

煤氣化環境下之高溫腐蝕評論

魏豐義* 論述

在含有硫和氧的還原性氣氛中，生成氧化物和硫化物常互有競爭性，在合金的開發上，即要能生成有保護性的銹皮，一般為 Cr_2O_3 或 Al_2O_3 。對任何一固定的氣氛環境，利用熱力學穩定相圖來預測將生成的氧化物或硫化物是可能的，在大部份的氣氛下，Cr, Al 和 Si 的氧化物會和 Fe, Ni 和 Co 硫化物共存。

Perkins⁽¹⁾ 和 Natesan⁽²⁾ 均曾提及要生成保護性氧化銹皮和動力學邊界 (Kinetic Boundary) 有關，也就是在生成 Cr_2O_3 穩定相區內，會有一部份區域急速生成基材之硫化物，阻止了連續性 Cr_2O_3 的生成。不幸的是，此動力學邊界會隨曝露時間的增加，向較高氧和較低硫分壓區移動，因為基材金屬會向外擴散，硫和碳等會向內擴散，同時有鉻空乏區於底材表面生成之故，另外氧化應力的生成亦為一因素。

先前擁有較高氧分壓的環境，保護性氧化物經幾千小時被發現會是穩定的，但卻會突然有加速腐蝕發生，特別是當溫度高於 FeS-NiS 共晶之熔點溫度時。此現象，Howes 等人⁽³⁾ 稱為剝裂腐蝕 (Breakaway Corrosion)，類似低合金鋼在 CO_2 氣氛下，經長時間均有保護性，卻突然產生加速氧化。因此，最後認為長期耐久之不銹鋼或含有相當量之 Cr, Al 或 Si 的合金也不能保證在 700°C 以上不會有問題，尤其在低氧分壓下。

在真正的設備上，金屬表面之溫度需求均較低，通常低於 500°C 。Perkins⁽⁴⁾ 利用非平衡氣的實驗中，指出在此煤氣化條件下，低合金鋼的腐蝕速率是無法被接受的；而含有20%以上的不銹鋼通常顯示有低的腐蝕速率，雖然保護性之純氧化物不會生成，而生成氧化物和硫化物混合銹皮，在其上面則生成 $\text{Fe}(\text{Ni})\text{S}$ 外層銹皮。

工廠的經驗顯示金屬材料的腐蝕損失要比實驗室者高出很多，因此存有必須再確認之加速腐蝕因子，尤其在較低溫時。在停機時，溶液的腐蝕被認為是主要影響因素，尤其氣氛中含有氟化物時。此一結果導致使用含鉬鋼來試驗，其在 450°C 以下時，顯示在實驗室和工廠均有極優異的抗蝕性，但在較高溫時，鉬會降低抗硫化性，此時添加鈮變得較為合適。

在超過 700°C 的工廠曝露試驗中，碳化也被確認是加速氧化的主因，同時在某些較低溫區，經長期曝露，其也被認為是為一個因素。至於氣體分壓，氣體和金屬溫度的差異被發現至少對沃斯田不銹鋼影響不大；HCl 在一般氣氛濃度下，也被發現沒有害處，除了在高分壓下對低合金鋼和鍍鋁鋼材會有影響。

最近之研究則偏向合金在沒有水氣之氣氛，初期的數據顯示其腐蝕速率要比含水氣者高約14%。此被認為水氣會直接影響氧化物和硫化物之生成動力學或者影響金屬離子在氧化物/硫化

*中國鋼鐵公司鋼鋁研究發展處

物的擴散。然而在操作上，完全沒有水氣是不可能的，因此微量水氣的效應需要做進一步的研究。

參考資料

- (1) R. A. Perkins, pp. 231-265 in Proc. 3rd. Annual Conference on Materials for Coal Conversion and Utilization, NBS, Gaithersburgh, MD (1978).
 (2) K. Natesan, Materials and Components, No. 42, pp. 1-5 (Feb., 1983).

- (3) M. A. H. Howes, "Corrosion of Alloys in Simulated Coal Gasification Environments," pp. 9-17 in Materials for Coal Gasification, W. T. Bakker, S. J. Dapkunas, and V. Hill, eds., ASM Int. (1988).
 (4) R. A. Perkins, "Materials for Syngas Coolers of Entrained Slagging Gasifiers," pp. 219-258 in Corrosion-Resistant Materials for Coal Conversion Systems, D. B. Meadowcroft and M. I. Manning, eds., Applied Science Pub. (1983).

廣告價目表					
版面位置	長 × 寬 (mm) (直 式)	價 目		色 紙 黑 字	
		彩 色	黑 白		
封面 裡	全頁 (190 × 263)	30,000	15,000	照定價加一成	
封底 面	全頁 (190 × 263)	40,000	20,000	"	
第一特 頁	全頁 (190 × 263)	30,000	15,000	"	
封底 裡	全 頁	20,000	10,000	"	
	半 頁	15,000	6,000	"	
後特 頁	全 頁	20,000	10,000	"	
	半 頁	15,000	6,000	"	
內 頁	全 頁	15,000	6,000	"	
	半 頁	14,000	5,000	"	

說明：1. 本會團體會員委刊廣告，按上表七折優待。長期委刊廣告，五折優待。
 2. 非團體會員長期委刊廣告七折優待。