

# 690 合金的高温电化学性能

陆 辉<sup>1</sup>, 汪家梅<sup>1</sup>, 张乐福<sup>1</sup>, 孟凡江<sup>2</sup>, 石秀强<sup>2</sup>

(1. 上海交通大学, 上海 200240)

(2. 上海核工程研究设计院, 上海 200233)

**摘 要:** 采用开路电位监测、电化学阻抗谱、动电位极化曲线测量和热力学分析等方法, 研究 690 合金在模拟压水堆二次侧高温高压碱性水环境中(氨水调节  $\text{pH}_{@25^\circ\text{C}}=9.5$ )的电化学性能。结果表明: 在不同温度下(50, 100, 150, 200, 250 和 285 °C)的氨水溶液中浸泡 20 h 后, 690 合金的开路电位都已到达较稳定状态, 表面有双层氧化膜生成。随着温度的升高, 外层氧化膜阻值先减小后增加, 内层氧化膜阻值逐渐减小, 而总的氧化膜保护性逐渐降低。再结合实验温度下溶液  $\text{pH}_{@T}$  的降低, 导致 690 合金的开路电位下降, 由极化曲线获得的腐蚀电流密度和维钝电流密度增加。

**关键词:** 690 合金; 开路电位; 交流阻抗谱; 动电位极化; 热力学分析

中图分类号: TL341

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)10-2969-06

在压水堆核电厂(PWR)中, 690 镍基合金由于其优良的抗腐蚀性被广泛用于制造蒸汽发生器传热管。核电厂中的蒸汽发生器是连接一回路和二回路的枢纽, 起到了热量传输的作用, 特别是 U 形传热管, 其内部为一回路硼锂水, 外侧则是二回路碱性水质, 是架起两个回路的桥梁。由于长时间处于高温高压环境中, 无法确保 690 合金能够安全服役 60 年甚至更久, 而在此恶劣环境中 690 合金主要表现出高温电化学行为, 因此着手于该方面的研究至关重要。

近年来, 在研究镍基合金的电化学性能期间, 大部分研究主要集中于一次侧环境, 包括研究溶解氢<sup>[1]</sup>、 $\text{pH}$ <sup>[2]</sup>、温度<sup>[3]</sup>、锂浓度<sup>[4]</sup>和注锌<sup>[5]</sup>等对镍基合金电化学性能的影响。同时, 高温高压水中的电化学测量一直面临着众多难题, 比如密封、绝缘和高温参比电极。而随着这些问题的逐步解决, 电化学测试从仅限于低温条件扩展到了高温高压条件中。Abraham 等人<sup>[6]</sup>研究了 690 合金在 250、275 和 300 °C 的高温含锂水中浸泡 72 h 后氧化膜的保护性。发现在 300 °C 的情况下, 形成的氧化膜更为稳定。Huang 等人<sup>[7]</sup>研究了在高温碱性水环境中 690 合金钝化膜的性质, 得出随着温度的上升, 钝化电流密度逐渐降低的结论。当研究温度的影响时, 不仅表面形成的氧化膜, 而且所采用的水化学条件也将受到温度的影响。

而本实验模拟压水堆核电站蒸汽发生器传热管所处的二次侧环境, 水质为氨水溶液, 主要研究温度对 690 合金电化学性能的影响。

实验材料为商用 690 合金管, 其化学成分列于表 1。所用 690 合金管外径为 17.48 mm, 厚度为 1.01 mm, 长为 10 mm。合金管均匀分成 4 份作为试样, 如图 1 所示。为了避免由于试样初始表面粗糙度不一致而引起实验过程中电化学行为的误差<sup>[8]</sup>, 实验前对试样的内外表面及四周边缘进行重新处理, 分别依次用 400#、800#、1200#、2000#和 4000#碳化硅水砂纸打磨, 最后在无乙醇中超声清洗 20 min 以去除有机物, 然后烘干待用。

高温实验装置总共分为 3 个系统: 实验系统、测量系统与控制系统。实验系统分为 2 个区域: 高压区与低压区。高压区主体为高压釜装置, 釜体 1.5 L, 低压区

表 1 690 合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of alloy 690 (wt%)

Cr	Fe	C	Si	Mn	P	S	Ni
27.52	9.36	0.023	0.24	0.74	0.008	0.012	Bal.

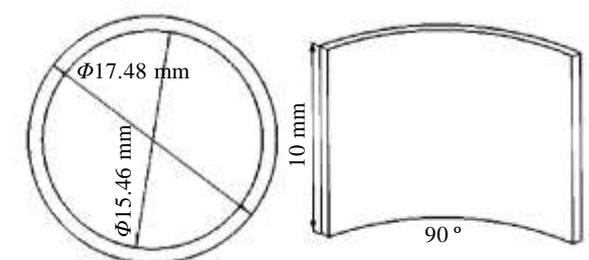


图 1 试样示意图

Fig.1 Schematic of the specimen

## 1 实验

收稿日期: 2016-10-23

基金项目: 大型先进压水堆核电站重大专项 CAP1400 关键设计技术研究 (2010ZX06002-001)

作者简介: 陆 辉, 男, 1991 年生, 硕士, 上海交通大学核科学与工程学院, 上海 200240, 电话: 021-34205099, E-mail: 19910703@sjtu.edu.cn

为水化学控制回路，用于调节实验用水化学条件。测量系统主要监测实验中各个参数，包括溶解氧、高压釜进出口电导率、pH、高压釜内压力、高压釜内外温度等。控制系统主要用于控制实验条件恒定在目标值，如通过过零触发方式采用电加热圈控制釜内温度恒定，分别为 50、100、150、200、250 和 285 °C，其偏差维持在 ±0.1 °C；通过高压泵、背压阀和脉冲阻尼器使釜内压力稳定在 8.0 MPa，其偏差不出 ±0.1 MPa；通过气体质量流量控制器实现惰性气体的持续鼓入，从而控制水中的溶解氧小于  $10 \times 10^{-9}$ ；通过蠕动泵向水化学回路中注入氨水溶液，调节  $\text{pH}_{@25^\circ\text{C}}=9.5$ ，偏差不超出 ±0.05；高压釜回水流量控制在 3 L/h，即每 h 刷新两次釜内溶液。

实验中采用三电极体系，其中工作电极由纯镍丝一端电焊试样组成，镍丝上热缩双层聚四氟乙烯 (PTFE) 达到与釜体的绝缘；对电极是由铂丝一端电焊铂片组成，Pt 片尺寸为 20 mm × 10 mm；高温参比电极采用的是外置 Ag/AgCl 参比电极，参比溶液为 0.1 mol/L KCl，其电极电位与标准氢电极 (SHE) 的转化公式如下<sup>[9]</sup>：

$$\Delta E_{\text{SHE}} = \Delta E_{\text{obs}} + 0.2866 - 0.001\Delta T + 1.745 \times 10^{-7} \Delta T^2 - 3.03 \times 10^{-9} \Delta T^3 \quad (1)$$

其中， $\Delta E_{\text{obs}}$  为实验中工作电极与参比电极之间观测到的电位， $\Delta E_{\text{SHE}}$  为在特定实验温度下工作电极相对于标准氢电极的电位。 $\Delta T$  为实验温度 (°C) 与室温 (25 °C) 之差。

实验中主要采用 3 种测量方式：开路电位、交流阻抗谱以及动电位极化曲线测量。开路电位，即电化学腐蚀电位，不仅与所处周围的水化学有关，还与试样表面的氧化膜特性相关，包括氧化膜厚度、成分、结构等<sup>[10]</sup>。通过开路电位的测量，一方面是确保试样在实验环境下达到较为稳定的状态，二是研究温度对试样电化学腐蚀电位的影响。电化学交流阻抗谱的测量主要是为了研究试样在不同温度氨水溶液中表面形成的氧化膜的阻抗变化<sup>[7,11]</sup>。动电位极化曲线的测量是为了研究温度对氨水溶液中试样极化行为的影响<sup>[12]</sup>。

实验前对回路进行清洗，并开始鼓入惰性气体进行除氧。之后配置  $\text{pH}_{@25^\circ\text{C}}=9.5$  的氨水溶液，等待回路中的溶解氧含量低于  $10 \times 10^{-9}$ 。安装试样后，开始加热，同时测量试样的开路电位。为了获得一个相对稳定的状态和有较好的比较性，每个温度下开路电位的测量时间都设置为 20 h。之后对试样进行交流阻抗谱的测量，设置频率从 100 kHz 至 10 MHz，交流幅值为 10 mV。最后进行动电位极化曲线的测量，扫描的电位范围为 -1.3~1.5 V (相对于参比电极)，扫描速率为 1 mV/s。

## 2 实验结果

### 2.1 开路电位

图 2 是 690 合金在 50~285 °C 氨水溶液中浸泡 20 h 时测得的开路电位。在每个温度下大约  $5 \times 10^3$  s 之前为加热时间段，在该阶段，690 合金的开路电位有较大波动；当温度稳定时，690 合金的开路电位随着时间缓慢上升，在  $6 \times 10^4$  s 之后开始趋向稳定，在  $7.2 \times 10^4$  s 时处于一个较为稳定的状态。截取  $4 \times 10^4$  s 后的时间段内的开路电位转化成相对于标准氢电极的电位嵌于图 2，此时有非常明显的关于温度的影响，开路电位随温度的上升而下降，从 50 °C 时的 -0.085 V 降低至 285 °C 时的 -0.525 V。

### 2.2 交流阻抗谱

图 3 为 690 合金在 50~285 °C 氨水溶液中浸泡 20 h 后测得的 Nyquist 图。在每个温度条件下，交流阻抗谱曲线表现相似，在高频区为一个压扁的小半圆，低频区则为压扁的不完整半圆。这种半圆称为容抗弧，即在高频与低频区各有一个容抗弧。在等效电路中则表现为两组电容-电阻元件，如图 4 所示。其中考虑到生成钝化膜的局部不均匀性等引起的弥散效应，在等效电路中常用常相位角元件 CPE 来代替纯电容元件 C。CPE 的阻抗可用以下方程计算：

$$Z_{\text{CPE}} = (j\omega)^{-P} / T \quad (2)$$

其中， $T$  和  $P$  为 CPE 常数， $T$  是与界面情况相关的常相位角元件的常量， $P$  表示弥散效应的程度。另外， $R_s$  为溶液电阻， $R_1$  为电荷转移电阻，CPE1 为双电层电容， $R_2$  为氧化膜电阻，CPE2 为氧化膜电容<sup>[2,5]</sup>。

根据图 4 中的等效电路对图 3 中交流阻抗谱曲线进行拟合，其拟合结果列于表 2。其中溶液电阻  $R_s$ 、 $R_1$  与  $R_2$  随温度的变化见图 5。 $R_s$  随温度的升高先降低

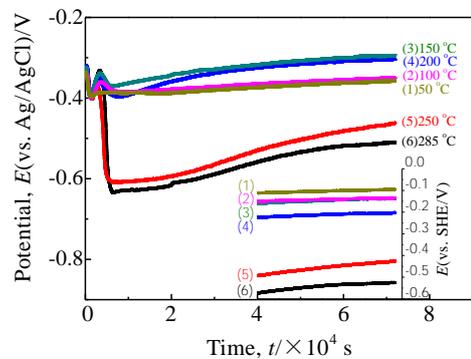


图 2 690 合金在氨水溶液中浸泡 20 h 时测得的开路电位  
Fig.2 Open circuit potentials of alloy 690 during immersing in ammonia-water for 20 h

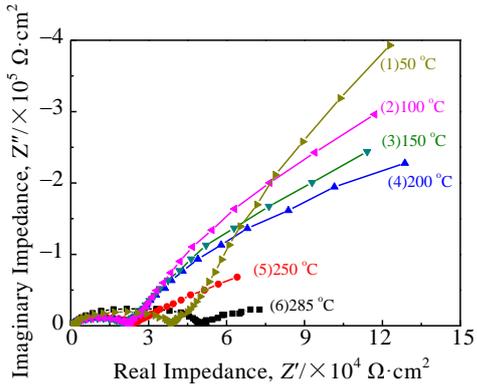


图 3 690 合金在氨水溶液中浸泡 20 h 后测得的 Nyquist 图

Fig.3 Nyquist plots of alloy 690 after immersing in ammonia-water for 20 h

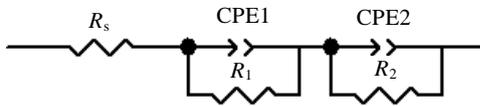


图 4 等效电路

Fig.4 Equivalent circuit

表 2 电化学阻抗谱的拟合结果

Table 2 Fitting results of electrochemical impedance spectroscopies

$T/^\circ\text{C}$	$R_s/\Omega\cdot\text{cm}^2$	$T_1/\times 10^{-8}$	$P_1$	$R_1/\times 10^4\Omega\cdot\text{cm}^2$	$T_2/\times 10^{-5}$	$P_2$	$R_2/\times 10^6\Omega\cdot\text{cm}^2$
50	2312	2.3	1.0	3.6	2.8	0.9	10
100	1083	2.4	1.0	2.1	3.5	0.9	4.3
150	1035	2.3	1.0	2.0	3.9	0.8	2.3
200	663	2.1	1.0	2.0	3.9	0.9	1.3
250	613	2.0	1.0	2.3	9.2	0.8	0.45
285	1976	2.2	1.0	4.7	18	0.8	0.069

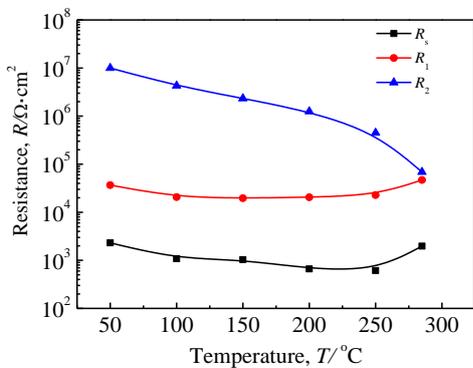


图 5  $R_s$ 、 $R_1$  和  $R_2$  随温度的变化

Fig.5  $R_s$ ,  $R_1$  and  $R_2$  change with the temperature

后上升, 于 250 °C 处取得最小值; 电荷转移电阻( $R_1$ )也随着温度的升高先降低后上升, 在 100~250 °C 处有一个平台; 氧化膜电阻( $R_2$ )随着温度的升高而降低。

### 2.3 极化曲线

图 6 为 690 合金在 50~285 °C 氨水溶液中浸泡 20 h 后测得的动电位极化曲线。每条曲线的形状相似, 阴极曲线部分: 随着电位逐渐向正向移动, 电流密度逐渐变小; 阳极曲线部分: 有一个非常明显的初始钝化电位, 在该点之前, 随着电位的增加, 电流密度迅速增加。经过该点后, 由于钝化作用, 电流密度逐渐减小, 并在之后的一小段区域内, 电流密度随电位的变化不明显, 该区域被认为是稳定钝化区。钝化区之后, 随着电位的增加, 电流密度增加。选取稳定钝化区的平均电流密度, 即维钝电流密度  $I_p$ , 绘制 Arrhenius 图, 如图 7 所示。随着温度的上升, 维钝电流密度逐渐增大, 并且在 50~200 °C 和 200~285 °C 下钝化电流密度分别与实验绝对温度的倒数成线性关系, 说明了 690 合金在氨水溶液中的钝化是热激活过程。一般地, 离子在液相中扩散的活化能不大于 41.84 kJ/mol, 而在本实验中根据 Arrhenius 公式,  $I_p=A\exp(-Q/(RT))$ , 其中,  $A$  为常数,  $Q$  为活化能,  $R$  为摩尔气体常数,  $T$  为热力学温度, 可获得两个活化能分别为 8.4 kJ/mol 和 35.8 kJ/mol, 都小于 41.84 kJ/mol, 说明虽然随着温度的上升, 活化能有所增加, 但钝化过程仍然由液相中的离子扩散控制的。图 8 显示的是由极化曲线获得的自腐蚀电位和腐蚀电流密度随温度的变化。当温度上升时, 自腐蚀电位逐渐降低, 并且减小量越来越大; 而腐蚀电流密度上升, 增加量先减小后增大, 在 150~250 °C 处有一段腐蚀电流平台。

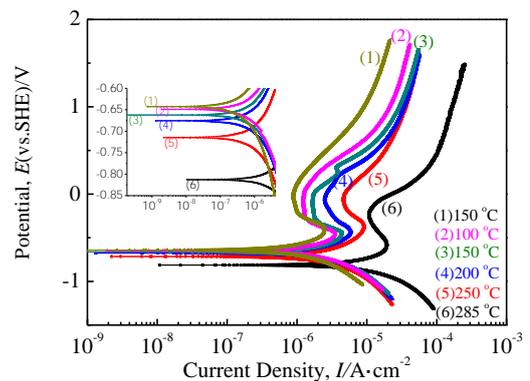


图 6 690 合金在氨水溶液中浸泡 20 h 后测得的动电位极化曲线

Fig.6 Potentiodynamic polarization curves of alloy 690 after immersing in ammonia-water for 20 h

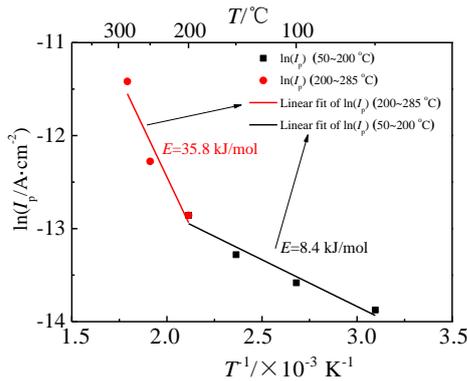


图 7 由极化曲线中钝化电流密度  $I_p$  得出的 Arrhenius 图

Fig.7 Arrhenius plots from passive current densities in passive regions

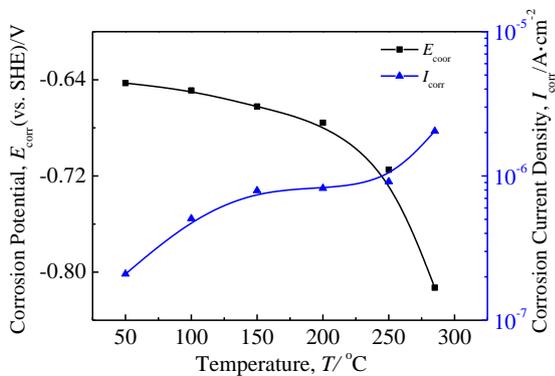


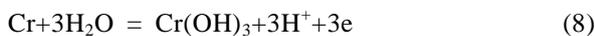
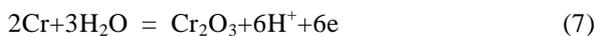
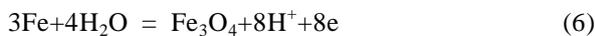
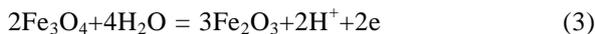
图 8 690 合金自腐蚀电位和腐蚀电流密度随温度的变化

Fig.8  $E_{corr}$  and  $I_{corr}$  of alloy 690 change with the temperature

### 3 分析与讨论

#### 3.1 热力学分析

实验中，采用氨水来调节溶液的室温(25 °C) pH 值为 9.5，因此氨水溶液在实验温度下的 pH 有些许变化，具体的 pH 与温度的关系列于表 3。C. M. Chen 等人<sup>[13]</sup>通过程序计算推导出温度高至 300 °C 的电位-pH 图，在此，根据 690 合金的成分，主要采用其中的 50~285 °C 6 个温度下的关于 Ni-H<sub>2</sub>O、Fe-H<sub>2</sub>O 及 Cr-H<sub>2</sub>O 的电位-pH 图，再根据已知温度下的 pH 值，从而确定了各反应的热力学平衡电位，平衡电位所代表的平衡关系式如下：



把平衡电位与 690 合金和 Pt 片在 50~285 °C 的氨

水溶液中浸泡 20 h 后的开路电位进行比较，见于图 9。由于溶液是通过惰性气体氩气进行除氧，因此 Pt 在溶液中的开路电位普遍较低，非常接近 H<sub>2</sub>/H<sup>+</sup>的平衡电位。而 690 合金的开路电位都在 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的平衡电位之上，从热力学角度来说，在 690 合金表面生成的氧化膜大致包括 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NiO 及 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr(OH)<sub>3</sub>。J. Huang 等人<sup>[14]</sup>在研究高温水溶液中 pH 对 690 合金表面氧化膜的影响时，发现在酸性溶液中，钝化膜主要由 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或氢氧化物组成，在碱性溶液中，钝化膜由 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的混合物或由 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 组成。在水溶液中镍基合金表面形成的氧化膜一般都是双层膜结构<sup>[15-17]</sup>，内层膜紧密少孔，对金属表面保护性更强，外层一般为铁的氧化物，疏松多孔，缺乏保护性。由此，图 3 交流阻抗谱中的高频容抗弧可代表亥姆赫兹双电层与外层氧化膜，表现为低阻抗，而低频容抗弧可代表内层氧化膜，表现出高阻抗。

以 690 合金在 250 °C 氨水溶液中浸泡 20 h 后测得的动电位极化曲线为例，通过电位-pH 图来解释其极化行为，如图 10 所示。由于 690 合金已经在溶液中浸泡 20 h，表面已经形成双层钝化膜。对于阴极曲线部分，低于 Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 平衡电位时，Ni 与 Fe 的氧化物逐渐被还原成 Ni、Fe，而 Cr 的氧化物未被还原，因此它们提供的电流密度较低，而主要来源于 H<sub>2</sub>O 的还原。在高于 Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 平衡电位时，只有 Ni 的氧化物被还原，Fe 和 Cr 的氧化物在形成。从图 10 中不难发现，

表 3 溶液温度与 pH 的关系

Table 3 Relations between solution temperature and pH							
T/°C	25	50	100	150	200	250	285
pH	9.5	8.8	7.7	7.0	6.5	6.1	6.0

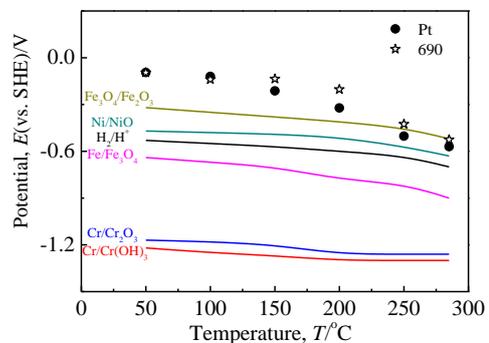


图 9 690 合金和 Pt 片在氨水溶液中浸泡 20 h 后的开路电位  
Fig.9 Open circuit potentials of alloy 690 and Pt after immersing in ammonia-water for 20 h

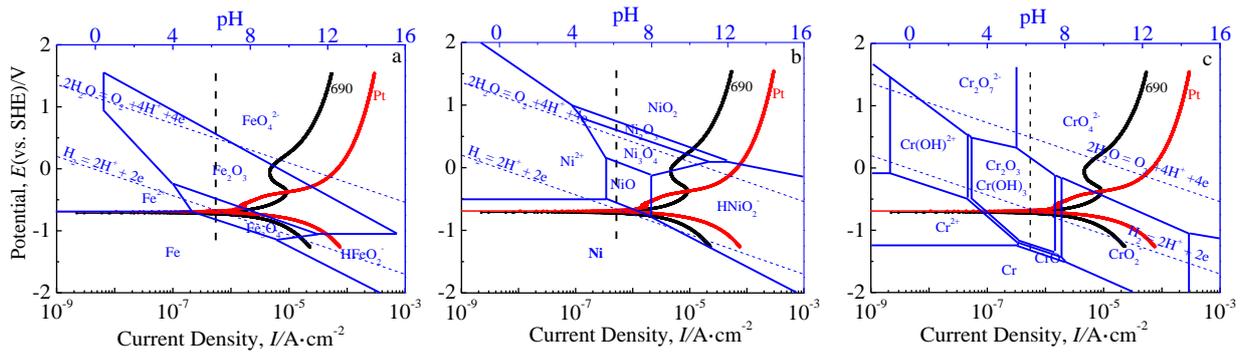


图 10 690 合金和 Pt 片在 250 °C 氨水溶液中的极化曲线在关于 Fe-H<sub>2</sub>O、Ni-H<sub>2</sub>O 及 Cr-H<sub>2</sub>O 的电位-pH 图中的位置

Fig.10 Locations of polarization curve of alloy 690 and Pt sheet in ammonia-water at 250 °C in potential-pH diagrams about Fe-H<sub>2</sub>O (a), Ni-H<sub>2</sub>O (b), and Cr-H<sub>2</sub>O (c)

690 合金与 Pt 的自腐蚀电位非常接近, 因此可认为在 690 合金极化曲线的阴极和阳极交界区体现的是 H<sub>2</sub>O 的还原与 H<sub>2</sub> 的氧化, 由于 Pt 片对这 2 种反应有催化作用, 则在极化曲线上表现出较大的电流密度。在极化曲线的初始钝化电位附近, 有 Ni/NiO 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的平衡电位, 因此钝化作用主要来源于 Ni 的氧化物形成。而钝化区内 690 合金表面的氧化膜可能由 NiO、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr(OH)<sub>3</sub> 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 组成。在钝化区之后, 由于析氧、氧化膜的溶解、电位的上升等综合因素提高了电流密度。

### 3.2 温度的影响

温度对 690 合金在实验溶液中开路电位的影响主要归因于两个方面: 一为温度对水溶液的影响, 在本实验中, 最关键的在于 pH 的变化, 虽然控制了 pH<sub>@25 °C</sub> = 9.5, 但在试样周围区域, pH 随温度的升高而降低, 从 50 °C 时的 8.8 降至 285 °C 时的 6.0, 同时温度对溶液电阻也有些许影响, 但其对开路电位的影响不是很大。二为温度对 690 合金表面生成的氧化膜的影响。虽然通过热力学分析, 发现在不同温度下 690 合金表面生成的氧化膜成分相似, 但氧化膜的保护性有所区别, 外层氧化膜阻值随温度的上升先降低后升高, 而内层氧化膜阻值随温度的上升而下降, 但由于内层氧化膜阻值远大于外层氧化膜, 因此氧化膜保护性随温度的升高而降低。pH 的降低和氧化膜保护性的降低共同导致了 690 合金开路电位的降低。

温度对 690 合金极化行为的影响也可以归因于溶液 pH 值和氧化膜保护性的变化。自腐蚀电位随温度的上升而下降, 其原因与开路电位相似, 但由于阴极极化的作用, 自腐蚀电位普遍低于开路电位。腐蚀电流密度和维钝电流密度随温度的上升而增加, 究其原因是氧化膜保护性随温度的上升而下降。在钝化区之

前的电位范围内, 氧化膜一直存在于试样表面, 特别是 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化物, 为内层氧化膜的组成成分, 因此电流密度主要取决于内层氧化膜, 而在钝化区, 电流密度取决于内层与外层氧化膜的共同作用。

## 4 结 论

1) 随着温度的升高, 溶液 pH<sub>@T</sub> 降低, 在氨水溶液中浸泡 20 h 后的 690 合金表面有双层氧化膜产生, 其中, 外层氧化膜阻值先降低后升高而内层氧化膜阻值逐渐降低, 总的氧化膜保护性下降, 开路电位因此下降。

2) 对于钝化区之前的极化阶段, 690 合金表面一直存在氧化膜, 其自腐蚀电位主要体现的是 H<sub>2</sub>O 的还原与 H<sub>2</sub> 的氧化的共同作用。钝化区内, 外层氧化膜形成。钝化区之后的极化阶段由析氧反应、氧化膜溶解占主导。

3) 随着温度的升高, 690 合金在氨水溶液中测得的极化曲线中, 腐蚀电流密度和维钝电流密度增加, 自腐蚀电位下降。

### 参考文献 References

- [1] Terachi T, Totsuka N, Yamada T *et al.* *Journal of Nuclear Science and Technology*[J], 2003, 40(7): 509
- [2] Kim D J, Kwon H C, Kim H P. *Corrosion Science*[J], 2008, 50(5): 1221
- [3] Sun H, Wu X, Han E H. *Corrosion Science*[J], 2009, 51(11): 2565
- [4] Betova I, Bojinov M, Karastoyanov V *et al.* *Corrosion Science*[J], 2012, 58(5): 20
- [5] Huang J, Liu X, Han E H *et al.* *Corrosion Science*[J], 2011, 53(10): 3254

- [6] Abraham G J, Bhambroo R, Kain V *et al.* *Nuclear Engineering and Design*[J], 2012, 243: 69
- [7] Huang J, Wu X, Han E H. *Corrosion Science*[J], 2010, 52(10): 3444
- [8] Alvarez P, Collazo A, Covelo A *et al.* *Progress in Organic Coatings*[J], 2010, 69(2): 175
- [9] Macdonald D D, Scott A C, Wentrcck P. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1979, 126(6): 908
- [10] Kim Y J, Andresen P L. *Corrosion*[J], 2000, 56(12): 1242
- [11] Kim Y J. *Corrosion*[J], 2000, 56(4): 389
- [12] De Araújo Figueiredo C, Bosch R W, Vankeerberghen M. *Electrochimica Acta*[J], 2011, 56(23): 7871
- [13] Chen C M, Aral K, Theus G J. *EPRI NP*[J], 1983, 2: 5
- [14] Huang J, Wu X, Han E H. *Corrosion Science*[J], 2009, 51(12): 2976
- [15] Robertson J. *Corrosion Science*[J], 1989, 29(11-12): 1275
- [16] Gebert A, Schneider F, Mummert K. *Nuclear Engineering and Design*[J], 1997, 174(3): 327
- [17] Gao X, Wu X, Zhang Z *et al.* *The Journal of Supercritical fluids*[J], 2007, 42(1): 157

## High Temperature Electrochemical Behaviors of Alloy 690

Lu Hui<sup>1</sup>, Wang Jiamei<sup>1</sup>, Zhang Lefu<sup>1</sup>, Meng Fanjiang<sup>2</sup>, Shi Xiuqiang<sup>2</sup>

(1. Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

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

**Abstract:** The electrochemical behaviors of alloy 690 were studied in simulated PWR secondary loop high temperature and high pressure alkaline water environments controlling pH ( $\text{pH}_{@25^\circ\text{C}}=9.5$ ) with ammonia-water by measuring open circuit potentials (OCP), electrochemical impedance spectroscopies (EIS), potentiodynamic (PD) polarization curves and thermomechanical analysis. The results show that after immersing in ammonia-water at the given temperature (50, 100, 150, 200, 250 and 285 °C) for 20 h, the OCPs of alloy 690 has reached a rather steady state and the double-layer oxide film has formed on the alloy 690. With the increasing of temperature, the resistance of outer oxide layer firstly decreases and then increases, while the resistances of the inner oxide layer and the protection of the whole oxide films decrease. In addition, the solution  $\text{pH}_{@T}$  decreases with the increasing of temperature. All of the above causes the decline of OCPs, and the increase of corrosion current densities and passive current densities from the PD curves.

**Key words:** alloy 690; open circuit potential; electrochemical impedance spectroscopy; potentiodynamic polarization; thermomechanical analysis

---

Corresponding author: Zhang Lefu, Ph. D., Professor, School of Nuclear Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, P. R. China, Tel: 0086-21-34205099, E-mail: lfzhang@sjtu.edu.cn