

SA-210C 和 15CrMoG 在给水中加氧处理 工况下的氧化特性研究

查方林^{1,2}, 刘凯^{1,2}, 杨漫兮³, 袁新民^{1,2}, 王凌^{1,2}

(1. 国网湖南省电力有限公司 电力科学研究院, 长沙 410007;

2. 湖南省湘电试验研究院有限公司, 长沙 410007;

3. 武汉大学 化学与分子科学学院, 武汉 430072)

摘要: **目的** 研究给水加氧工况下溶解氧浓度对锅炉金属氧化行为的影响, 获取给水加氧处理的最佳溶解氧浓度。**方法** 以高压釜模拟发电厂高温高压水汽环境, 在不同氧浓度下对 SA-210C 和 15CrMoG 试片进行高温氧化, 分别绘制两种材料的时间-增重曲线, 并拟合氧化动力学方程, 研究了加氧处理对材料氧化动力学规律的影响。通过电化学阻抗法测试得到极化阻抗 R_p 和氧化膜电容 Q_f , 结合 SEM 结果分析了氧化膜的结构。通过伏安扫描得到了氧化膜中 Fe(II) 和 Fe(III) 的还原峰高, 结合 XRD 测试分析了氧化膜的物相组成。**结果** SA-210C 和 15CrMoG 在 50 $\mu\text{g/L}$ 溶解氧下氧化 30 d 后的增重分别为 1.714 g/m^2 和 1.804 g/m^2 , 加氧处理时, 两种材料的极化电阻均达到了 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 量级, 比无氧时高 1 个数量级, 氧化膜结构更加致密。加氧处理时, SA-210C 氧化膜为 Fe_3O_4 , 15CrMoG 氧化膜为 $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 。**结论** SA-210C 和 15CrMoG 的高温氧化行为符合 $\Delta m = kt^n$ 规律, 加氧处理显著加速了 SA-210C 初期氧化膜的生长, 但抑制了后期的氧化速率。加氧处理主要影响 15CrMoG 氧化膜的初期生长速率, 对后期氧化动力学行为的影响较小。SA-210C 和 15CrMoG 的最佳加氧浓度均为 50 $\mu\text{g/L}$ 。

关键词: 加氧处理; 溶解氧; 氧化动力学; 极化电阻; Fe_3O_4 ; Fe_2O_3

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)11-0181-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.11.026

Oxidation Characteristics of SA-210C and 15CrMoG under Oxygenation Treatment Condition

ZHA Fang-lin^{1,2}, LIU Kai^{1,2}, YANG Man-xi³, YUAN Xin-min^{1,2}, WANG ling^{1,2}

(1. State Grid Hunan Electric Power Corporation Research Institute, Changsha 410007, China;

2. Hunan Xiangdian Test Research Institute Co., Ltd, Changsha 410007, China;

3. School of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

ABSTRACT: The work aims to study the effect of dissolved oxygen concentration on oxidation behavior of boiler metals under Oxygenation Treatment (OT) condition and the optimal dissolved oxygen concentration for OT of feedwater. The high temperature and high pressure environment in Power Plant was simulated with autoclave and SA-210C and 15CrMoG were oxidized by high temperature under different dissolved oxygen concentration. The time-weight gain curves of two materials were drawn and

收稿日期: 2018-04-05; 修订日期: 2018-06-04

Received: 2018-04-05; Revised: 2018-06-04

作者简介: 查方林 (1988—), 男, 硕士研究生, 工程师, 主要研究方向为电力系统金属腐蚀与防护。邮箱: zhafanglin1214@qq.com

Biography: ZHA Fang-lin (1988—), Male, Master, Engineer, Research focus: corrosion and protection of metallic materials. E-mail: zhafanglin1214@qq.com

the oxidation kinetic equations were fitted to study the effects of OT on the kinetics. Polarization impedance(R_p) and oxide film capacitor (Q_f) were obtained through electrochemical impedance spectroscopy (EIS) test and then used to analyze oxide film structure with SEM results. Reduction peak heights of Fe(II) and Fe(III) in oxide film were obtained through voltammetric scanning and then used to analyze phase composition of oxide film with XRD test. The weight gain of SA-210C and 15CrMoG after being oxidized at 50 $\mu\text{g/L}$ dissolved oxygen for 30 days was 1.714 g/m^2 and 1.804 g/m^2 , respectively. The polarization resistance of both materials reached the level of $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ under OT condition which was one order of magnitude higher than that of anaerobic condition and the structure of oxide film was more dense. The oxide film composition of SA-210C was Fe_3O_4 and that of 15CrMoG was $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ under OT condition. The oxidation behavior of SA-210C and 15CrMoG at high temperature is consistent with $\Delta m = kt^n$ law. OT significantly accelerates the growth of the initial oxide film of SA-210C, but inhibits the oxidation rate at the later stage. OT mainly affects the initial growth rate of 15CrMoG oxide film, and has few effects on the later oxidation kinetics. The optimal oxygen concentration of SA-210C and 15CrMoG is 50 $\mu\text{g/L}$.

KEY WORDS: oxygenation treatment (OT); dissolved oxygen; oxidation kinetic; polarization resistance; Fe_3O_4 ; Fe_2O_3

给水加氧处理 (Oxygenation Treatment, OT) 是发电厂抑制给水管流动加速腐蚀 (Flow-Accelerated Corrosion, FAC) 的有效措施^[1], 其原理是向给水中加入适量氧气, 使管壁结构疏松的 Fe_3O_4 进一步氧化成更致密的 Fe_2O_3 , 最终形成结构致密的 $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 双层氧化层, 从而减缓管壁的腐蚀。给水氧化处理首先由德国于 20 世纪 60 年代提出, 随后在前苏联、美国等国家陆续应用。我国于 20 世纪 80 年代引入该技术, 并在多台超临界燃煤直流锅炉上成功应用^[2]。实施 OT 处理对给水氢电导率、pH、加氧量、系统材质和锅炉结垢量等均有严格要求, 其中对于加氧量的控制目前尚有一定争议。电力行业标准 DL/T 805.1—2011 规定省煤器入口溶氧宜控制在 30~150 $\mu\text{g/L}$ 范围内, 规定的指标范围较宽泛。华电芜湖电厂^[2]在实施 OT 处理时, 控制省煤器入口溶氧在 10~30 $\mu\text{g/L}$ 范围内, 最高不超过 50 $\mu\text{g/L}$; 国电泰州电厂^[3]则将溶氧控制量放宽至 30~300 $\mu\text{g/L}$ 。给水加氧量过低无法实现氧化层的转化, 但过高又容易导致蒸汽含氧, 引发过热器氧化皮剥落问题^[4-9]。因此, 研究机组给水加氧量的最优值对发电厂的安全运行具有良好的指导意义。

朱志平^[10]通过 SEM、XRD 等物理方法分析了不同工况下水冷壁材质的腐蚀特性。NOBORU K^[11]研究了 OT 工况下氧化膜的微观结构与晶格形态。

DAVID D^[12]和 KAWAI N^[13]研究了电导率对 OT 处理的影响。目前, 国内关于 OT 处理的文献多为工程实例, 而实验室理论研究较少。本文在实验室研究了不同氧含量下电厂锅炉金属的氧化行为及加氧处理的最佳氧浓度, 对实施 OT 工况有一定的指导意义。本文还创新地在室温下通过电化学方法测试分析了氧化膜的结构与组成, 为金属的高温腐蚀研究提供了一种可行方法。试验中氢电导率、pH 等在行业内一致认可的指标将不再作为研究对象, 均参考行业标准 DL/T 805.1—2011 进行控制。

1 试验

1.1 试验试片

试验采用的 SA-210C 和 15CrMoG 试片均由电厂管材切割加工而成, 用于增重测试的试片尺寸为 20 mm×10 mm×10 mm, 用于电化学及表面测试的试片尺寸为 10 mm×10 mm×10 mm。其化学成分如表 1 所示。试验试片依次经 320 目、600 目、800 目、1000 目金相砂纸打磨, 用无水乙醇及丙酮擦洗后放入干燥器中备用。电化学测试用试片的 10 mm×10 mm 面焊接铜导线, 其对面为工作面, 非工作面用环氧树脂封装, 制作成电极。

表 1 金属试片化学成分
Tab.1 Chemical composition of metal specimens

Grade	C	Si	Mn	Cr	Mo	S	P
SA210C	≤0.35	≥0.10	≤0.93			0.058	0.048
15CrMoG	0.12~0.18	0.17~0.37	0.4~0.7	0.8~1.10	0.4~0.55	≤0.035	≤0.035

1.2 溶液配制

氨溶液配制: 用锥形瓶取 500 mL 新鲜除盐水, 敞口煮沸, 加塞密封, 待自然冷却后加氨水调节 pH

至 9.0±0.1。向除盐水中缓慢通入高纯氧气, 使溶氧量达到目标值的±5%, 测量溶氧量的仪器为华科仪 HK-258A 便携式溶氧仪。氨溶液用于高压釜试验。

pH 缓冲溶液配制: 称量 3.81 g 分析纯四硼酸钠,

溶于 1 L 新鲜的除盐水中,溶液的 pH 为 9.18(25 ℃)。pH 缓冲溶液为电化学测量介质。

1.3 高压釜试验

采用大连自控设备厂 GCF-2a 型高压釜模拟电厂高温高压水汽环境。先将试片挂入高压釜中,封闭高压釜。用高纯氮气置换釜内空气,随后按图 1 所示用高纯氮气将 1.2 中的氨溶液缓慢压入高压釜中,溶液即将注完时迅速关闭高压釜排气、进气阀,防止氮气置换溶液中的氧。高压釜开始升温,到达设定温度后开始计时。

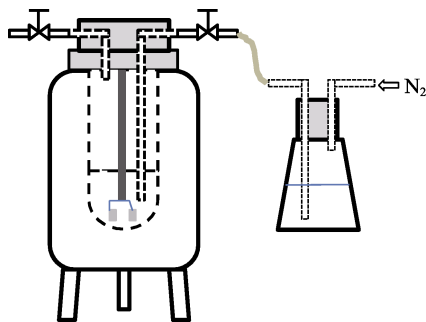


图 1 高压釜注氨溶液示意图
Fig.1 Schematic diagram of injection of ammonia solution into autoclave

超(超)临界机组锅炉(省煤器、水冷壁)的常见材质及管程工作温度如表 2 所示。本文在 350、420 ℃ 分别对 SA-210C、15CrMoG 试片进行高压釜氧化试验。考虑到加氧量过高可能引发机组过热器氧化皮剥落的风险,溶解氧试验水平不超过 100 μg/L,分别为 0、30、50、80 μg/L。氧化时间分别达到 1、3、5、7、10、17、23、30 d 时,降温,开釜,取出试片。每次取样后,更新氨溶液,剩下的试片继续氧化试验。

表 2 超临界锅炉材质及工作温度
Tab.2 Material and operating temperature of supercritical boilers

Equipment	Material	Working temperature/℃
Economizer	SA-210C	320~380
Water wall	15CrMoG	400~450

1.4 分析测试

用电子天平称量不同氧化时间后试片的质量,计算试片的增重。电子天平称量精度为 0.1 mg。

电化学测试采用三电极体系:金属电极为工作电极, Hg/HgO 电极为参比电极, 铂电极为辅助电极。测试介质为 1.2 小节中的 pH 缓冲溶液, 测量仪器为美国 Gamry Reference 600 电化学工作站, 测试温度为水浴恒温 25 ℃。本文中的电位值如无特殊说明, 均为相对 Hg/HgO 电极的值。EIS 测量输入扰动幅值为 5 mV, 扫描频率范围为 10⁵~10⁻¹ Hz, 伏安极化扫描电位范围 0~0.8 V, 扫描速率为 0.5 mV/s。

采用 JSM-6700F 型 SEM 扫描仪和 D/Max-2550 PC 型 XRD 扫描仪分析表面物相成分。

2 结果及分析

2.1 氧化动力学曲线

SA-210C 和 15CrMoG 试片在不同氧浓度下的氧化动力学曲线如图 2—3 所示。两种材料在不同氧浓度下氧化 30 d 后的增重如表 3 所示。表 4 为根据曲线拟合的氧化动力学方程。SA-210C 和 15CrMoG 的氧化动力学方程符合 $\Delta m=kt^a$ 规律^[3]。其中, k 值的物理含义是氧化 1 d 后试片的增重, 表征试片的初期腐蚀速率; 指数项 a 值则表征试片氧化的“加速度”, 其值越大, 则氧化越剧烈。

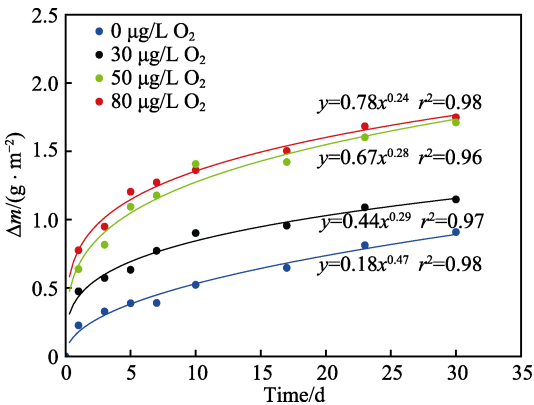


图 2 SA-210C 在 350 ℃ 不同氧含量下的氧化动力学曲线
Fig.2 Oxidation kinetics curves of SA-210C at 350 ℃ in different oxygen concentration solutions

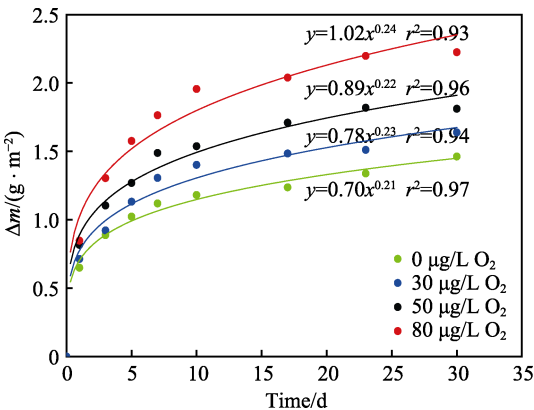


图 3 15CrMoG 在 420 ℃ 不同氧含量下的氧化动力学曲线
Fig.3 Oxidation kinetics curves of 15CrMoG at 420 ℃ in different oxygen concentration solutions

表 3 显示, SA-210C 在加氧条件下的 k 值比无氧时高约 2~5 倍, 而 a 值比无氧时小一半。说明在氧化初期, 加氧处理会使 SA-210C 表面生成比无氧时更厚的氧化膜, 而随着氧化时间的延长, 溶解氧会抑制氧化膜的增長速率, 这种抑制作用随溶解氧浓度的上升基本无太大变化, 仅有轻微增强趋势。由表 3 可知,

表 3 SA-210C 和 15CrMoG 在不同氧浓度下
氧化 30 d 后的增重

Tab.3 Weight gain of SA-210C and 15CrMoG after 30 days' oxidation in different oxygen concentration solutions

Material	Dissolved oxygen/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Weight gain/($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$)
SA-210C	0	0.904
	30	1.143
	50	1.714
	80	1.751
15CrMoG	0	1.465
	30	1.637
	50	1.804
	80	2.223

表 4 SA-210C 和 15CrMoG 在不同氧浓度下
的氧化动力学方程

Tab.4 Oxidation kinetics equations of SA-210C and 15CrMoG in different oxygen concentration solutions

Material	Dissolved oxygen/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Oxidation kinetics equation	r^2
SA-210C	0	$\Delta m = 0.18t^{0.47}$	0.98
	30	$\Delta m = 0.44t^{0.29}$	0.97
	50	$\Delta m = 0.67t^{0.28}$	0.96
	80	$\Delta m = 0.78t^{0.24}$	0.98
15CrMoG	0	$\Delta m = 0.70t^{0.21}$	0.97
	30	$\Delta m = 0.78t^{0.23}$	0.94
	50	$\Delta m = 0.89t^{0.22}$	0.96
	80	$\Delta m = 1.02t^{0.24}$	0.93

在无氧条件下, SA-210C 试片氧化 30 d 后的增长量为 0.904 g/m^2 ; 而氧浓度为 $30 \mu\text{g/L}$ 时, 试片氧化 30 d 后的增长量约为 1.143 g/m^2 ; $50 \mu\text{g/L}$ 和 $80 \mu\text{g/L}$ 溶解氧时, 试片氧化 30 d 的增长量差异较小, 分别为 1.714 g/m^2 和 1.751 g/m^2 , 两者氧化动力学曲线基本重合, 表明当溶解氧超过 $50 \mu\text{g/L}$ 后, 溶氧的增加对 SA-210C 的氧化动力学行为影响较小。

15CrMoG 在 420°C 水汽中, 其氧化动力学方程 k 值随溶解氧浓度的上升有小幅增大, a 值基本维持不变。溶解氧加速了 15CrMoG 的初期氧化速率, 而对后续的氧化动力学行为影响不大。换言之, 加氧条件下, 15CrMoG 表面快速生成了一层初始氧化膜, 溶解氧浓度越高, 初始氧化膜越厚, 但在后续的氧化过程中, 氧化膜的增长速率基本恒定, 几乎不受溶解氧浓度控制。15CrMoG 在无氧条件下氧化 30 d 后的增重为 1.465 g/m^2 , 随着氧浓度的上升, 增重亦逐步增大, 到氧浓度为 $80 \mu\text{g/L}$ 时, 增重为 2.223 g/m^2 。

2.2 EIS 分析

SA-210C 和 15CrMoG 在不同溶解氧浓度下氧化

30 d 后的交流阻抗 Bode 图如图 4—5 所示。图 4 和图 5 中, 阻抗相位角 ϕ 分别在高频区和低频区出现了“转折”, 表明阻抗谱有两个时间常数^[14-15], 因此阻抗等效电路图中有两个电阻/电容并联模块。阻抗谱可能的等效电路图如图 6 所示^[16]。其中, R_s 、 R_f 和 R_t 分别为溶液电阻、氧化膜电阻和界面双电层电荷传递

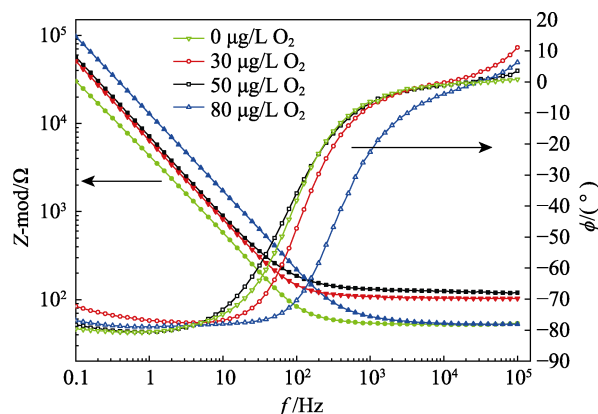


图 4 SA-210C 在 350°C 、不同氧含量下氧化
30 d 后的交流阻抗 Bode 图

Fig.4 Bode plots for AC impedance of SA-210C after being oxidized for 30 days at 350°C in different oxygen concentration solutions

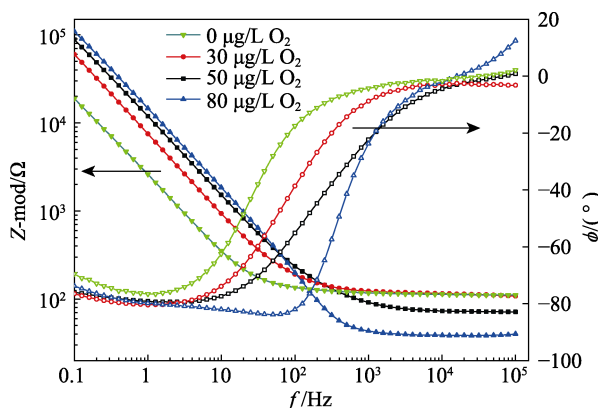


图 5 15CrMoG 在 420°C 、不同氧含量下氧化
30 d 后的交流阻抗 Bode 图

Fig.5 Bode plots for AC impedance of 15CrMoG after being oxidized for 30 days at 420°C in different oxygen concentration solutions

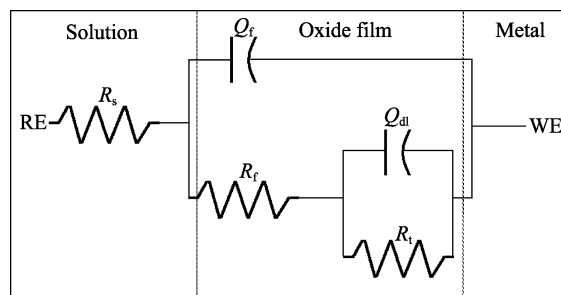


图 6 SA-210C 和 15CrMoG 交流阻抗谱等效电路图
Fig.6 Equivalent electrical circuit for AC impedance of SA-210C and 15CrMoG.

电阻; Q_f 和 Q_{dl} 分别为氧化膜电容和界面双电层电容。 R_f+R_t 为极化电阻 R_p , R_p 表征金属表面电极反应的阻力,其值越大,越有利于金属防腐^[16-17]。 Q_f 的物理意义是氧化膜存储电荷能力的大小,对于金属的腐蚀而言, Q_f 越大,则氧化膜积累、传递电荷的能力越强,金属越容易发生腐蚀^[18]。按图 6 的等效电路图对 EIS 结果进行拟合,结果如表 5 所示。

表 5 SA-210C 和 15CrMoG 阻抗 EIS 拟合结果
Tab.5 EIS fitting results of SA-210C and 15CrMoG impedance

Material	Dissolved oxygen/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	$R_p/(\times 10^5 \Omega\cdot\text{cm}^2)$	$Q_f/(\times 10^{-5} \text{F}\cdot\text{cm}^{-2})$
SA-210C	0	3.37	4.77
	30	8.71	1.33
	50	23.8	1.55
	80	26.6	1.95
15CrMoG	0	1.04	7.49
	30	23.9	2.59
	50	34.5	1.12
	80	48.9	1.74

350 ℃下,随着溶解氧浓度的上升,SA-210C 的 R_p 值逐步上升。无氧时, R_p 为 $3.37\times 10^5 \Omega\cdot\text{cm}^2$;溶解氧 50 $\mu\text{g/L}$ 时, R_p 为 $2.38\times 10^6 \Omega\cdot\text{cm}^2$,比无氧时上升了 1 个数量级;溶解氧浓度继续增大至 80 $\mu\text{g/L}$, R_p 并无明显上升,这与试片的氧化增重规律一致,表明当溶解氧浓度超过 50 $\mu\text{g/L}$ 后,溶解氧对 SA-210C 氧化膜的致密程度增益渐微。表 5 中,加氧条件下不同

溶解氧的 Q_f 值差异较小,约为 $(1.3\sim 2.0)\times 10^{-5} \text{F}/\text{cm}^2$,明显小于无氧时的 $4.77\times 10^{-5} \text{F}/\text{cm}^2$ 。无氧时,SA-210C 氧化膜中积聚的大量电荷降低了离子的传质阻力,使得金属的腐蚀反应更易进行^[18]。

水中的溶解氧同样促进了 15CrMoG 表面致密氧化膜的形成。420 ℃下,无氧时,15CrMoG 的 R_p 为 $1.04\times 10^5 \Omega\cdot\text{cm}^2$;溶解氧 30 $\mu\text{g/L}$ 时, R_p 为 $2.39\times 10^6 \Omega\cdot\text{cm}^2$,比无氧时上升了 1 个数量级。随后, R_p 值随着溶解氧的继续升高而逐步上升,但不再呈指数增长;溶解氧 80 $\mu\text{g/L}$ 时, R_p 值达 $4.89\times 10^6 \Omega\cdot\text{cm}^2$ 。无氧条件下的 Q_f 为 $7.49\times 10^{-5} \text{F}/\text{cm}^2$,比加氧条件下高 3~7 倍。对比 15CrMoG 在无氧与有氧条件下的 R_p 和 Q_f 可知,加氧处理显著提升了氧化膜的致密程度,但加氧量的高低对氧化膜的致密程度影响较弱,即低浓度溶解氧便可使 15CrMoG 表面形成结构紧密的氧化膜。

结合氧化动力学和 EIS 实验结果可知,加氧处理可有效增强两种材料氧化膜的防腐能力,这种增强效果同时体现在氧化膜的厚度与致密程度上。综合对比表 5 中 R_f 和 Q_f 值,并考虑机组给水加氧处理时溶解氧过高而泄露至过热器的可能,SA-210C 和 15CrMoG 加氧处理的最佳浓度均为 50 $\mu\text{g/L}$ 。

2.3 SEM 分析

分别对在 0、50 $\mu\text{g/L}$ 溶解氧中氧化 30 d 后的 SA-210C 和 15CrMoG 试片进行 SEM 分析,结果如图 7 所示。SA-210C 在无氧条件下的氧化膜(图 7a)由

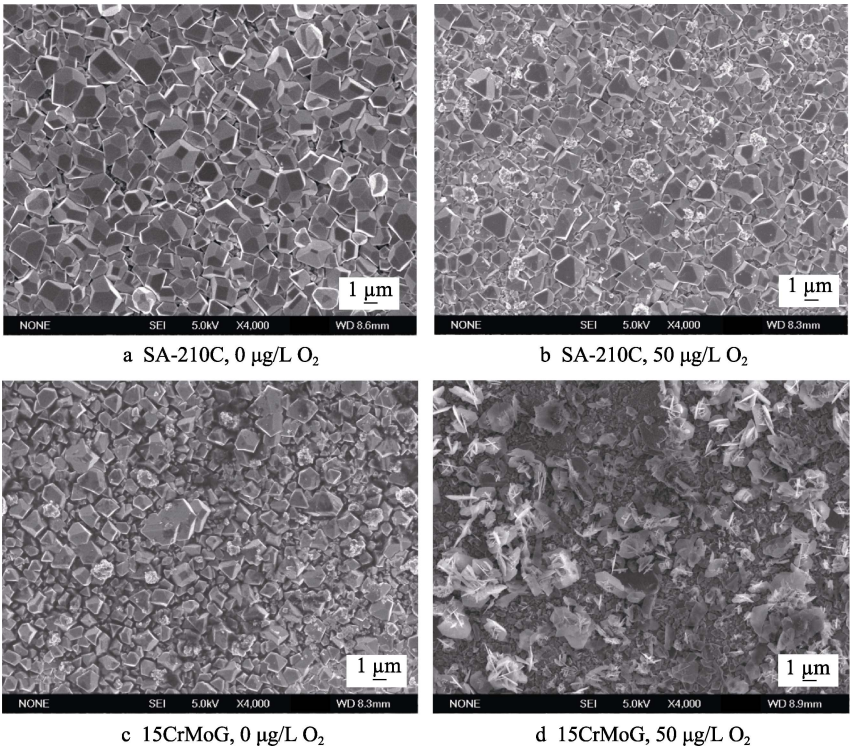


图 7 试片氧化 30 d 后的 SEM 图
Fig.7 SEM images of specimens after 30 days' oxidation

大小不均、形状不一的多面晶体组成,晶体间结合较松散,存在较多的晶间缝隙,氧化膜整体较平整,但致密性一般。SA-210C在50 $\mu\text{g/L}$ 溶解氧下的氧化膜(图7b)主要由形状不一的多面晶体组成,但晶间填充了许多球墨状氧化物,氧化膜致密程度明显提升。

15CrMoG在无氧条件下的氧化膜(图7c)由棱柱状晶体组成,晶体结构松散,存在大量的晶间缝隙,氧化膜的致密性较差。15CrMoG在50 $\mu\text{g/L}$ 溶解氧下的氧化膜形貌(图7d)与无氧时相比有较大差异,氧化膜底层为细小球墨状氧化物,表层为零散的鳞片状和针状晶体,晶体排布无序,但底层氧化物结构致密、无缝隙,表层的立体架构有利于对水中腐蚀性离子形成空间阻隔。

2.4 氧化膜物相分析

对图7中SEM扫描的试片表面进行XRD分析,结果如图8—9所示。SA-210C在无氧、加氧条件下生成的氧化膜相同,均为 Fe_3O_4 。15CrMoG在无氧条件下的氧化膜主要为 Fe_3O_4 ,并有少量的 FeO ,加氧时主要为 $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 。

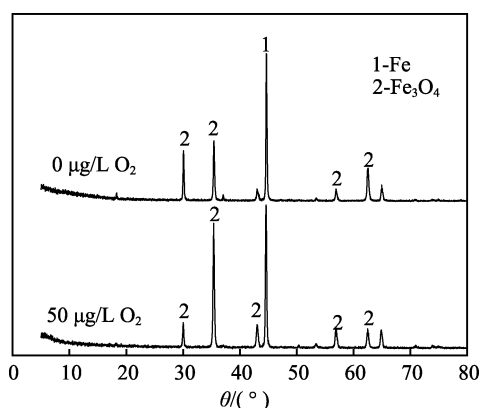


图8 SA-210C在350 °C下0、50 $\mu\text{g/L}$ 溶解氧中氧化30 d后的XRD扫描图谱

Fig.8 XRD spectra of SA-210C after being oxidized for 30 days at 350 °C in 0 and 50 $\mu\text{g/L}$ oxygen solution

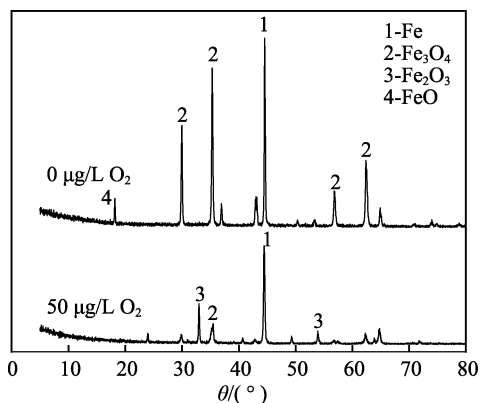
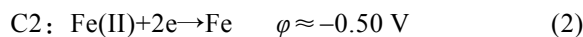
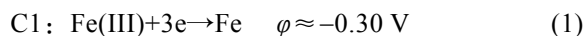


图9 15CrMoG在420 °C下0、50 $\mu\text{g/L}$ 溶解氧中氧化30 d后的XRD扫描图谱

Fig.9 XRD spectra of 15CrMoG after being oxidized for 30 days at 420 °C in 0 and 50 $\mu\text{g/L}$ oxygen solution

为进一步定量分析氧化膜的组成,分别对在0、50 $\mu\text{g/L}$ 溶解氧下氧化30 d后的两种材料试片进行伏安扫描分析,结果如图10—11所示。电位负扫过程中,SA-210C和15CrMoG分别在-0.30 V和-0.50 V附近出现了还原峰C1和C2,两种材料的还原峰电位有一定偏差,这与材料的材质有关。两个还原峰分别对应如下还原反应^[19-20]。



还原峰C1、C2的峰高 h_1 、 h_2 分别表征氧化膜中Fe(III)与Fe(II)还原反应消耗电荷的相对量。Fe(III)和Fe(II)还原成单质Fe消耗的电子数分别为3和2,因此氧化膜中Fe(III)与Fe(II)的相对含量可分别用 $h_1/3$ 和 $h_2/2$ 表示,Fe(III)与Fe(II)的比值 n 则为 $2h_1/(3h_2)$ 。

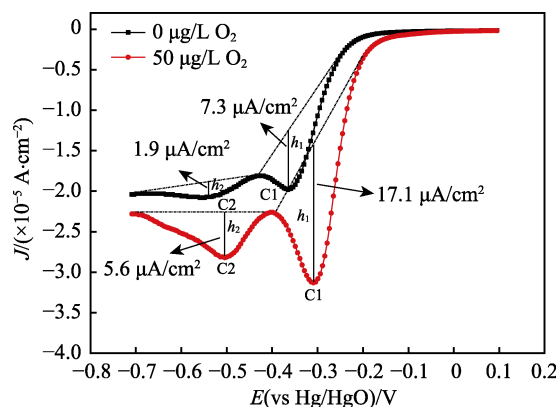


图10 SA-210C在350 °C无氧和加氧条件下氧化30 d后的伏安扫描曲线

Fig.10 Voltammetry curves of SA-210C after being oxidized for 30 days at 350 °C in anaerobic conditions and aerobic conditions

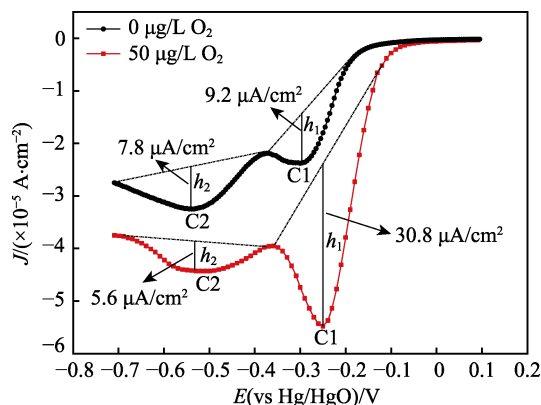


图11 15CrMoG在420 °C无氧和加氧条件下氧化30 d后的伏安扫描曲线

Fig.11 Voltammetry curves of 15CrMoG after being oxidized for 30 days at 350 °C in anaerobic conditions and aerobic conditions

表6为SA-210C和15CrMoG的 h_1 、 h_2 和 n 值结果。表6中,SA-210C在加氧条件下的两个还原峰的峰高均明显高于无氧时的峰高,这是由于加氧时氧化膜更厚,可供还原的铁氧化物的量更多。无氧与加氧

条件下，SA-210C 的 n 值分别为 2.6 和 2.1。由 XRD 结果可知，氧化膜的组成是 Fe_3O_4 ， Fe_3O_4 分子式中 Fe(III)与 Fe(II)的比值为 2，这说明伏安扫描的结果与 XRD 基本吻合。SA-210C 的 h_1 、 h_2 和 n 值表明，溶解氧的加入并未改变 SA-210C 氧化膜的组成，而是通过氧化反应生成更多的 Fe_3O_4 填补晶间缝隙，使氧化膜的结构更加致密。

表 6 SA-210C 和 15CrMoG 在 0、50 $\mu\text{g/L}$ 溶解氧条件下的还原峰峰高及 Fe(III)/Fe(II)值
Tab.6 Reduction peak height and Fe(III)/Fe(II) of SA-210C and 15CrMoG in 0 and 50 $\mu\text{g/L}$ oxygen solution

Material	Dissolved oxygen/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	$h_1/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$h_2/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	n
SA-210C	0	7.3	1.9	2.6
	50	17.1	5.4	2.1
15CrMoG	0	9.2	7.8	0.8
	50	30.8	5.6	3.7

15CrMoG 在 50 $\mu\text{g/L}$ 溶解氧中的还原峰 C1 峰高为 30.8 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，比无氧时高 3 倍多；还原峰 C2 峰高为 5.6 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，稍低于无氧时的 C2 峰高。无氧、加氧时的 n 值分别为 0.8 和 3.7，说明加氧条件下氧化膜中 Fe(III)（即 Fe_2O_3 ）的含量更高。由 15CrMoG 的 h_1 、 h_2 和 n 值可知，加氧处理可促进 15CrMoG 表面 Fe_2O_3 膜的生成，形成 $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Fe}_3\text{O}_4$ 混合结构，两种晶体间相互镶嵌穿插，弥补缝隙，最终形成表面虽不平整但结构致密的氧化膜。

3 结论

1)SA-210C 和 15CrMoG 钢在高温水汽中的氧化动力学规律符合 $\Delta m=kt^n$ 规律，加氧处理加速了两种材料的初期氧化速率，溶解氧的存在抑制了 SA-210C 钢的氧化速率，溶解氧对 15CrMoG 钢后期的氧化速率影响甚微。

2)SA-210C 和 15CrMoG 钢加氧处理的最佳浓度均为 50 $\mu\text{g/L}$ 。

3)加氧处理时,SA-210C 氧化产物主要为 Fe_3O_4 ，与无氧时相同，溶解氧的存在可填补氧化膜晶间的缝隙，使生成的氧化膜结构更加致密。15CrMoG 加氧处理时的氧化产物为结构紧密的 $\text{Fe}_3\text{O}_4+\text{Fe}_2\text{O}_3$ 混合结构。

4) 在常温的四硼酸钠缓冲溶液中对氧化后的试片进行电化学分析，虽然不能直接表征金属的高温电化学行为，但试验结果与氧化动力学规律及 SEM、XRD 结果相吻合，表明该方法是一种研究高温氧化皮结构、组成的可行手段。

参考文献：

[1] 毕法森, 孙本达, 李德勇. 采用给水加氧处理抑制流动

加速腐蚀[J]. 热力发电, 2005(2): 52-53.
BI Fa-sen, SUN Ben-da, LI De-yong. Using feedwater oxygenation treatment to control flow accelerated corrosion[J]. Thermal power generation, 2005(2): 52-53.
[2] 洪文超. 600 MW 超超临界锅炉长周期给水加氧试验研究[D]. 北京: 华北电力大学, 2015: 16-18.
HONG Wen-chao. The long period of time application and research of 660 MW ultra-super critical boiler feed water oxygenated treatment[D]. Beijing: North China Electric Power University, 2015: 16-18.
[3] 黄校春. 1000 MW 超超临界机组给水加氧处理实验与应用研究[D]. 南京: 东南大学, 2016: 36-38.
HUANG Xiao-chun. 1000 MW ultra-supercritical unit feed water with oxygen treatment experiment and application research[D]. Nanjing: Southeast University, 2016: 36-38.
[4] 李志刚, 陈戎. 火电厂锅炉给水加氧处理技术研究[J]. 中国电力, 2004, 37(11): 47-52.
LI Zhi-gang, CHEN Rong. Study of oxygenated feedwater treatment technology of utility boiler[J]. Electric power, 2004, 37(11): 47-52.
[5] 曹杰玉, 贾建民, 刘峰, 等. 给水加氧处理对氧化皮脱落的影响研究[J]. 热力发电, 2017, 46(12): 56-60.
CAO Jie-yu, JIA Jian-min, LIU Feng, et al. Effect of oxygenated treatment on oxide scale exfoliation[J]. Thermal power generation, 2017, 46(12): 56-60.
[6] WRIGHT I G, DOOLEY R B. A review of the oxidation behavior of structural alloys in steam[J]. International materials reviews, 2010, 55(3): 129-167.
[7] ROSSER J C, BASS M I, COOPER C, et al. Steam oxidation of super304H and shot-peened super304H[J]. Materials at high temperatures, 2012, 29(2): 95-106.
[8] WRIGHT I G, SCHUTZE M, PATERSON S R, et al. Progress in prediction and control of scale exfoliation on superheater and reheater alloys[J]. Boiler technology, 2004, 6(1): 87-111.
[9] JIANG D F, XU H, DENG B, et al. Effect of oxygenated treatment on corrosion of the whole steam-water system in supercritical power plant[J]. Applied thermal engineering, 2016, 93: 1248-1253.
[10] 朱志平, 陆海伟, 汤雪颖, 等. 不同水工况下超临界机组水冷壁管材料的腐蚀特性研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2014, 34(3): 243-248.
ZHU Zhi-ping, LU Hai-wei, TANG Xue-ying, et al. Corrosion characteristics of 15CrMoG steel a supercritical unit water-wall tube material in waters of different water chemistry[J]. Journal of Chinese society for corrosion and protection, 2014, 34(3): 243-248.
[11] NOBORU K, HIROSHI T, KUNIHIS W, et al. Corrosion characteristics of carbon steel in simulated boiler feedwater under oxygenated treatment conditions[J]. Corrosion engineering, 2000, 49(10): 612 -618.
[12] DAVID D. Boiler and feedwater treatment: Do the right

- thing(s)[J]. Power, 2004, 148(7): 50-55.
- [13] KAWAI N, WADA K, HIRANO H, et al. Critical concentration of dissolved oxygen to form protective iron oxides under combined water treatment conditions[J]. Corrosion engineering science and technology, 2003, 38(4): 286-290.
- [14] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 104-134.
CAO Chu-nan, ZHANG Jian-qing. Introduction of electrochemical impedance spectroscopy[M]. Beijing: Science Press, 2002: 104-134.
- [15] 伍远辉, 罗宿星, 付盈盈, 等. 氯离子环境下混凝土钢筋的电化学阻抗谱特征[J]. 表面技术, 2011, 40(3): 65-67.
WU Yuan-hui, LUO Su-xing, FU Ying-ying, et al. EIS characteristics of the steel in corrosion in environment containing chloride ion[J]. Surface technology, 2011, 40(3): 65-67.
- [16] 刘凯, 王笑, 彭艳, 等. 化学计量学在新型十八胺复配缓蚀剂开发中的应用[J]. 表面技术, 2018, 47(2): 202-207.
LIU Kai, WANG Xiao, PENG Yan, et al. Application of chemometrics in development of new octadecylamine compound inhibitor[J]. Surface technology, 2018, 47(2): 202-207.
- [17] CACHET C, GANNE F, JOIRET S, et al. EIS investigation of zinc dissolution in aerated sulphate medium. Part II: Zinc coatings[J]. Electrochimica acta, 2002, 47(21): 3409-3422.
- [18] 尹力, 曹顺安, 吴善宏, 等. Q235 钢在海水及海水淡化一级 RO 产水中的腐蚀特性研究[J]. 表面技术, 2012, 41(3): 43-46.
YIN Li, CAO Shun-an, WU Shan-hong, et al. Research on corrosion properties of Q235 carbon steel in seawater and one-stage RO water of seawater[J]. Surface technology, 2012, 41(3): 43-46.
- [19] RICHTER S, HILBERT L R, THORARINSDOTTIR R I, et al. On-line corrosion monitoring in geothermal district heating systems I: General corrosion rates[J]. Corrosion science, 2006, 48(7): 1770-1778.
- [20] FRATEUR I, LARTUNDO-ROJAS L. Influence of bovine serum albumin in sulphuric acid aqueous solution on the corrosion and the passivation of an iron-chromium alloy[J]. Electrochimica acta, 2006, 51: 1550-1557.