

結構用鋼在600°C抗高溫氧化性能研究

張耀南* 論著

A Study of High Temperature Oxidation Resistant Characteristics of Structural Steels at 600°C

Yao-Nan Chang

摘 要

本文是研究五種結構用鋼在600°C空氣、純氧氣、模擬水泥廠窯殼氣氛(含CO₂ 12.5%、H₂ 13.3%、N₂ 62.2%、空氣12%)等三種氣氛中的抗高溫氧化性能。研究方法包括實驗室腐蝕失重試驗、熱重分析試驗、氧化銹皮金相觀察和X光繞射分析。結果顯示不論在何種氣氛中,SCR-TEN 2鋼比A 36、SB 42、A 242-2和SM 41 A都具較佳的抗氧化性。熱重分析氧化動力研究顯示在初期的24小時內各鋼材的氧化銹皮都具或多或少的保護性,雖然其氧化速率常數無法預測長期(18天或20天)的氧化量。

在空氣中各鋼材的氧化銹皮均含一個外層銹皮Fe₃O₃(具有孔洞)和一個內層銹皮Fe₃O₄(無孔洞),而造成氧化量不同的原因是有些鋼材的外層銹皮所佔之份量較多,保護性較差,腐蝕量也較大。在純氧中SCR-TEN 2和A 242-2之銹皮較不易破脆,反之,A 36、SB 42和SM 41 A之銹皮較易破脆,因此前二者腐蝕量比後三者低。在模擬窯殼氣氛中SCR-TEN 2和A 242-2之銹皮祇有Fe₃O₄,A 36、SB 42和SM 41 A之銹皮除了Fe₃O₄外,尚有保護性較差之FeO,因此前二者鋼材的腐蝕量亦比後三者低。

ABSTRACT

This paper is to investigate the high temperature oxidation resistant characteristics of five structural steels at 600°C in three atmospheres: air, pure oxygen, and simulated kiln atmosphere. Experimental methods include laboratory weight loss test, thermogravimetric analysis, as well as micro-structural study and X-ray diffraction analysis of the corrosion products. The results indicate that Steel SCR-TEN 2 possesses better oxidation resistant characteristics than those of A36, SB42, A242-2, and SM41A. Kinetics study with thermogravimetric analysis reveals that the oxidation products in the initial 24 hours of all steels are more or less protective, although the rate constants can not predict the long term(18 days or 20 days) oxidation.

*中鋼公司鋼鋁研究發展處

In air, the scales on all steels are composed of outer porous Fe_2O_3 layer and inner compact Fe_3O_4 layer. The difference in oxidation rate comes from the fact that some steels possess more percentage of outer layer which is less protective and thus promotes the corrosion. In pure oxygen, the scales on A36, SB42, and SM41A, are susceptible to cracking, while those on SCR-TEN 2 and A242-2 are less susceptible and the latter two steels possess less corrosion rates. In kiln atmosphere, the scales on SCR-TEN 2 and A242-2 are composed of Fe_3O_4 only, while those on A36, SB42, and SM41A are composed of Fe_3O_4 and less protective FeO. Therefore, the former two possess less corrosion too.

一、前言

鋼鐵在500°C以上氧化性氣氛中往往會有高溫氧化問題，此種腐蝕不僅會因材質的損失而影響壽命，有時亦會對機械性質產生不良的影響^(1,2)。由於高合金鋼價格昂貴，高溫結構用鋼傳統上以使用碳鋼或低合金鋼為主，而在鋼材和高溫環境間施以耐火磚保護，使鋼材承受之溫度不超過500°C，但是在耐火磚剝落或其他操作不當時將使鋼材局部承受高溫而造成破壞。本文乃研究可能遇到高溫環境的常用結構用鋼 SCR-TEN 2（抗硫酸露點腐蝕鋼）、A 36（一般構造用鋼）、SB 42（高溫鍋爐及壓力容器用

鋼）、A 242-2（耐候鋼）和 SM 41 A（焊接構造用鋼）在600°C氧化性氣氛中的高溫腐蝕行為，以瞭解水泥廠窯殼(Kiln)、工廠加熱爐(Heating Furnace)、過熱器(Superheater)、熱交換器(Heat Exchanger)和再熱器(Reheater)等設備之材質的性能，乃因此溫度為上述異常情形下較常見之溫度。

二、研究方法與步驟

1. 試驗鋼材

從中鋼現場取常用之結構用鋼SCR-TEN 2、A 36、SB 42、A 242-2和 SM 41 A，其成份如表 1 所示。

表1 試驗鋼材的化學成份

Steel	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	Ti	V
SCR-TEN 2	0.11	0.27	0.77	0.023	0.019	0.31	0.78	0.26	0.046	Trace
A36	0.17	0.17	0.93	0.017	0.011	Trace	Trace	Trace	Trace	Trace
SB42	0.16	0.27	0.86	0.018	0.013	0.04	0.03	0.02	Trace	Trace
A242-2	0.13	0.28	0.87	0.013	0.010	0.29	0.45	0.02	Trace	0.047
SM41A	0.14	0.31	1.03	0.025	0.015	0.03	0.03	Trace	Trace	Trace

Balance: Fc
Unit: wt%

2. 氧化性氣氛

包括空氣、純氧氣和模擬水泥廠窯殼氣氛，合計三種，其中模擬窯殼氣氛之實驗室裝置如圖1所示，以獲得含CO₂ 12.5%、H₂O 13.3%、N₂ 62.2%及空氣12%之模擬氣氛。

3. 腐蝕失重試驗

將試片切成28mm×8mm×6mm大小，分別放在上述三種氣氛600°C中，氣體總流量是500cc/min，以流量計口徑0.7cm計，此流量遠在 Tomlinson 和 Catchpole⁽³⁾ 所測得之臨界流速(Critical Speed)0.05 m/sec 以上，所以在本實驗過程中若流量有微小變化，對腐蝕速率應無影響。試驗前試片先用SiC砂紙機械研磨至#1000，五種鋼材同時放入，同時取出，試驗時間是18天或20天，腐蝕量是以單位面積的重量損失表示，i. e. 將氧化後之試片水冷使銹皮剝落，再以適當的鹽酸加抑制劑洗淨殘留銹皮，稱重，並與

表2 腐蝕生成物(16天)之X光繞射分析結果

Atmosphere Steel	Air	Pure Oxygen	Kiln Atmosphere
SCR-TEN 2	Fe ₂ O ₃ and Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃ and Fe ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄
A 36	Fe ₂ O ₃ and Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃ and Fe ₃ O ₄	FeO and Fe ₃ O ₄
SB 42	Fe ₂ O ₃ and Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃ and Fe ₃ O ₄	FeO and Fe ₃ O ₄
A 242-2	Fe ₂ O ₃ and Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃ and Fe ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄
SM 41 A	Fe ₂ O ₃ and Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃ and Fe ₃ O ₄	FeO and Fe ₃ O ₄

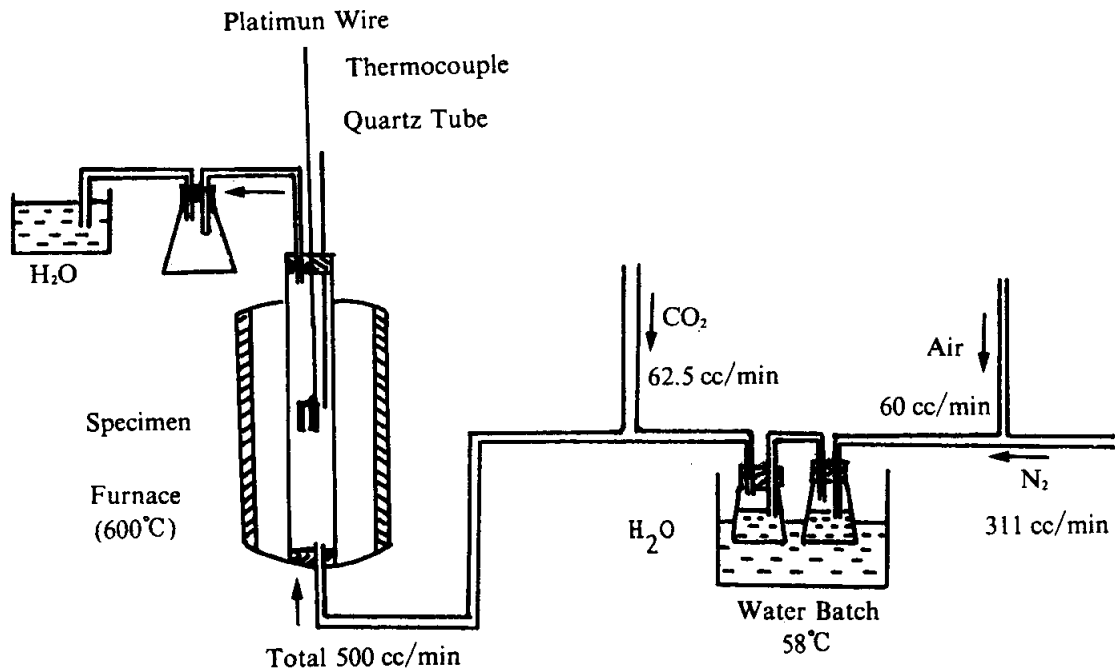


圖1 模擬窯殼氣氛之實驗室裝置示意圖。

試驗前之重量比較。

4. 熱重分析試驗

將試片切成 15 mm × 6 mm × 4 mm 大小，以 C. I. Electronics 之熱重分析儀 (TG)⁽⁴⁾ 測試 24 小時，氣體總流量是 200cc/min (此流量亦仍在上述之臨界流速以上)，以瞭解其氧化動力 (Oxidation Kinetics, i. e. 單位面積之重量增加量對氧化時間的關係)，試驗前試片先以氧化鋁溶液拋光 (Polishing) 至 0.05 μm，腐蝕量是以單位面積的重量增加表示。

5. 腐蝕生成物分析

包括電子微探分析儀 (EPMA) 金相觀察及 X 光繞射。EPMA 分析是將試片以氧化鋁溶液拋光至 0.05 μm 後，再蒸鍍一層薄石墨，以 Cameca SX 50 電子微探分析儀為之 (Co K α 靶 $\lambda = 1.7889 \text{ \AA}$)，用戴薛氏技術 (Debye-Scherrer) 將圖樣攝下分析 (曝光 6 hr，電壓 30 kV，電流 25 mA)。

三、結果與討論

圖 2 是腐蝕失重試驗結果，顯示鋼材在空氣中試驗 20 天之腐蝕量順序是 SCR-TEN 2 < A 36 \approx SM 41 A < A 242-2 < SB 42，在純氧中試驗 18 天的結果是 SCR-TEN 2 < A 242-2 < SB 42 < SM 41 A < A 36，在模擬窯殼氣氛中試驗 18 天的腐蝕量是 SCR-TEN 2 < A 242-2 < A 36 \approx SB 42 \approx SM 41 A。雖然不同氣氛試驗時間不同，但吾人仍可預測每種鋼材在模擬窯殼氣氛中的腐蝕速率遠大於在空氣或純氧中之速率，此乃因窯殼氣氛含水蒸氣和二氧化碳，而這二種氣體都有促進高溫氧化的作用⁽⁵⁾。

TG 測試結果如圖 3~5 所示。圖 3 顯示在空氣中 24 小時的氧化量順序是 SCR-TEN 2 < SM 41 A < A 36 < A 242-2 <

SB 42，各鋼材的氧化動力曲線雖然有很多變動 (Fluctuation)，但其二次線性迴歸 (Linear Regression) 之 R² 值 (Square of Associated Correlation Coefficient) 均 ≥ 0.95 ，故這些曲線都可視為二次拋物線，i. e. 氧化動力滿足

$$y^2 = Kt \quad \text{Eq.(1)}$$

其含義為氧化銹皮含有或多或少的保護性，以致氧化速率由離子在銹皮內之擴散所決定，其中 y 是單位面積之重量增加，t 是氧化時間，K 是氧化速率常數 (Oxidation Rate Constant)。圖 4 顯示在純氧中 24hr 的氧化量是 SCR-TEN 2 < A 36 \approx SM 41 A < SB 42 < A 242-2，各曲線亦滿足二次拋物線 (因 R² 均 ≥ 0.95)。模擬窯殼氣氛中的 TG 測試結果 (圖 5) 顯示 SCR-TEN 2 鋼雖然在 23 hr 處有起泡 (Blistering) 現象而使氧化瞬間提高，但其氧化量仍未超過其他鋼材，至於其他鋼材在 24 hr 的氧化量則是 A 36 < A 242-2 < SB 42 < SM 41 A，且五種鋼材的 R² 亦均 ≥ 0.95 。若將各氣氛各鋼材之 K 值的平方根與圖 2 之腐蝕失重畫在同一圖上，其結果如圖 6-8 所示，其中各圖

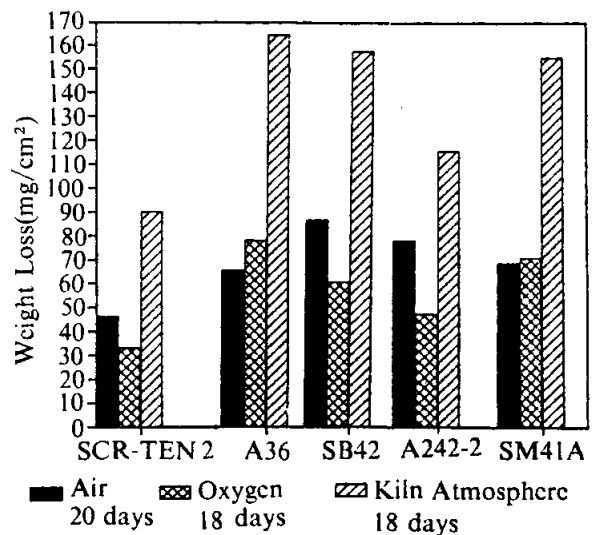


圖 2 實驗室腐蝕失重試驗結果。

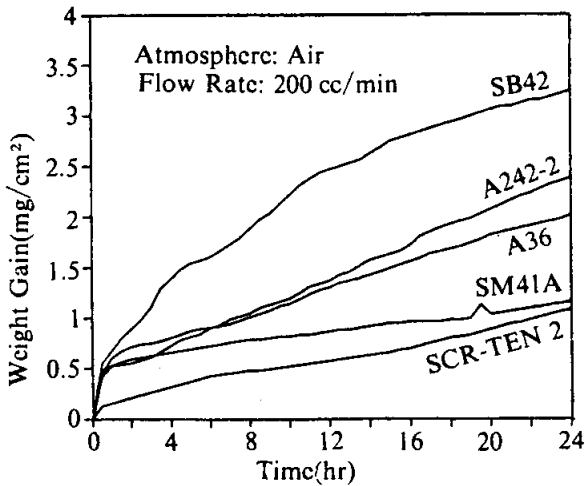


圖 3 在空氣中600°C的TG 測試結果。

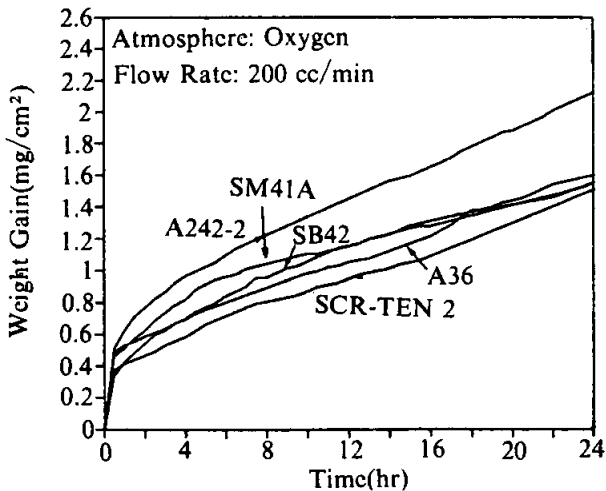


圖 4 在純氧氣中600°C的TG 測試結果。

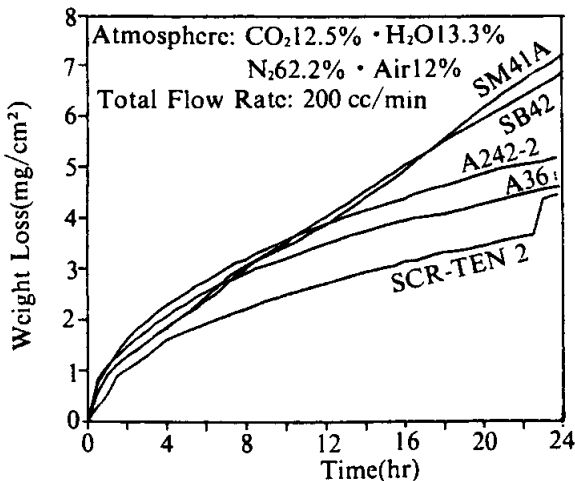
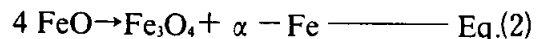


圖 5 在模擬窯殼氣氛中600°C的TG 測試結果。

之直線是以一次線性迴歸所畫出，顯示各鋼材之 $K^{1/2}$ 值與腐蝕失重並無成正比關係（尤其是在氧氣中），且各 K 值以 Eq.(1) 計算出的長時間氧化量（空氣中20天，氧氣或窯殼氣氛中18天）再以腐蝕生成物（見表 2）轉換成的長時間腐蝕失重比圖 2 之腐蝕失重的值甚小，顯示 24 hr 之氧化銹皮雖然具有保護性，但是經長時間氧化，則會因銹皮長厚而剝落，而各鋼材之銹皮的剝離性不同，以致其實際腐蝕失重與 $K^{1/2}$ 並無成比例關係，雖然如此，但圖 7 中 A 36、SB 42 和 SM 41 A 在純氧中的 K 值與 Caplan 和 Cohen⁽⁶⁾ 所測得鐵在 600°C 氧氣中的 K 值具有相同的數量級；而圖 6 SCR-TEN 2 在空氣中的 K 值亦與 Hammar 和 Vannerberg⁽⁷⁾ 測得含 0.3 wt% Cu 低合金鋼在 600°C 含 20% O_2 之 Ar 氣體中的 K 值很接近，雖然 A 242-2 之 K 值達他們之 K 值的 4 倍。

腐蝕生成物 X 光繞射結果如表 2 所示，各種鋼材在空氣或純氧中的生成物都是 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 (Fe_2O_3 、 $\alpha-Fe_2O_3$ 和 $\gamma-Fe_2O_3$ 之總稱，因此三者之繞射圖都很接近)，此結果與 Hammar 和 Vannerberg⁽⁸⁾ 在 625°C 純氧或含 20% O_2 之 Ar 氣體中所得之氧化物相同，依 Fe-O 平衡相圖⁽⁹⁾ 所預測，鐵在 570°C 以上 1 大氣壓的氧氣中應有 FeO 、 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 三種氧化物，而本文中不見到 FeO ，是因基於動力因素的考慮，鋼材氧化後，在空冷過程中，若冷卻速率不夠快，則高溫生成之 FeO 會依下列反應轉換成 Fe_3O_4 ⁽⁵⁾：



在模擬窯殼氣氛中，A 36、SB 42 和 SM 41 A 之生成物是 FeO 和 Fe_3O_4 ，生成氧化物種類與前述環境不同的原因是因此氣氛含 H_2O ，在氧化時較易促進 FeO 之生成⁽¹⁰⁾，生成的 FeO 會比在空氣或氧氣中的多，冷卻時經

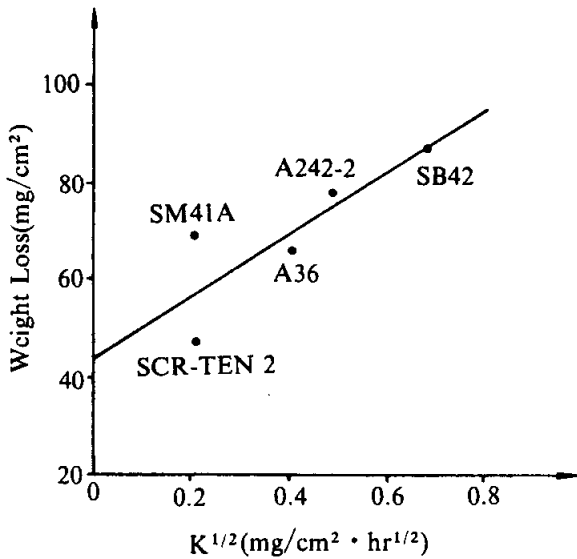


圖 6 圖 2 在空氣中的腐蝕量與圖 3 之 $K^{1/2}$ 值的關係圖。

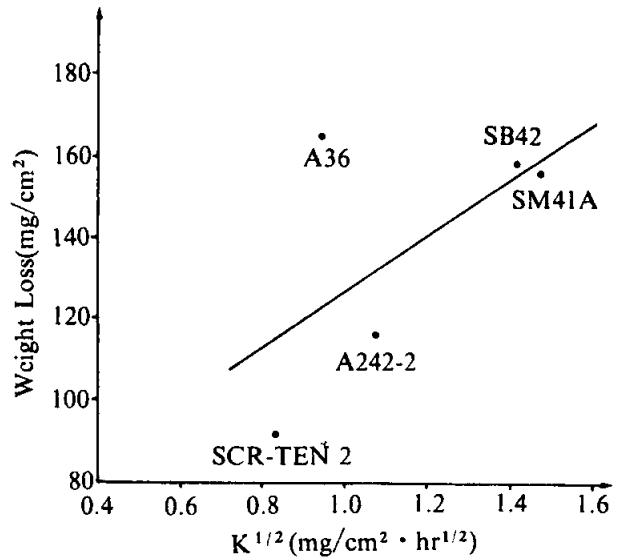


圖 8 圖 2 在模擬窯殼氣氛中的腐蝕量與圖 5 之 $K^{1/2}$ 值的關係圖。

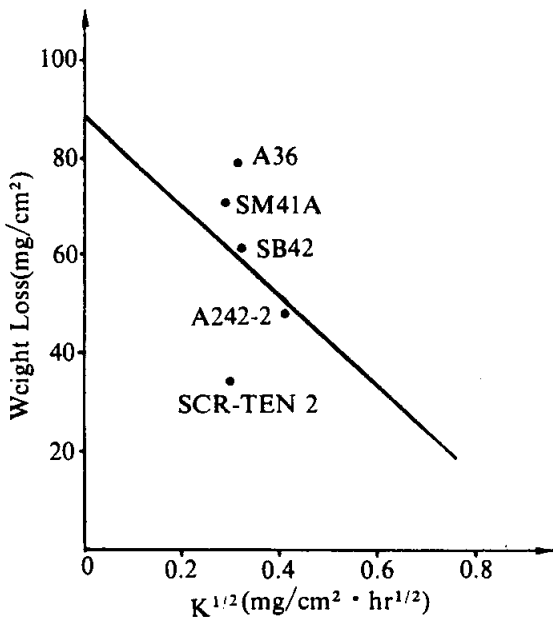
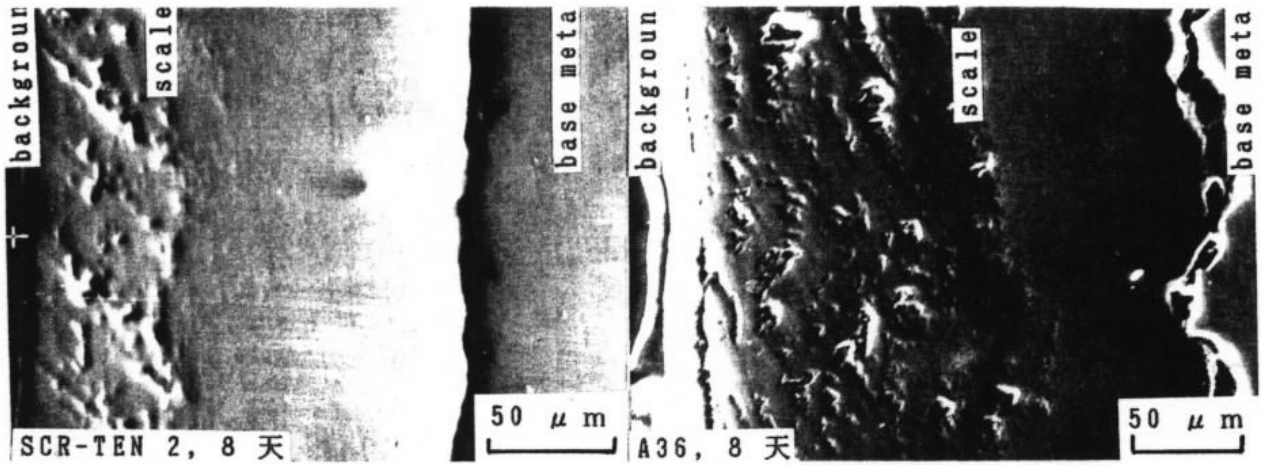


圖 7 圖 2 在純氧氣中的腐蝕量與圖 4 之 $K^{1/2}$ 值的關係圖。

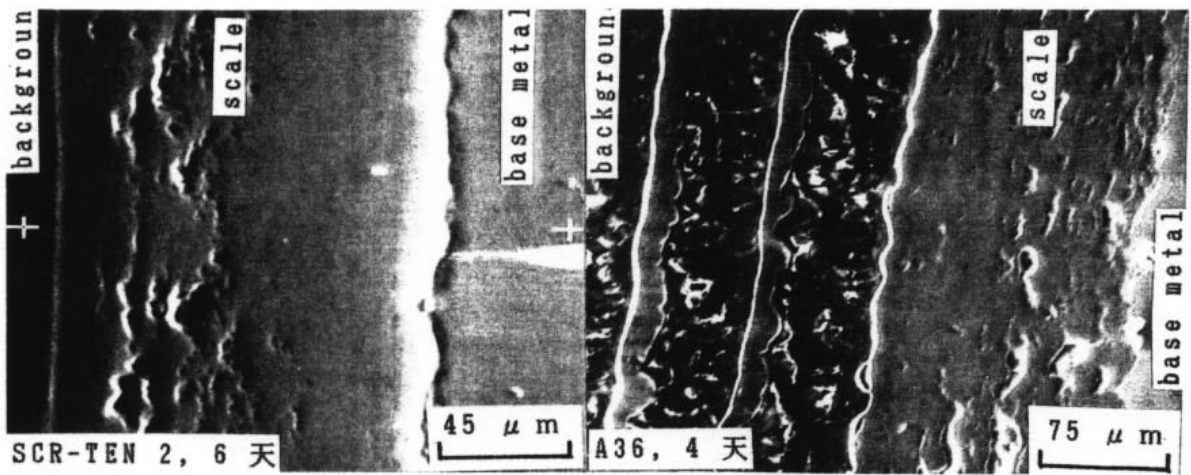
Eq.(2) 轉換成 Fe_3O_4 後尚有殘留一部分 FeO 。至於 SCR-TEN 2 和 A 242-2，祇有 Fe_3O_4 生成，而沒有 FeO ，乃因此二鋼材含合金元素 Cr，在高溫氧化過程中有提高

FeO 的形成溫度之作用⁽¹¹⁾，i. e. 在 600°C 氧化時不會生成 FeO ，當然更談不上藉 Eq.(2) 之轉換。

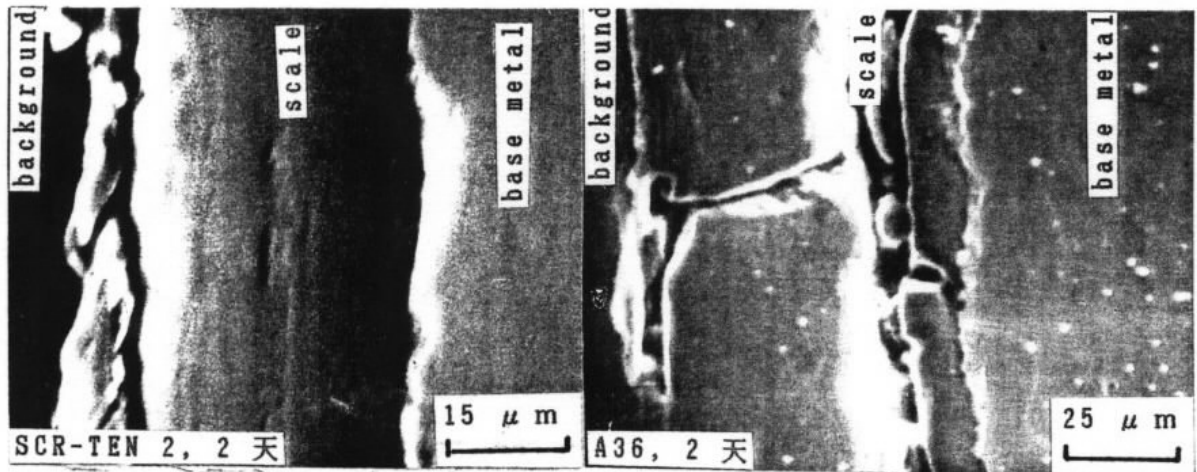
EPMA 照片如圖 9 所示。圖 9(a) 是 SCR-TEN 2 和 A 36 在空氣中氧化 8 天的銹皮，各鋼材之銹皮以分光儀(WDS)分析均含有 Fe 和 O，SCR-TEN 2 之銹皮/底材界面有 Si 富集(見圖 10(a))，Cr 之富集則不明顯，但 A 36 之銹皮/底材界面亦有類似的結果，所以 Si 之富集不可能是造成氧化量不同之原因。然而，各鋼材均含有一個外層銹皮(具有孔洞)和一個內層銹皮(無孔洞)，從 X 光繞射結果可鑑定此外層銹皮是 Fe_2O_3 ，內層銹皮是 Fe_3O_4 。而 A 36 鋼之外層銹皮比內層銹皮厚，SCR-TEN 2 之外層銹皮比內層銹皮薄，由於不同鋼材的合金成份和生產製程都不同，而且此二鋼材的成份間無一定的規律可尋，所以無法知道內外層銹皮厚度相異乃是在空氣中長期腐蝕失重試驗 SCR-TEN 2 比 A 36 具較佳的抗氧化性之原



(a)空氣

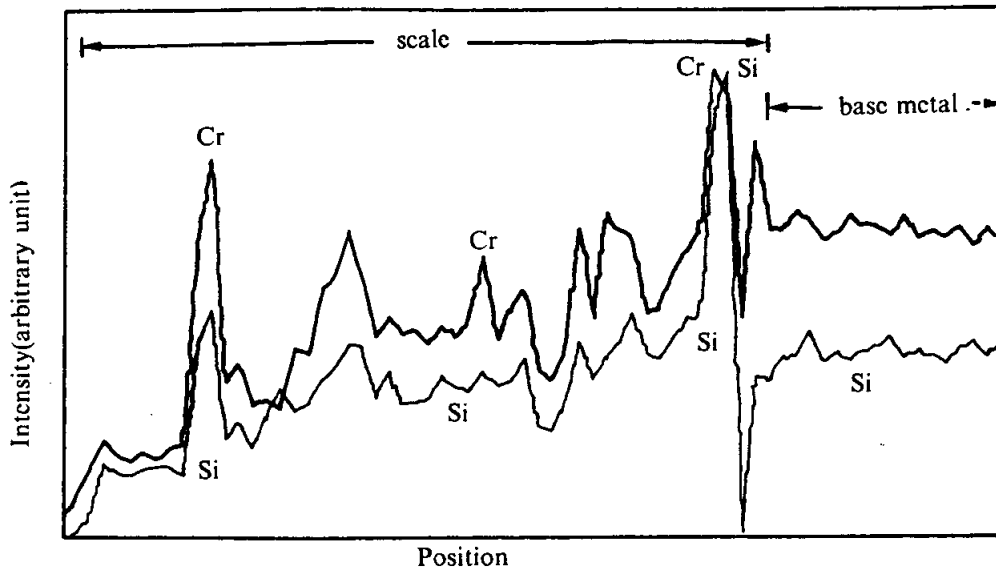


(b)氧氣

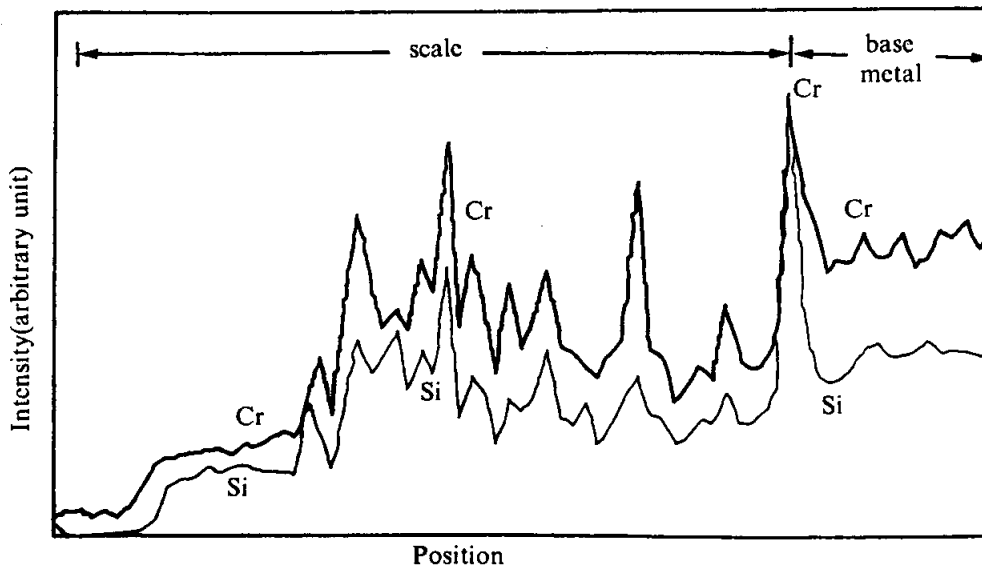


(c)氮殼氣氛

圖9 600°C氧化銹皮的EPMA照片



(a)SCR-TEN 2，空氣中



(b)SCR-TEN 2，純氧中

圖10 圖 9(a)和圖 9(b)中 SCR-TEN 2 鋼以 WDS 分析 Si 和 Cr 之線掃描。(分析區域為各對應照片之十字架間區域)

因，而其他鋼材亦有類似結果，i. e. 圖 2 中腐蝕量愈大的鋼材其具有孔洞之外層銹皮所佔的份量也愈多。圖 9(b)是此二鋼材在純氧中的銹皮，SCR-TEN 2 氧化 6 天後的銹皮仍然很完整，與在空氣中的氧化銹皮類似，在銹皮 / 底材界面有 Si 富集 (見圖

10(b))，由於 A 36 之銹皮亦有 Si 之富集，所以此現象亦不是造成氧化量不同的原因。由銹皮之剝離性看，A 36 祇氧化了 4 天銹皮就已破脆不堪，其原因可能與 SCR-TEN 2 有添加合金元素 (如 Cu、Cr) 有關，同樣情形碳鋼 SB 42、SM 41 A 的銹皮也是破脆

不堪，而低合金鋼 A 242-2 的銹皮則很完整（雖然其 EPMA 照片未示出），所以在純氧中 SCR-TEN 2 和 A 242-2 之長期腐蝕量比 A 36、SB 42 和 SM 41 A 低的原因是此二鋼材之銹皮較不易破脆。圖 9 (c) 是 SCR-TEN 2 和 A 36 在模擬窯殼氣氛中的氧化銹皮，各鋼材的銹皮/底材界面都沒有 S、Cr 或其他元素富集，但 SCR-TEN 銹皮祇有一層，從 X 光繞射結果可鑑定是 Fe_3O_4 ，A 36 之銹皮包含外層的 Fe_3O_4 和內層的 FeO，因鐵離子在 Fe_3O_4 內的擴散速率比在 FeO 內者慢，i. e. Fe_3O_4 之保護性比 FeO 好，以致圖 2 之長期腐蝕失重 A 36 比 SCR-TEN 2 高，其他鋼材亦有類似結果，i. e. SB42 和 SM41A 有兩層銹皮 Fe_3O_4 及 FeO，而 A 242-2 祇有一層銹皮 Fe_3O_4 ，如上所述是因 SCR-TEN 2 和 A 242-2 含 Cr 合金，在高溫氧化過程中有抑制 FeO 生成之作用。

四、結 論

本文可歸納成下列五點總結：

1. 不論在 600°C 空氣、純氧氣或模擬窯殼氣氛中，SCR-TEN 2 鋼比 A 36、SB 42、A 242-2 和 SM 41 A 都具較佳的長期抗高溫氧化性。
2. 熱重分析氧化動力研究顯示在初期的 24 小時內各鋼材之氧化銹皮都具或多或少的保護性，雖然其氧化速率常數無法預測長期的氧化量。
3. 在空氣中各鋼材的氧化銹皮均含一個外層銹皮 Fe_2O_3 （具有孔洞）和一個內層銹皮 Fe_3O_4 （無孔洞），而造成氧化量不同的原因是內外層銹皮厚度差異所致。
4. 在純氧中 SCR-TEN 2 和 A 242-2 之銹皮

較不易破脆，反之，A 36、SB 42 和 SM 41 A 之銹皮較易破脆，因此前二者腐蝕量比後三者低。

5. 在模擬窯殼氣氛中 SCR-TEN 2 和 A 242-2 之銹皮祇有 Fe_3O_4 ，A 36、SB 42 和 SM 41 A 之銹皮除了 Fe_3O_4 外尚有保護性較差之 FeO，因此前二者鋼材的腐蝕量亦比後三者低。

五、致 謝

本文作者感謝中鋼公司吳進福、許瑞民協助實驗室樣品準備和腐蝕試驗，李福生協助 EPMA 分析、陳汶江協助 X 光繞射。

參考文獻

- (1) M. Lawrence, A. Dass, M. L. Vaidya, and K. P. Singh, Inter. Congress of Metallic Corrosion, Vol. 3, Toronto, June (1984) 360.
- (2) H. Teranishi and A. J. McEvily, Metall. Trans. A, 10A, Nov. (1979) 1806.
- (3) W. J. Tomlinson and S. Catchpole, Corrosion Sci., 8 (1968) 845.
- (4) R. C. Lobb, Inter. Vacuum Microbalance Conf., Plymouth, Aug. (1983) 1.
- (5) Y. N. Chang and F. I. Wei, J. Materials Sci., 24 (1989) 14.
- (6) D. Caplan and M. Cohen, Corrosion Sci., 6 (1966) 321.
- (7) B. Hammar and N. G. Vannerberg, 7th Scand. Corrosion Cong., (1975) 137.
- (8) B. Hammar and N. G. Vannerberg, Scand. J. Metall., 3 (1974) 123.
- (9) Metals Handbook (8th ed.), vol. 8, ASM, Metals Park, OH, USA, (1973) 304.
- (10) V. A. Nevzorov, O. V. Starkov, and N. G. Baranov, Prot. Metals, 6, 3, May-June (1970) 327.
- (11) Z. Z. Huang and R. Z. Zhu, Proc. JIMIS-3, High Temp. Corrosion Trans. Jpn. Inst. Metals, Supplement (1983) 231.