷却水系统化学处理方式综述及展望[J].腐蚀与防护,2021,42(4):9-13.
- SUN Y P, YAO H M, XIAO H G, et al. Present status and prospect of the chemical treatment of component cooling water in the nuclear island of nuclear power station[J]. Corrosion & Protection, 2021, 42(4): 9-13.
- [10] 温福山,徐渊,刘文亮.癸酸咪唑啉季铵盐缓蚀剂对HEDP体系的缓蚀与阻垢性能影响[J].腐蚀与防护,2024,45(1):26-33.
- WEN F S, XU Y, LIU W L. Influence of decanoic acid imidazoline quaternary ammonium salt corrosion inhibitor on corrosion and scale inhibition performance of HEDP system [J]. Corrosion & Protection, 2024, 45(1): 26-33.
- [11] 吕松,贾群坡,何冠宁,等.双咪唑啉基硼酸酯衍生物的合成及其缓蚀行为[J].腐蚀与防护,2020,41(7):25-29,36.
- LÜ S, JIA Q P, HE G N, et al. Synthesis and inhibition performance of novel bis-imidazolinyl borate derivatives[J]. Corrosion & Protection, 2020, 41(7): 25-29, 36.
- [12] 程雯,李俊莉,张颖,等.改性咪唑啉磷酸盐缓蚀剂的研制及性能评价[J].材料保护,2018,51(11):84-89.
- CHENG W, LI J L, ZHANG Y, et al. Preparation and performance evaluation of modified imidazoline phosphate corrosion inhibitor [J]. Materials Protection, 2018, 51(11): 84-89.
- [13] 苏毅,马增华.一种聚合咪唑啉缓蚀剂的合成及其缓蚀性能[J].腐蚀与防护,2017,38(3):185-188.
- SU Y, MA Z H. Synthesis and corrosion inhibition of a polymerized imidazoline corrosion inhibitor [J]. Corrosion & Protection, 2017, 38(3): 185-188.
- [14] ZHANG J, QIAO G M, HU S Q, et al. Theoretical evaluation of corrosion inhibition performance of imidazoline compounds with different hydrophilic groups[J]. Corrosion Science, 2011, 53(1): 147-152.
- [15] ORMELLESE M, LAZZARI L, GOIDANICH S, et al. A study of organic substances as inhibitors for chloride-induced corrosion in concrete[J]. Corrosion Science, 2009, 51(12): 2959-2968.
- [16] LIU Z Y, LU L, HUANG Y Z, et al. Mechanistic aspect of non-steady electrochemical characteristic during stress corrosion cracking of an X70 pipeline steel in simulated underground water[J]. Corrosion, 2014, 70(7): 678-685.
- [17] ARUCHAMY A, FUJISHIMA A. Photoresponse of oxide layers on copper in aqueous electrolytes containing corrosion inhibitors [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1989, 266(2): 397-408.
- [18] 曹楚南,张鉴清.电化学阻抗谱导论[M].北京:科学出版社,2002.
- CAO C N, ZHANG J Q. An Introduction to Electrochemical Impedance Spectroscopy [M]. Beijing: Science Press, 2002.
- [19] SUN F L, REN S, LI Z, et al. Comparative study on the stress corrosion cracking of X70 pipeline steel in simulated shallow and deep sea environments [J]. Materials Science and Engineering: A, 2017, 685: 145-153.
- [20] HIRSCHORN B, ORAZEM M E, TRIBOLLET B, et al. Constant-phase-element behavior caused by resistivity distributions in films [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2010, 157(12): C452.
- [21] 杜楠,叶超,田文明,等.304不锈钢点蚀行为的电化学阻抗谱研究[J].材料工程,2014,42(6):68-73.
- DU N, YE C, TIAN W M, et al. 304 stainless steel pitting behavior by means of electrochemical impedance spectroscopy [J]. Journal of Materials Engineering, 2014, 42(6): 68-73.

(下转第 43 页)

- [15] 周丽娜,蔡颖,马财龙,等.水滑石复合水泥基材料氯离子吸附能力的研究进展[J].硅酸盐通报,2023,42(4):1137-1147.
ZHOU L N, CAI Y, MA C L, et al. Research progress

on adsorption capacity of hydrotalcite for chloride ions in cement-based materials[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2023, 42(4): 1137-1147.

Effect of CaAl-LDH on Service Life of Reinforced Concrete under Marine Environment

ZHANG Dongfang^{1,2}, LIU Guoqiang^{1,2}, CHEN Haoxiang^{1,2}, FAN Zhihong^{1,2}, TIAN Keting³
(1. Key Laboratory of Harbor & Marine Structure Durability Technology, Ministry of Transport, Observation and Research Base of Transport Industry of Long-Term Performances of Marine Infrastructure, CCCC Fourth Harbor Engineering Institute Co., Ltd., Guangzhou 510230, China;
2. National Observation and Research Station of Material Corrosion and Structural Safety of Hong Kong-Zhuhai-Macao Bridge in Guangdong, Zhuhai 519060, China;
3. The Second Engineering Company of CCCC Fourth Harbor Engineering Co., Ltd., Guangzhou 510230, China)

Abstract: Calcium aluminum layered double hydroxides (CaAl-LDH) were prepared by co-precipitation and ion exchange method. The effect of CaAl-LDH on the chloride corrosion resistance of rebar in simulated concrete pore solution and the improvement of the service life of reinforced concrete in simulated marine environment were studied by electrochemical test method. The results show that the exchange between CaAl-LDH and chloride ion on the surface of rebar increased the passivation potential of rebar by nearly 200 mV, and the passivation range was expanded. CaAl-LDH could effectively reduce the chloride ion content in concrete, the chloride ion diffusion coefficient and the mass fraction of chloride ion on surface were reduced by 63.6% and 55.3% respectively, and the service life of reinforced concrete structure was prolonged.

Key words: marine environment; reinforced concrete; layered double hydroxide (LDH); corrosion protection; service life

（上接第 22 页）

Corrosion Inhibition of Enamine Ethyl Imidazoline in Closed Cooling Water System of Nuclear Power Plants

XIAO Yan^{1,2}, TIAN Zhaohui^{1,2}, LIN Genxian^{1,2}, WANG Lin³, SONG Lijun^{1,2}, SUN Yun^{1,2}
(1. Suzhou Nuclear Power Research Institute Co., Ltd., Suzhou 215004, China;
2. National Engineering Research Center for Nuclear Power Plant Safety & Reliability, Suzhou 215004, China;
3. Nuclear and Radiation Safety Center, MEE, Beijing 102445, China)

Abstract: The corrosion inhibition of enamine ethyl imidazoline (IM) to 20G carbon steel, a key material of closed cooling water (CCW) system, was studied by immersion corrosion test, electrochemical test and surface analysis under the simulated operating conditions of CCW system in nuclear power plants, and its inhibition mechanism was analyzed. The thermal stability analysis of IM in the CCW system environment was investigated by thermogravimetric analysis. When the mass fraction of IM was 30 mg/kg, the inhibition efficiency of IM to 20G carbon steel could reach more than 99%. Adding 60 mg/kg IM into demineralized water had the same corrosion inhibition effect as adding 75 mg/kg sodium phosphate (corrosion inhibition efficiency more than 99.9%). With the increase of IM content, the free corrosion potential of 20G carbon steel moved forward and the corrosion current density decreased. The IM molecules began to decompose at about 240 °C, and the decomposition was basically completed at 500 °C. IM is an anodic corrosion inhibitor, which alleviates corrosion by adsorbing and forming a protective film on the surface of 20G carbon steel.

Key words: imidazoline; 20G carbon steel; closed cooling water (CCW); corrosion inhibition; adsorption