

加熱爐使用不同燃料加熱不鏽鋼胚 對完軋鋼捲抗晶界腐蝕性能的影響

魏豐義・張耀南・何燦穎

中鋼公司鋼鋁研究發展處

摘要

中鋼代軋不鏽鋼原使用價格較昂貴的高級柴油，本文是分析 304 不鏽鋼胚在不同燃料燃燒廢氣中的氧化銹皮後建議改用低成本的低硫重油或焦爐氣，結果在實際工場更換燃料後試軋順利，完軋鋼捲之抗晶界腐蝕性能亦無不良影響。

1. 前言：

中鋼公司代軋唐榮不銹鋼原使用# 2 高級柴油為加熱燃料，因價格較低硫重油或 COG (焦爐氣) 貴上兩倍，尤其在中鋼三階擴建完成後，有大量的 COG 可供使用，因此為降低生產成本有必要考慮較低廉的燃料。另一方面，由於軋延碳鋼或低合金鋼的熱軋工場傳統上使用低硫重油為加熱燃料，若軋延不銹鋼時改用高級柴油，除增加現場作業的困擾外，在更換階段以柴油加熱部份碳鋼或低合金鋼形成全線的浪費。因此，為操作方便及降低成本，使用低硫重油或 COG 加熱不銹鋼胚是值得考慮的。

不銹鋼雖然是一種良好的抗腐蝕鋼材，但是如果生產製程不當往往會使產品在某些環境易發生晶界腐蝕 (Intergranular Corrosion)，這種侵蝕是由於碳化鉻 (Chromium Carbide) 在晶界析出使晶界附近鉻含量缺乏而造成材料的破壞⁽¹⁾。故須先試驗加熱爐使用不同燃料對此產品抗晶界腐蝕性能的影響，以瞭解更換燃料的可行性。試驗的鋼材是 304 因它是一種最常用的不銹鋼。

2. 實驗過程：

2. - 1. 鋼胚鏽皮分析 ——

由唐榮所提供的 304 不銹鋼胚化學成份如表 1 所示。實驗室模擬加熱爐之裝置如圖 1 所示，圖 1 中各氣體的流量及恒溫槽水溫列於表 2，此流量比是依表 3 中各種燃料模擬燃燒廢氣而設定。

將鋼胚車成 20 mm × 10 mm × 6 mm 之小試片，機械拋光至# 1000 S.C 砂紙，然後放在圖 1 中的模擬加熱爐內，依實際熱軋工場加熱曲線加熱（包括正常加熱時間和設定延誤軋延之加熱時間）後在氮氣中爐冷 至室溫 (N₂ 流量 200 cc./min)。

锈皮分析以光學顯微鏡和掃描式電子顯微鏡（SEM 結合 EDAX）為之，分析前已氧化之試片先機械拋光至 $0.05 \mu\text{m}$ $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末。

2. - 2. 晶界腐蝕試驗——

依目前現場實際使用燃料的可行性，我們在試驗中鋼實際熱軋工場之熱軋鋼捲的抗晶界腐蝕性能時祇比較低硫重油和高級柴油在正常加熱時間之情況（其他情況如使用 COG 或延誤軋延則有待量產時才驗證）。在軋延過程中加熱爐內產生的錆皮確實已被高壓水蒸氣所去除。相同鋼捲冷軋工作則在唐榮公司為之。這些鋼捲的化學成份如表 4 所示。

熱軋和冷軋鋼捲的晶界腐蝕試驗是依 ASTM A262 的草酸浸蝕試驗法為之，必要時另更進一步依銅—硫酸銅—硫酸試驗法之步驟進行。

3. 結果與討論：

3. - 1. 鋼胚錆皮分析——

照片 1 是模擬高級柴油、低硫重油、COG 以正常加熱時間（170 分鐘）加熱至 1250°C 後的氧化錆皮金相，顯示各試片均含無方向性氧化物晶粒的內層錆皮和有方向性且已幾乎剝離的外層錆皮，此現象與文獻⁽²⁾ 中 304 不鏽鋼在 1050°C 之氧化性氣氛中的錆皮金相很相似。雖然照片 2 顯示各試片的外層錆皮不同且其原因仍不明確，但照片 3 却顯示其內層錆皮是相同的。照片 4 (a) 是模擬高級柴油燃燒廢氣中氧化後此內層錆皮的 SEM 電子影像，照片 4 (b)~(d) 顯示此影像之暗灰色區域富含 Si，淡灰色區域富含 Cr，白色區域富含 Ni。我們亦觀察到低硫重油和 COG 模擬燃燒廢氣中氧化後此內層錆皮的 SEM 影像亦有相同的結果。由於在熱軋過程中至少外層錆皮可被高壓

水蒸氣所去除，吾人由此锈皮分析結果可預測三種不同燃料若以正常加熱時間加熱，不會影響完軋鋼捲抗晶界腐蝕性能。

我們亦觀察在模擬低硫重油和 COG 燃燒廢氣中加熱時間最長提高至 16 小時之锈皮，發覺時間增長，外層锈皮較易剝落，但內層锈皮和底材的形態與原高級柴油正常加熱時間者比較則無特殊之處，部份結果如照片 5。

照片 6 為在模擬高硫重油燃燒廢氣延誤軋延之氧化鋼胚的部份锈皮金相，顯示加熱 4 小時之內層锈皮的形態與模擬高級柴油、低硫重油和 COG 加熱 170 分鐘者相同（見照片 3），SEM 觀察亦顯示無硫化物生成。但在加熱 12 小時者（照片 6 (b)）可見有裂縫在锈皮和底材界面生成，而在靠底材之一邊已有硫化物生成（SEM 影像如照片 7 所示），由此可知此時氣氛之硫已影響到鋼胚锈皮之生成。然而，由於晶界腐蝕祇是由如前言所述之碳化鉻在晶界析出所造成，故此硫化物的生成對完軋鋼捲抗晶界腐蝕性能不一定會有影響。

3. - 2. 晶界腐蝕試驗 ——

照片 8 是熱軋鋼捲依 ASTM A262 草酸浸蝕試驗後的金相，各鋼材顯示的是階梯結構（Step Structure）而不是溝狀結構（Ditch Structure），故判定沒有晶界腐蝕發生，不須更進一步進行銅—硫酸銅—硫酸試驗。

照片 9 是冷軋鋼捲依上述相同方法試驗後的金相，雖然各鋼材亦顯示了階梯結構，但有些階梯似乎不明確，故我們又進行了銅—硫酸銅—硫酸試驗以確認其結果，此結果如照片 10 所示，顯示沒有沿晶破裂現象，故判定亦無晶界腐蝕。

由於熱軋和冷軋鋼捲都沒有晶界腐蝕，所以本文我們並未使用文獻^{(3), (4)} 中所提出的 ASTM A262 定量分析法去比較各鋼材所受的晶界腐蝕程度。

4. 結論：

本文結論如下——

- 4.-1. 使用高級柴油、低硫重油或 COG 以模擬加熱爐正常時間（170 分鐘）加熱 304 不鏽鋼最高至 1250 °C 所產生的內層鏽皮形態相同，即使是模擬延誤軋延使加熱時間最長延至 16 小時此形態仍不改變。
- 4.-2. 若使用高硫重油模擬延誤軋延加熱 4 小時此內層鏽皮形態亦仍不改變。但若加熱 12 小時則在鏽皮和底材界面有裂縫，而在靠底材之一邊有硫化物生成。
- 4.-3. 使用高級柴油和低硫重油以模擬正常軋延之加熱時間（170 分鐘）加熱軋延之熱軋和冷軋鋼捲經 ASTM A262 試驗已證實此二燃料對完軋產品抗晶界腐蝕性能沒影響。

誌謝

筆者感謝唐榮公司提供鋼胚及冷軋鋼捲，中鋼現場同仁鼎力配合此更換燃料計劃。

參考文獻

1. E.C. Bain, R.H. Aborn, and J.B. Rutherford : Trans. Am. Soc. Steel Treating, 21, (1933) P481.
2. J.O. Edström : JISI, Apr. (1957) P450.
3. E.A. Loria : Corrosion, 37(8), (1981) P481.
4. H.D. Solomon: Corrosion, 40(2), (1984) P51.

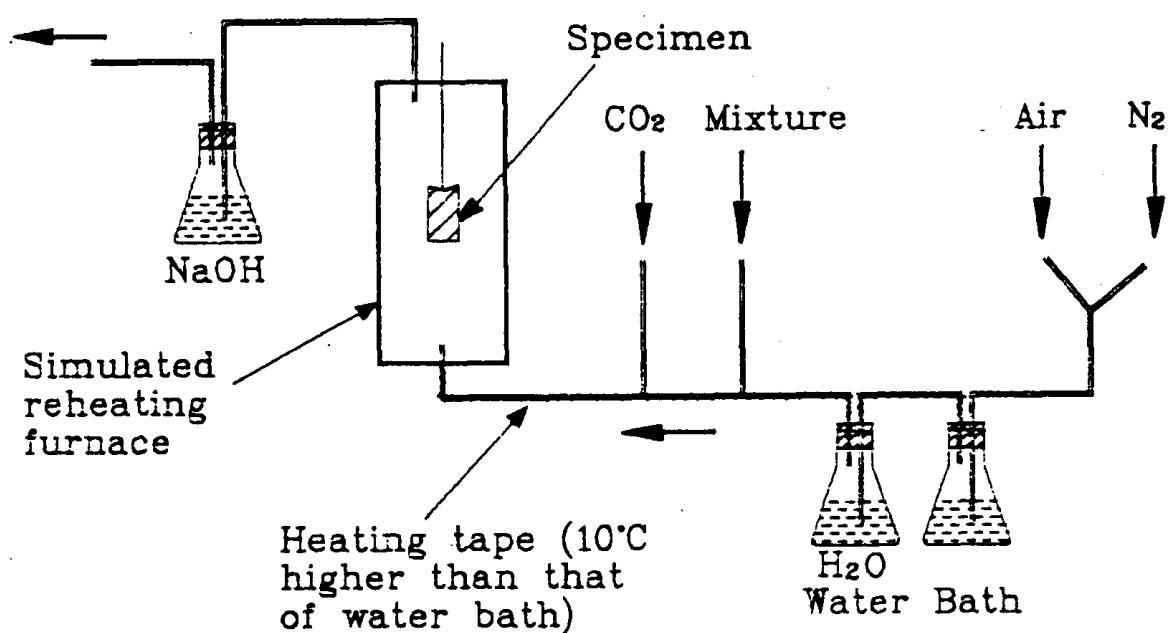


圖 1：實驗室模擬加熱爐之裝置

表 1 : 分析锈皮之 304 不锈钢的化學成份 (wt %)

C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	Mo	Co	Fe
0.05	0.5	1.2	0.03	0.001	0.41	18.34	8.37	0.08	0.16	balance

表 2：圖 1 中各氣體的流量及恒溫槽水溫

模擬氣氛	流量(cc/min)	空氣	N_2	CO_2	混合物 *	恒溫槽水溫
高級重油	17.6		121.2	23.9	5	56.2 °C
低硫重油	17.7		82.2	25.1	50	60.4 °C
高硫重油	17.5		61.1	24.8	70	65.6 °C
COG	16.4		88.2	13.3	35	70.2 °C

假設空氣相對濕度為 85 %

*：混合物是 0.4 vol % SO_2 + 99.6 vol % N_2 。

表 3：各種燃料的化學組成

燃 料	成 分	H ₂	N ₂	O ₂	S	C	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	H ₂ S
高 級 柴 油		13.1			0.25	86.65					
低 硫 重 油*	*	11.2	0.4	0.13	1.8	84.5					
高 硫 重 油		11.34	0.41	0.16	2.5	85.59					
COG		64.45	1.36	0.02			6.82	1.65	23.48	2.24	5.92

*：其他總雜質（如K……）約佔 1.97 wt %

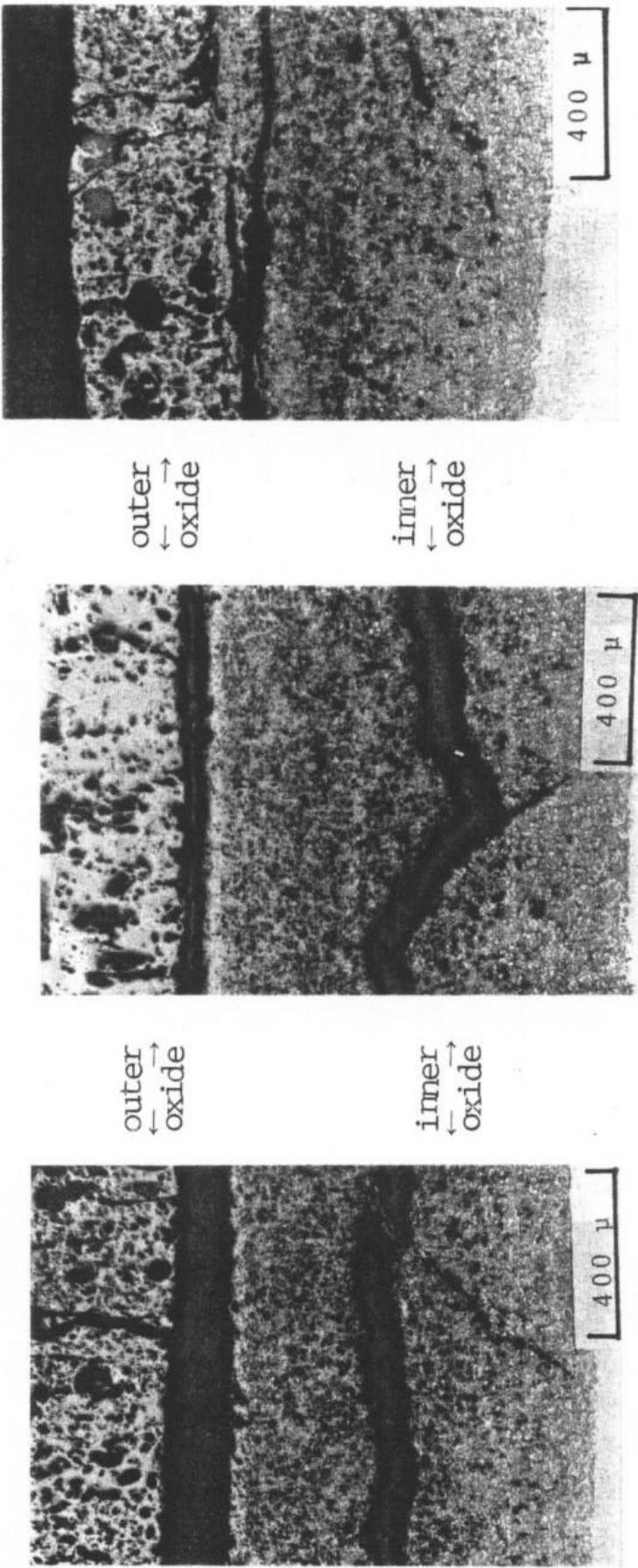
單位：COG 中 H₂S : g/m³，其他： vol %

其他燃料： wt %。

表 4：以不同燃料加熱軋鋼捲的化學成份 (wt %)

鋼 捲	加 熱 燃 料	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	Mo	Co
A	高 級 柴 油	0.04	0.45	1.39	0.025	0.006	0.29	18.13	8.14	0.07	0.16
B	高 級 柴 油	0.05	0.44	1.39	0.029	0.003	0.16	18.17	8.15	0.05	0.16
C	低 硫 重 油	0.04	0.45	1.29	0.029	0.002	0.42	18.29	8.16	0.08	0.17
D	低 硫 重 油	0.05	0.44	1.51	0.027	0.009	0.36	18.33	8.16	0.08	0.17

Fe : 平衡



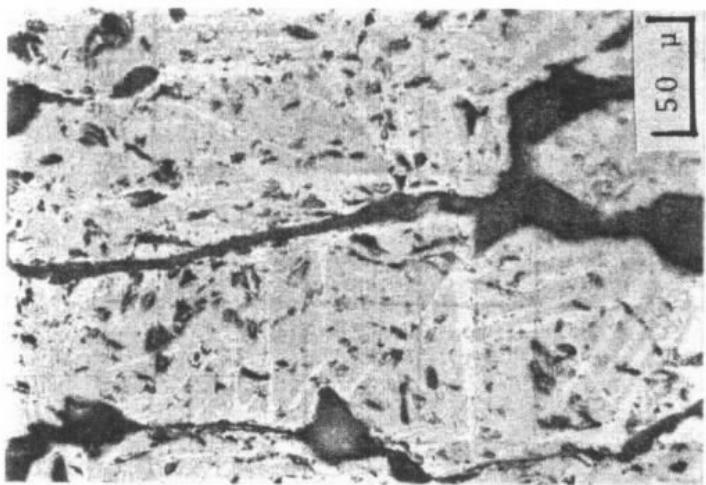
(a) 高級柴油

(b) 低硫重油

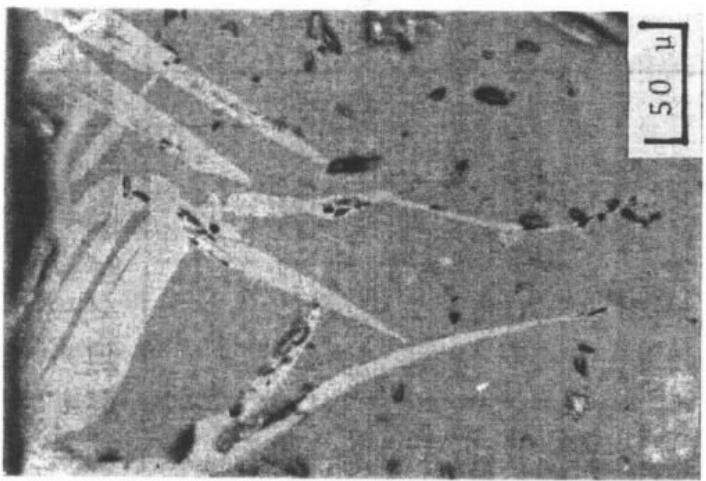
(c) COG

照片 1：鋼胚在模擬高級柴油、低硫重油、COG 燃燒發氣在正常加熱時間（170 分鐘）
加熱至 1250 °C 後之鏽皮金相。

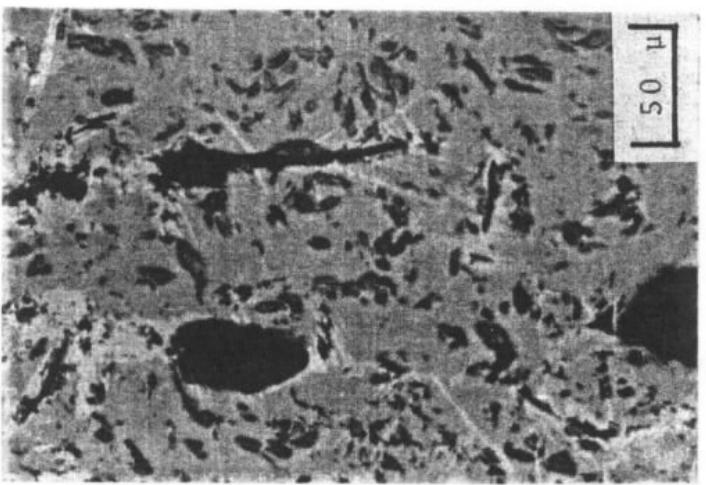
(c) COG



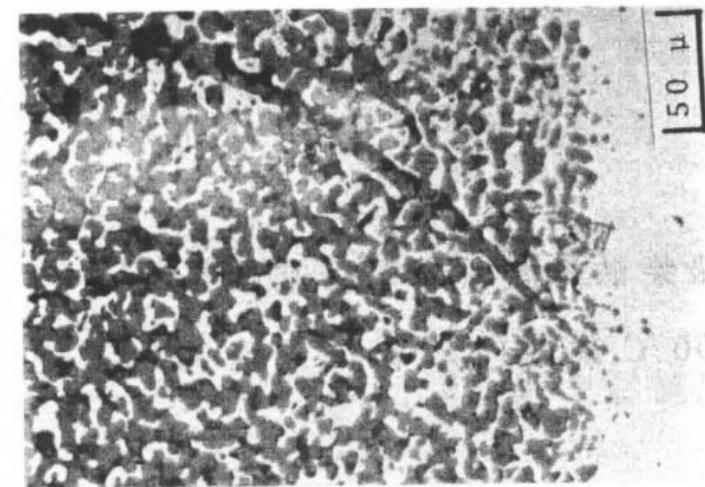
(b) 低硫重油



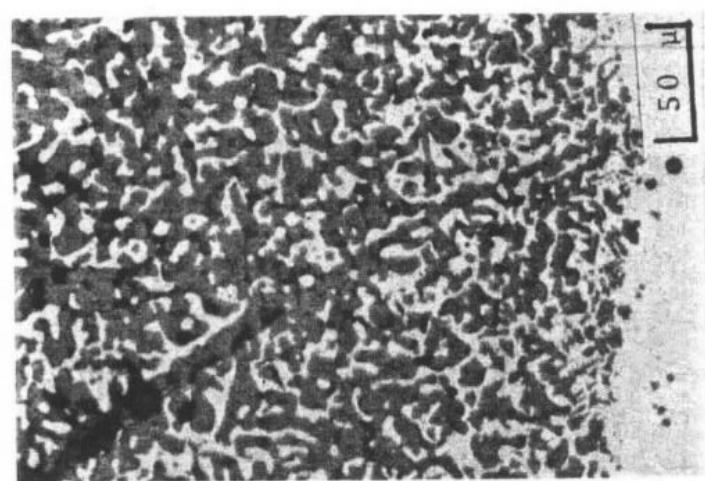
(a) 高級柴油



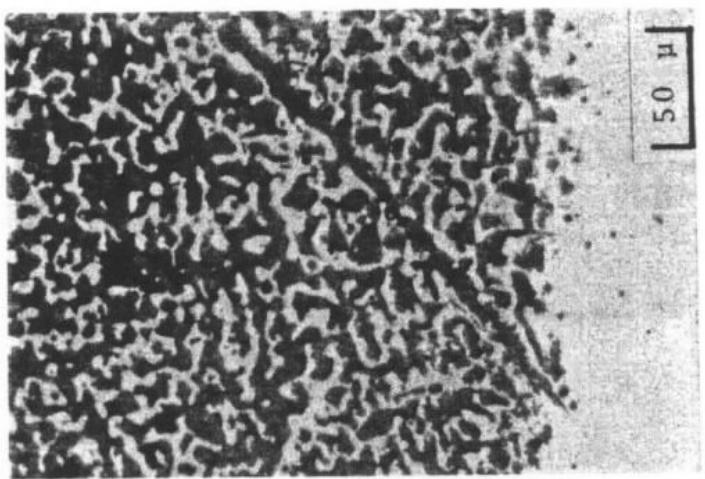
照片 2 : 照片 1 中各外層锈皮的放大



(a) 高級柴油

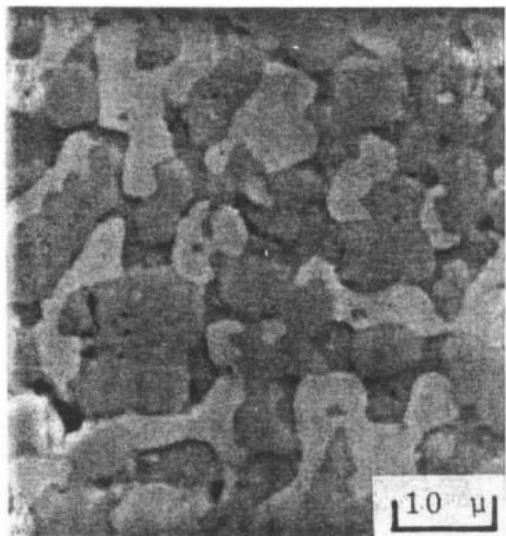


(b) 低硫重油

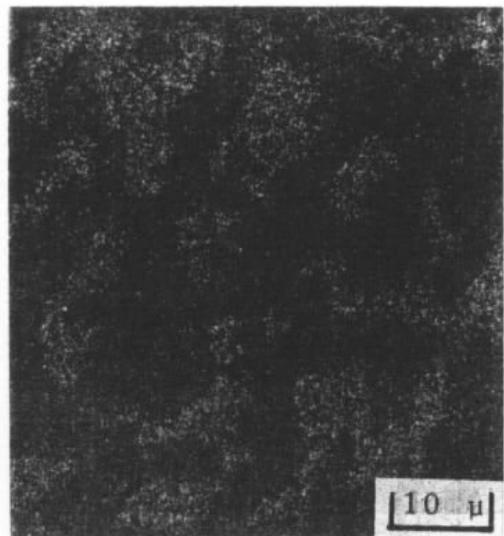


(c) COG

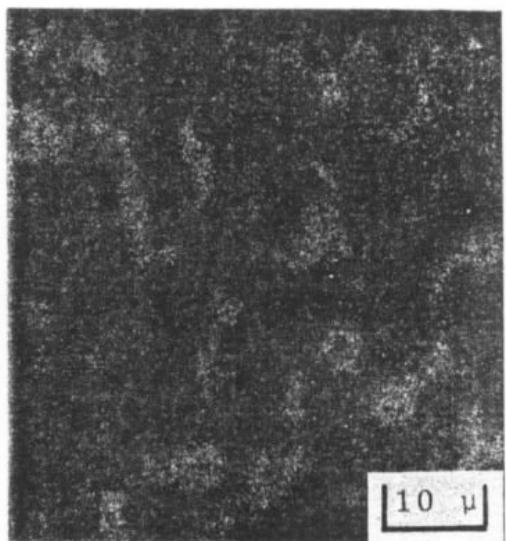
照片 3：照片 1 中各內層锈皮的放大



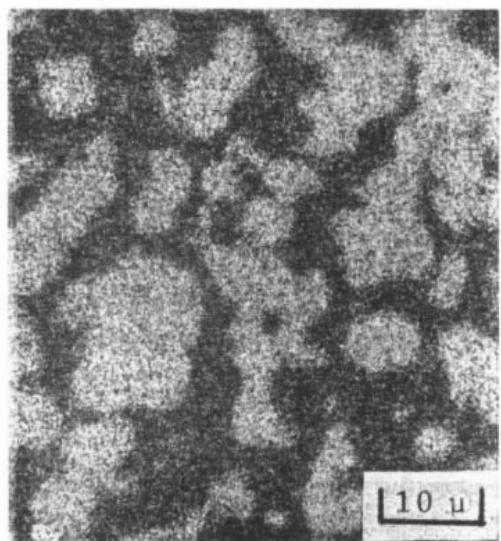
(a) 電子影像



(b) $\text{Ni K}\alpha - \text{X 光影像}$

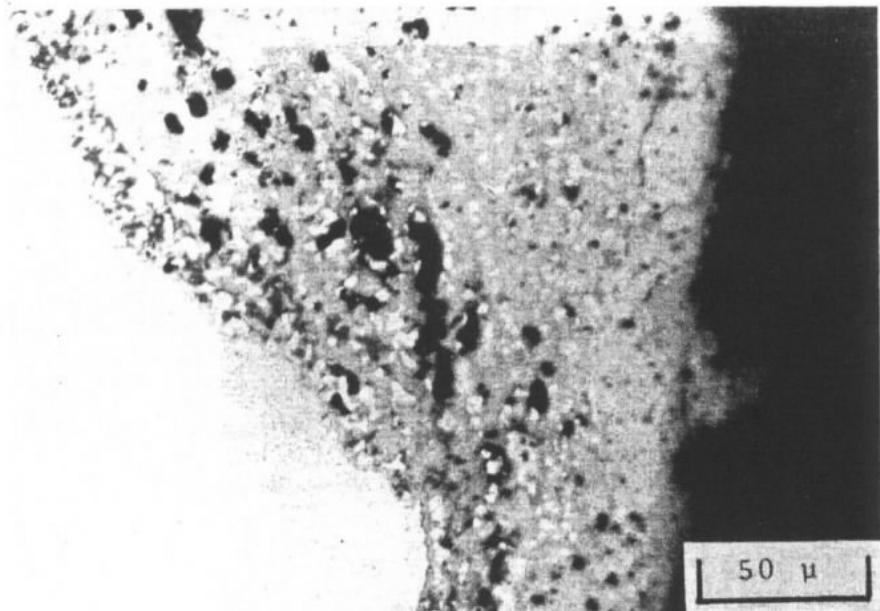


(c) $\text{Si K}\alpha - \text{X 光影像}$

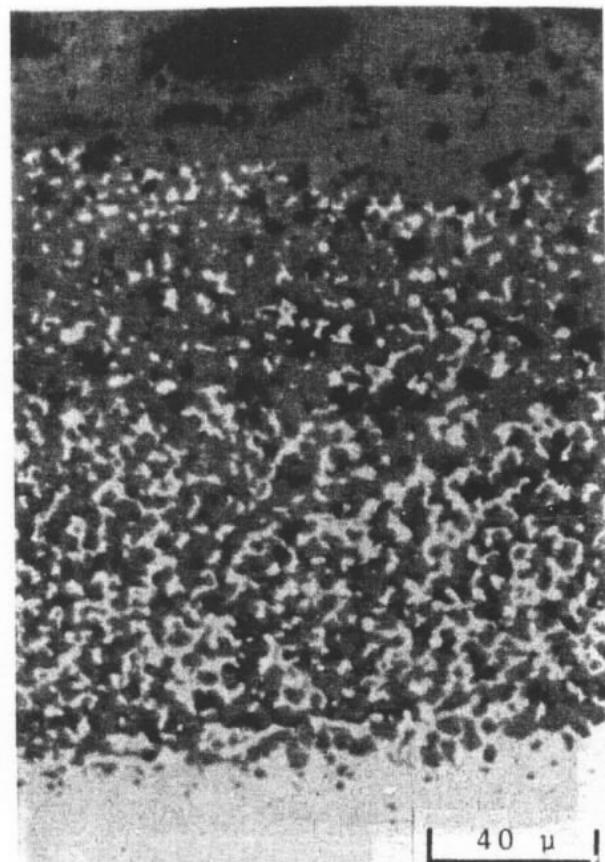


(d) $\text{Cr K}\alpha - \text{X 光影像}$

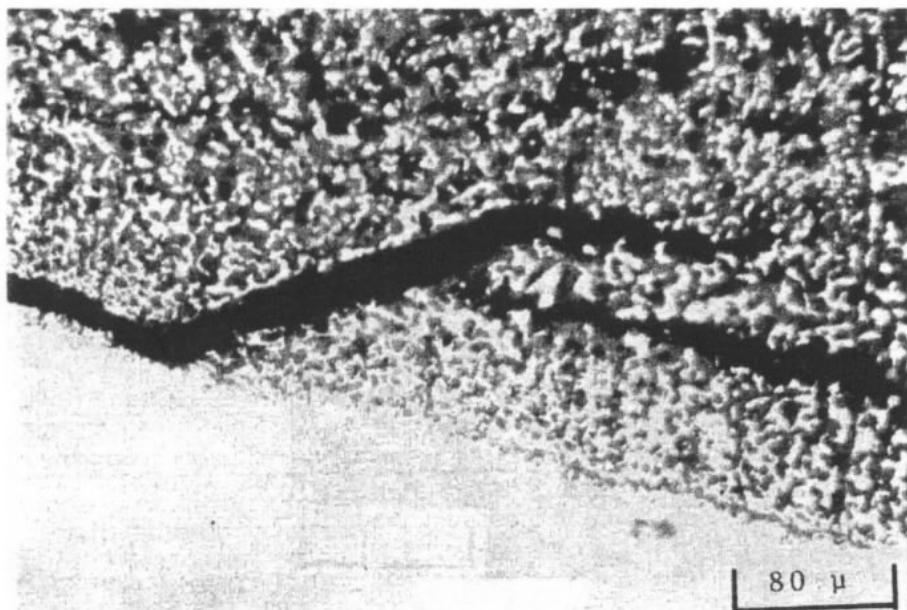
照片 4：鋼胚在模擬高級柴油燃燒廢氣以正常加熱時間（170 分鐘）加熱至 1250°C 後之內層氧化錫皮的 SEM 電子和 X 光影像。



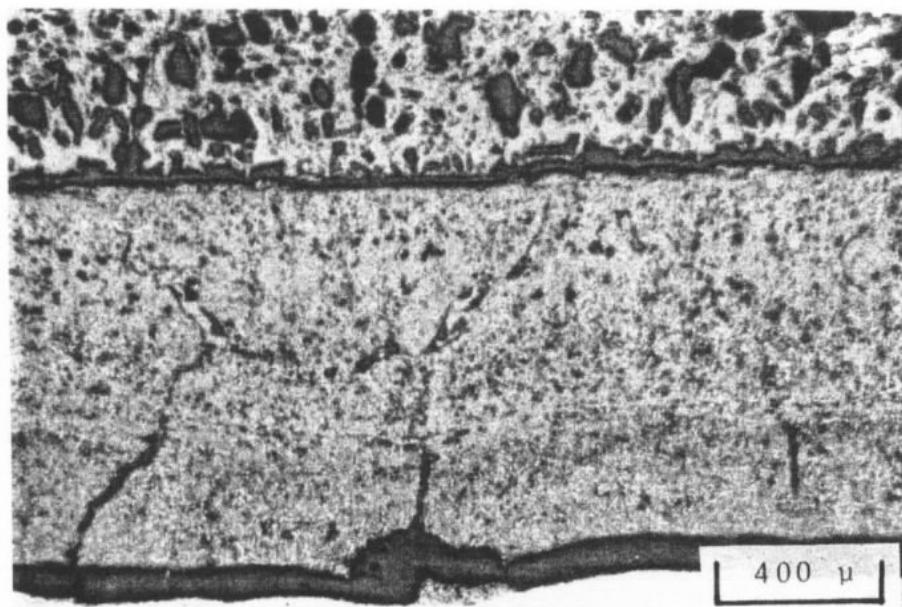
(a) 低硫重油，加熱 16 小時



照片 5：在模擬延誤軋延之燃燒廢氣中鋼胚氣化銹皮
的金相。



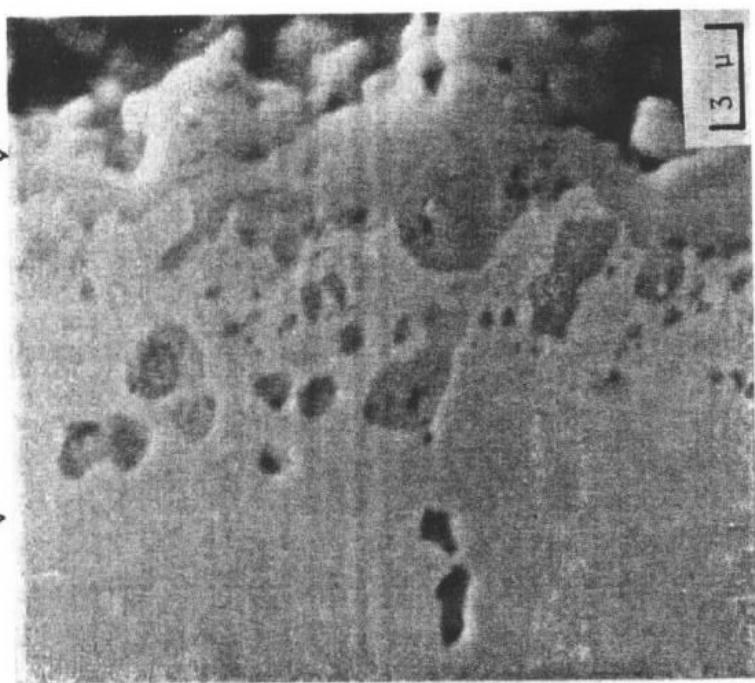
(a) 加熱 4 小時



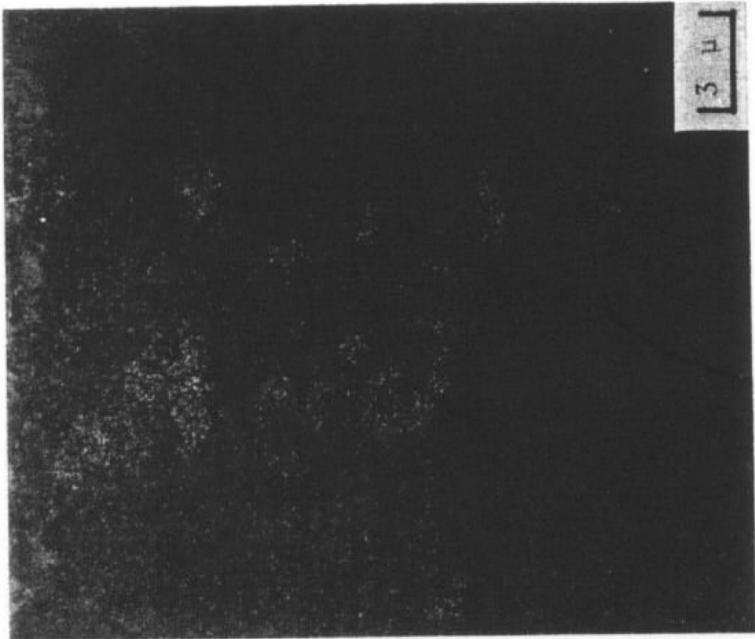
(b) 加熱 12 小時

照片 6：模擬高硫重油燃燒廢氣延誤軋延之氧化鋼胚
的錆皮金相。

base metal
 scale
 background

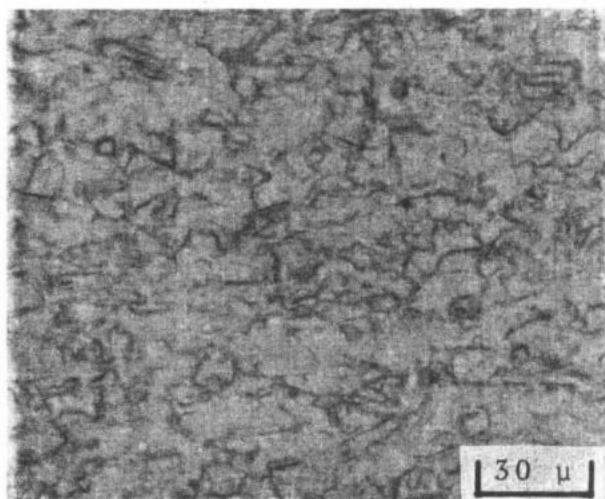


(a) 電子影像

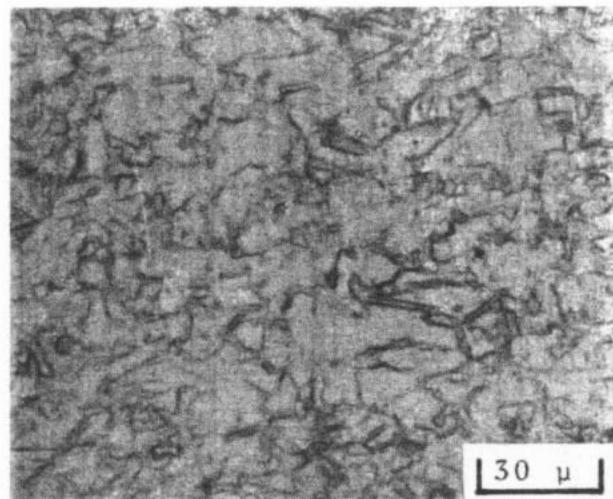


(b) S K α - X光影像

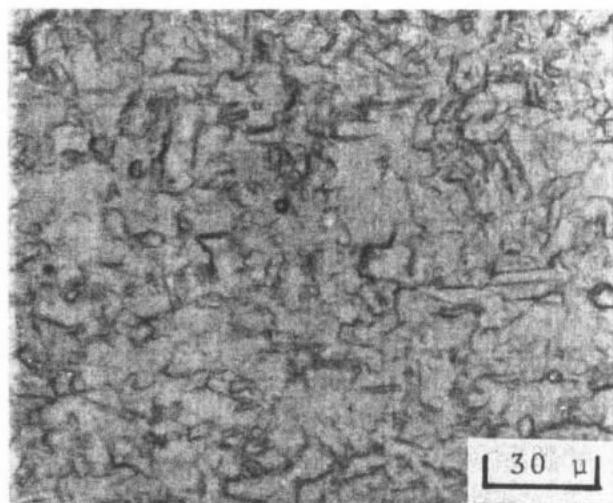
照片 7：模擬高硫重油燃燒誤延之氧化（加熱 12 小時）鋼胚內層
防蝕工程七十八年二月第二卷第三期
锈皮的 SEM 影像。



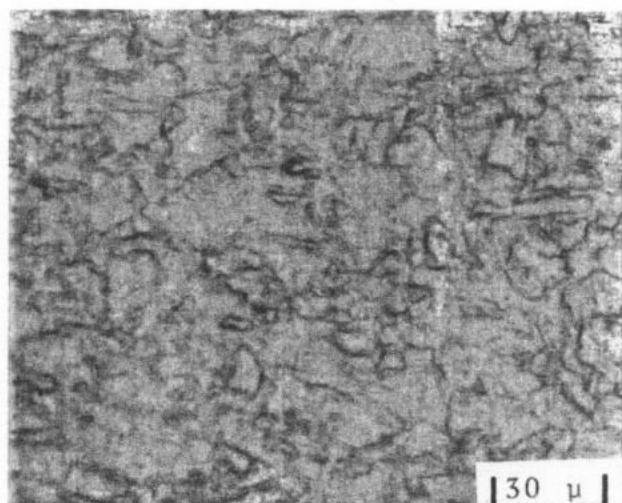
(a) 鋼捲 A (高級柴油)



(b) 鋼捲 B (高級柴油)

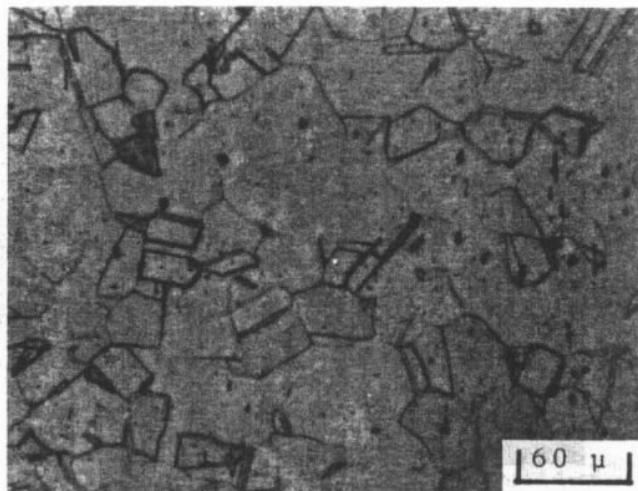


(c) 鋼捲 C (低硫重油)

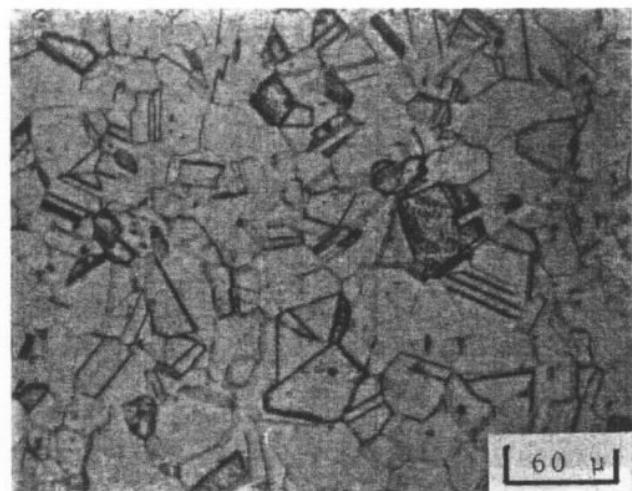


(d) 鋼捲 D (低硫重油)

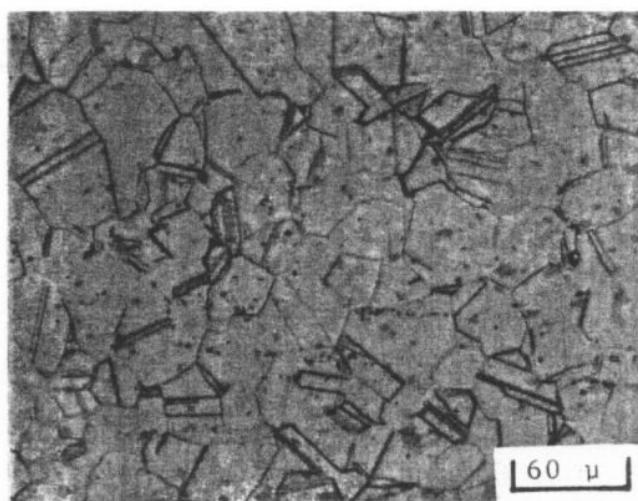
照片 8：以不同燃料加熱軋延 304 不銹鋼熱軋鋼捲經 ASTM
A 262 草酸浸蝕試驗後的金相。



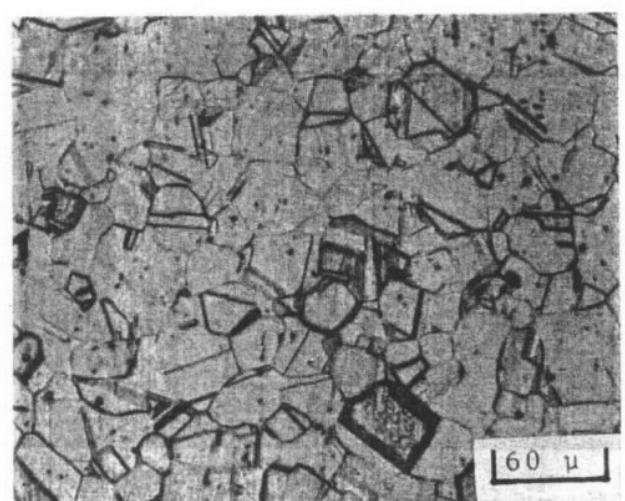
(a) 鋼捲 A (高級柴油)



(b) 鋼捲 B (高級柴油)

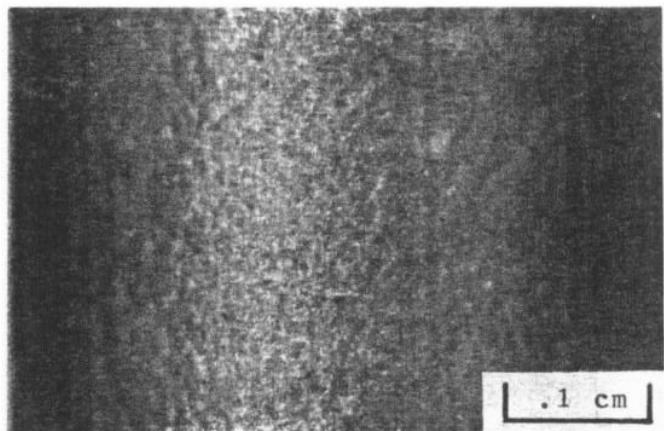


(c) 鋼捲 C (低硫重油)

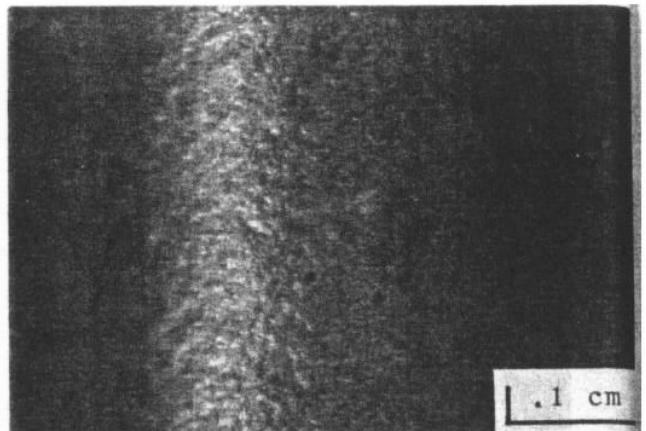


(d) 鋼捲 D (低硫重油)

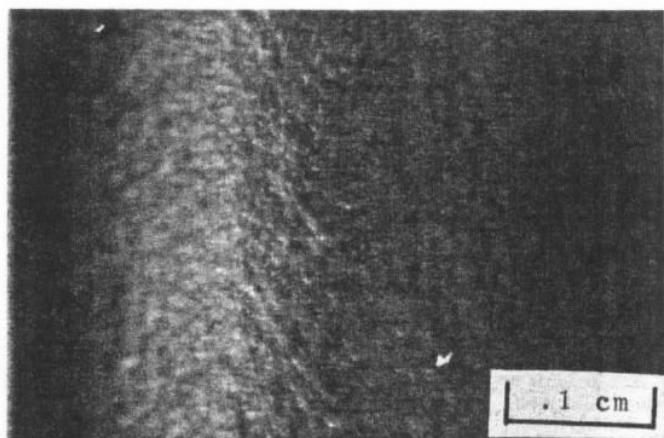
照片 9：以不同燃料加熱熱軋 304 不銹鋼再經冷軋後的鋼捲經
ASTM A262 草酸浸蝕試驗後的金相。



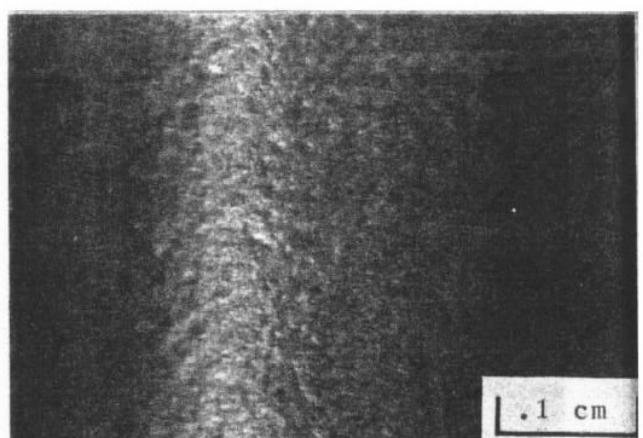
(a) 鋼捲 A (高級柴油)



(b) 鋼捲 B (高級柴油)



(c) 鋼捲 C (低硫重油)



(d) 鋼捲 D (低硫重油)

照片 10：以不同燃料加熱熱軋 304 不锈鋼再經冷軋後的鋼捲
內側表面經 ASTM A262 銅—硫酸銅—硫酸試驗且
經 180° 彎曲後的金相（外側表面亦有相同的結果
）。