

鍋爐二次過熱器出口爐管 TP-304 之劣化分析

鄭錦榮*・王家瓊*・謝運華* 著

Metallurgical Examination of a Failed Secondary TP-304 Superheater Tube in Boiler

J. R. Cheng*, J. T. Wang* and Y. H. Shieh*

摘要

本文主要探討鍋爐二次過熱出口爐管 TP-304 劣化，利用電子顯微鏡觀察破孔斷面金相組織及探討腐蝕之影響因素，破損劣化主要原因是由於油灰腐蝕與潛變現象，導致管壁外層氧化物損耗。

關鍵字：二次過熱器出口管；油灰腐蝕；潛變

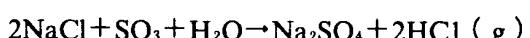
SUMMARY

A metallurgical examination was performed on a failed Secondary superheater tube from steam Power Station. The purpose of the examination was to determine the probable cause of the failed secondary superheater tube. The failure of the stainless steel secondary superheater tube was attributed to oil ash corrosion and creeping which resulted in stress rupture of the tube metal due to loss of oxidized layer material on the external side of the tube.

Keyword : Secondary Superheater Tube (SSH); Oil Ash Corrosion; Creeping.

一、前言

火力電廠、煉鋼廠及石化工廠等工業在生產過程需要高溫冶煉或熱交換，因此在高溫環境中氣渦輪機、鍋爐及內燃機鋼材的選擇特別重要，其中以沃斯田系鎳鉻鋼具有較佳機械性及抗化學特性，而被用於爐璧或過熱器爐管。由於產生高溫能源主要為燃煤或燃油，這些燃料中通常含有少量硫，經燃燒後產生 SO_2 ，部份氧化為 SO_3 ，在低溫時， SO_3 會與水蒸氣反應生成硫酸，燃油中之不純物或空氣中的 NaCl 會與 SO_3 及 H_2O (g) 反應產生 Na_2SO_4 ，反應式如下：



Na_2SO_4 熔點為 884°C ，若含有 NaCl 或其他金屬硫化物，熔點則會降低，在低溫時 Na_2SO_4 會與 SO_3 反應生成 $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_7$ ，熔點降至 401°C 。在燃油過程中亦會產生钒氧化物如 V_2O_3 , V_2O_4 及 V_2O_5 ，若通氧量足夠會反應為 V_2O_5 ，熔點為 677°C ， V_2O_5 會與鈉鹽反應產生钒鈉鹽



钒鈉鹽有不同組成，其熔點介於 $550\text{--}700^\circ\text{C}$ 間，由於燃料中硫份或不純物極易反應生成硫酸鈉、硫酸鈣、五氧化二钒等腐蝕生成物，附著在

*台灣電力公司電力綜合研究所
Power Research Institute, Taiwan Power Company

鍋爐二次過熱器出口爐管 TP-304 之劣化分析

鋼材表面，並將保護層 Cr_2O_3 、 NiO 熔解⁽¹⁾，加速材質表面劣化。高溫熔鹽構成不銹鋼材腐蝕已有很多文獻探討⁽²⁾，熔鹽在低於其熔點時同樣會加速高溫腐蝕⁽³⁻⁴⁾。目前已有很多研究人員在探討熔鹽與固態鹽對材料高溫腐蝕的影響。例如在 1970 年中，美國沿海電廠⁽²⁰⁾氣渦輪機葉片及機翼採用 Co-Cr-Al-Y 塗層，發生迅速劣化現象，葉片操作溫度固定在 650-700°C 間， Na_2SO_4 熔點為 884°C，理論上操作溫度未達 Na_2SO_4 熔解溫度，材質應不受高溫腐蝕的影響，但因沿海海鹽皆隨海風抽送與 Na_2SO_4 形成低溫熱腐蝕 (Low temperature hot corrosion) 現象，Y. S. Zhang⁽⁵⁾ 探討 AISI 304 不銹鋼表面塗佈 $\frac{2}{3}\text{K}_2\text{SO}_4$ 與 $\frac{1}{3}\text{Na}_2\text{SO}_4$ 鹽層，放在 $\text{O}_2-\text{SO}_2-\text{SO}_3$ 氣體環境中，溫度控制在 500-750°C 間，發現 AISI 304 在 700°C 時腐蝕率最高，主要是腐蝕生成物外層氧化鐵及結渣物與合金介面氧化鉻受到腐蝕，生成 Cr_2S_3 薄層，腐蝕生成物除了金屬氧化物外，尚有 $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ ，因此認為 AISI 304 次熔點熱腐蝕 (Sub-melting point hot corrosion) 反應機構包括溶解與沈積，例如在結渣物與化學鹽介面溶出鐵主要為 Fe^{2+} ，而 Fe_2O_3 則在爐垢與氣體介面間產生沈積， Fe^{3+} 參與結渣物與化學鹽介面的還原反應，化學鹽薄膜間 Fe^{2+} 與 Fe^{3+} 產生互擴散反應，推動 O_2 與 SO_3 在化學鹽與氣體介面間的還原反應位置，增加腐蝕速率，Hirahatsu⁽⁶⁾ 等探討一系列不銹材在 450°C 至 750°C 中，固態 NaCl 對不同合金元素高溫腐蝕關係，發現不銹鋼材腐蝕速率隨溫度增高而增加，沃斯田系不銹鋼較肥粒鐵系不銹鋼材有較佳抗 NaCl 固態鹽高溫腐蝕的能力，而 NaCl 與鋼材表面 Cr_2O_3 反應生成 Na_2CrO_4 會加速腐蝕。Fujikawa⁽⁷⁾ 等提出在高於 550°C 時，表面含有固態 NaCl 的 304 不銹鋼材腐蝕率會急劇增高，腐蝕率隨著鋼材中含碳量增高而增加，當 NaCl 在熔點以下時，鉻會重受損，熔點以上時，鉻則有較佳抗蝕性。

本文針對已使用 16 年之 SA213-TP304 材質過熱器爐管破孔，利用電子顯微鏡觀察破孔斷面金相組織，化學成份分析及爐管設計承受潛變時所需最少管壁厚度來探討管材破孔原因，以利管材全面或局部更新之研判。鍋爐設計為燃燒重油，二次過熱管材材質為沃斯田系 SA213-TP 304 設計使用壓力為 $175\text{kg}/\text{cm}^2$ ，蒸汽溫度為 542°C，管材外徑為 44.45mm，管壁厚度為 5.207 mm。

二、分析結果

1. 破管腐蝕型態觀察

二次過熱破損舊管，經縱切割，管內壁鋼垢

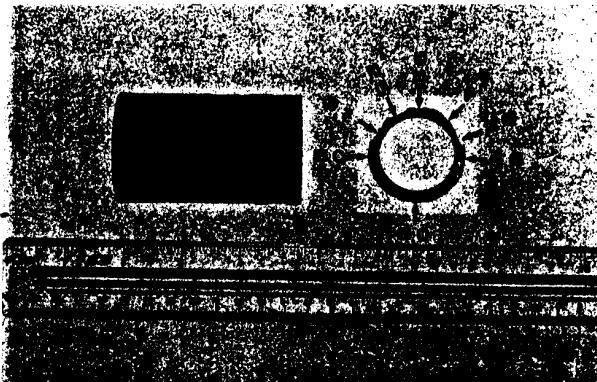


圖 1(a) 舊管外觀及管壁變化情形

Fig. 1(a) Visual examination and wall thickness measurements.

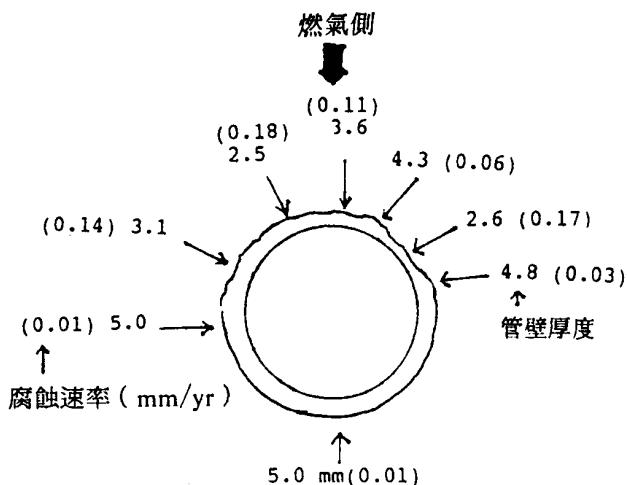


圖 1(b) 舊管材管壁腐蝕速率

Fig. 1(b) Corrosion rate of secondary superheater tube.

厚度約為0.05mm厚，內壁均勻，無明顯腐蝕現象，管外壁則以向火側附著結渣物較多，厚度約2~2.5mm，水側較少如圖1(a)，分別將管壁之結渣物刮下，測量舊管壁厚度如圖1(b)所示，可知向火側管壁最薄處有2.7mm的厚度損減，呈全面嚴重銹蝕，水側則約為0.2mm厚度損失，經EDS元素分析研判，管外之油灰渣已破壞爐管表面氧化膜並與基材直接接觸。

2. 金相組織觀察

(1)由圖2顯示管材組織為沃斯田鐵，新管晶粒平均約大於 $5\mu\text{m}$ ，經過使用16年後晶粒成長約大於 $25\mu\text{m}$ 為新管的5倍，同時舊管之晶粒內亦有明顯碳化物析出，由晶粒粗化及碳化物析出情形可知該管材質已嚴重劣化，此外，據 Fujilaws⁽⁷⁾研究化學鹽中含有氯化物時，表面結渣物成長厚度較不受影響，而氯化物滲透入晶界導致粒界腐蝕(Intergranular corrosion)會隨著材質碳含量增加而加速向內部延伸。

(2)SEM分析發現舊管晶界會出現嚴重裂縫，圖3(b)高倍顯示晶界裂縫寬 $1\mu\text{m}$ 、長 $18\mu\text{m}$ ，此一跡象顯示舊管材亦受潛變破壞，至於潛變形成歸究於管內鍋垢增加，使爐管溫度上

昇產生潛變或是鍋垢氧化物聚積在彎管處，阻住蒸汽流動，可能使管子亦會產生潛變或破裂。

(3)圖4顯示舊管材外徑在靠近氧化膜處晶界經EDS分析主要為硫鉍化合物，在高溫下硫化物易沿晶界擴散到管材內部。⁽⁸⁾

(4)圖5顯示氧化膜與管材之間附著性不佳，靠近管材表面者為以鉻為主的氧化物，該膜厚約 $300\mu\text{m}$ ，雖然組織較緻密，但因氧化膜生長期間有內應力產生，且質地性脆，在高低溫交變下有裂紋產生。當機組運轉期間這些原本具有保護性之氧化膜卻被腐蝕性熔融鹽諸如 V_2O_5 , Na_2SO_4 等解離而形成低熔點共晶化合物，因而形成多孔質氧化膜，其形態如圖6所示，由於該組織疏鬆，氧原子及腐蝕性元素易沿孔隙往金屬表面擴散，因此一方面生成緻密保護膜，另一方面該氧化膜會不斷被解離至使管壁逐漸變薄。

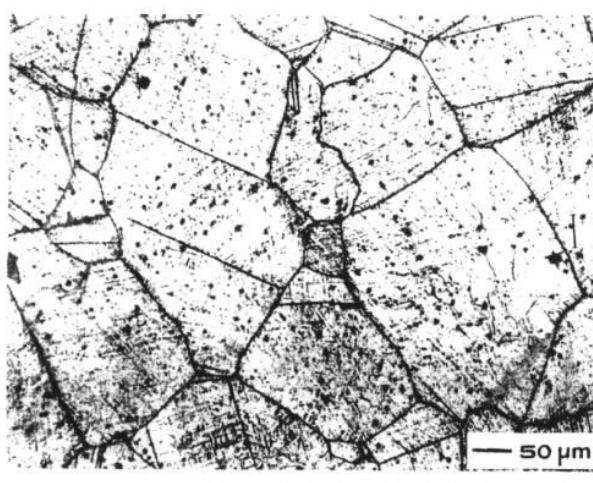
3. 管外結渣物分析

(1)化學成份定量分析

管外結渣物化學成份分析採用酸溶法將管外結渣物刮下溶出，分別利用ARL FISONS 3580 B ICP分析儀分析金屬元素與Shimadzu UV-



(a)

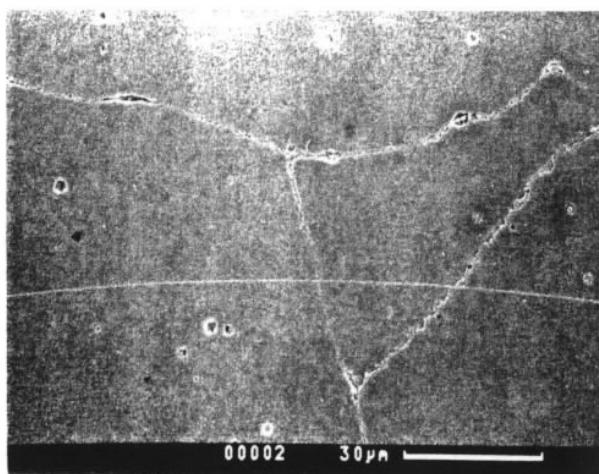


(b)

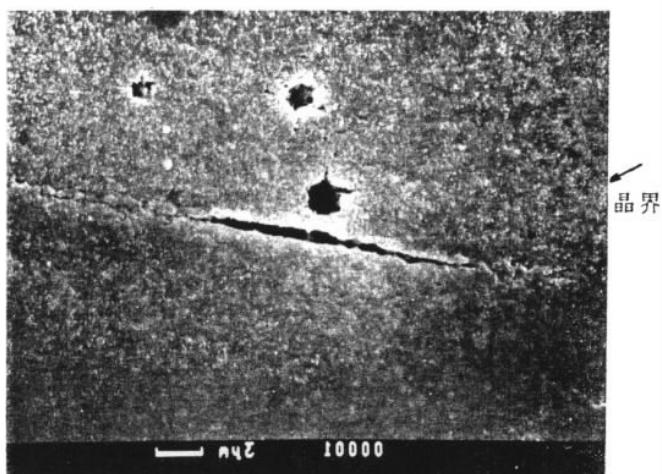
圖 2 管材金相組織(a)使用前 (b)使用16年後

Fig. 2 Morphology on cross section of tube sample
(a) new tube (b) used for 16 years.

鍋 爐 二 次 過 热 器 出 口 爐 管 TP-304 之 劣 化 分 析



(a)



(b)

圖 3 舊管材受高溫潛變後晶界出現微裂縫情形 (a)低倍率 (b)高倍率

Fig. 3 Micro-crack performed along the intergranular due to high temperature creep (a) low mag. (b)high mag.

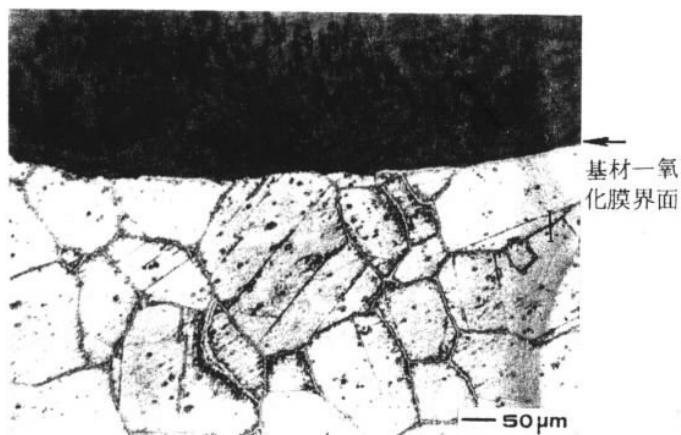


圖 4 靠近內層氧化膜之管材金相組織

Fig. 4 The morphology of oxide layer near internal surface.

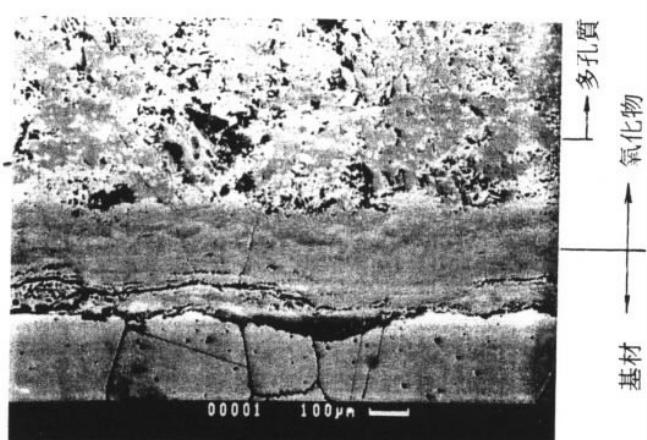


圖 5 管材斷面情形

Fig. 5 A cross section of tube.

140-02 Double-Beam spectrophotometer 分析溶液中硫酸根濃度，其他氯離子及碳硫分析分別採用 Metrohm 655 Dosimat 及 Leco CS-244 分析儀。各元素定量分析結果計算為氧化物，則如表 1 顯示主成分 V_2O_5 高達 38.30%， SO_4 亦達 9.27%。

(2)能量分散 X 光光譜儀(EDS)分析元素分布
爐管外之氧化物依內、外層別進行 EDS 元

素分析，結果如圖 7 和 8 所示，外層以 V, S, Ca 元素較多，內層以 V, Cr, Fe 元素較多，比較兩圖可知 V 和 S 皆已侵入內層。

(3)X 光繞射 (XRD) 鑑定化合物形態

採用 Simens DX-500 X 光繞射儀分析管外多孔質氧化物，結果如圖 9，顯示釩和硫的化合物形態包括： $Ca_{17}V_2O_5$, $K_2S_2O_8$, $CaSO_4$, $K_3V(SO_4)_3$, $CrFe(VO_4)_2$, KVO_3 , FeV_2O_4 等。

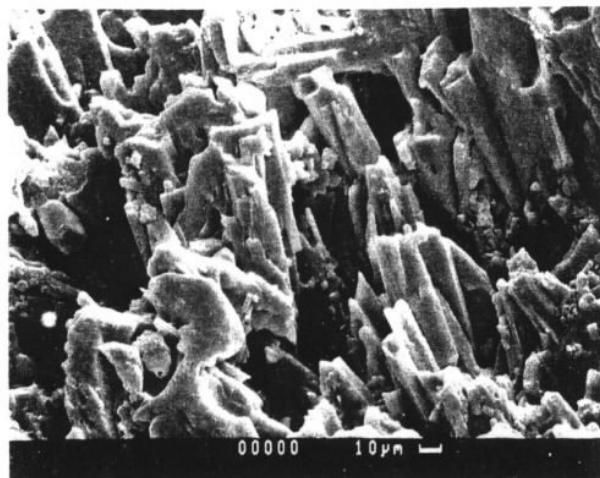


圖 6 多孔質氧化物的 SEM 照片

Fig. 6 Multiporous structure of oxidized layer.

表 1 管外結渣物化學成份分析結果
Table 1 O. D. scale / deposit analyses

測 試 項 目	wt(%)
Ig. loss	5.10
酸不溶物	31.3
V ₂ O ₅	38.30
Fe ₂ O ₃	4.54
CaO	4.84
Na ₂ O	0.356
MoO ₃	1.55
Cr ₂ O ₃	0.163
ZnO	0.349
CuO	0.258
PbO ₂	0.212
TiO ₂	0.022
NiO	0.632
SiO ₂	0.119
K ₂ O	0.324
MnO	0.692
Al ₂ O ₃	0.292
MgO	0.896
PO ₄ ⁻³	1.266
SO ₄ ⁻²	9.27
Cl ⁻	0.105

外層氧化膜

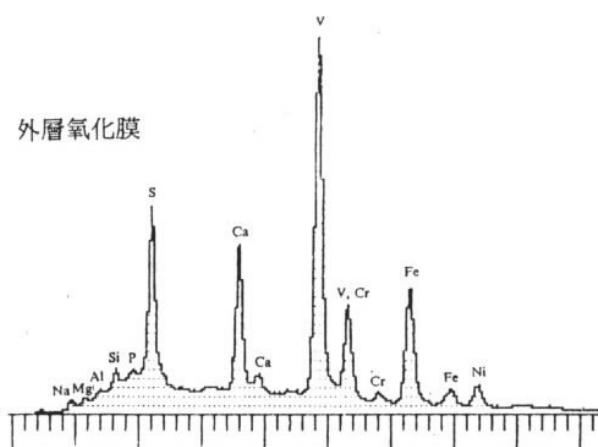


圖 7 外層氧化物 EDS 分析

Fig. 7 The results of EDS spectrographic analysis on external surface.

內層氧化膜

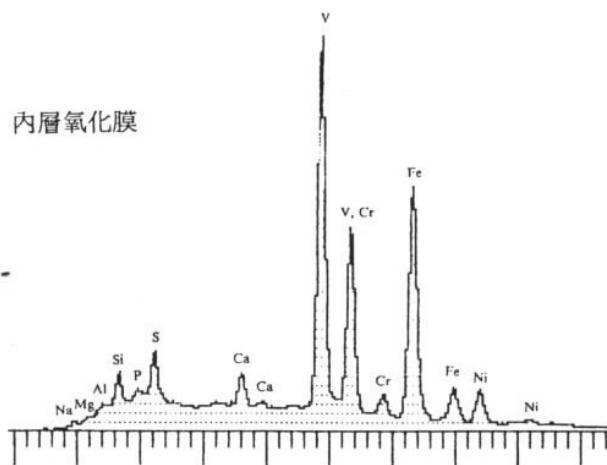


圖 8 內層氧化物 EDS 分析

Fig. 8 The results of EDS spectrographic on internal surface.

三、討 論

1. 二次過熱器出口管腐蝕速率

(1)油灰造成管材的腐蝕速率

從分析結果可知二次過熱器出口管外結渣物主要成份為釩與硫等之共化合物，而鍋爐燃氣溫度為560°C，爐管金屬管壁溫度為550°C。一般油灰當溫度高於538°C (1000°C) 時則極易生成附在管壁如圖5，引起油灰的腐蝕。根據動力學理論，爐管的腐蝕速率與油灰動力反應有可能成線性⁽⁹⁻¹⁰⁾，因此溫度提高構成油灰腐蝕的影

鍋爐二次過熱器出口爐管 TP-304 之劣化分析

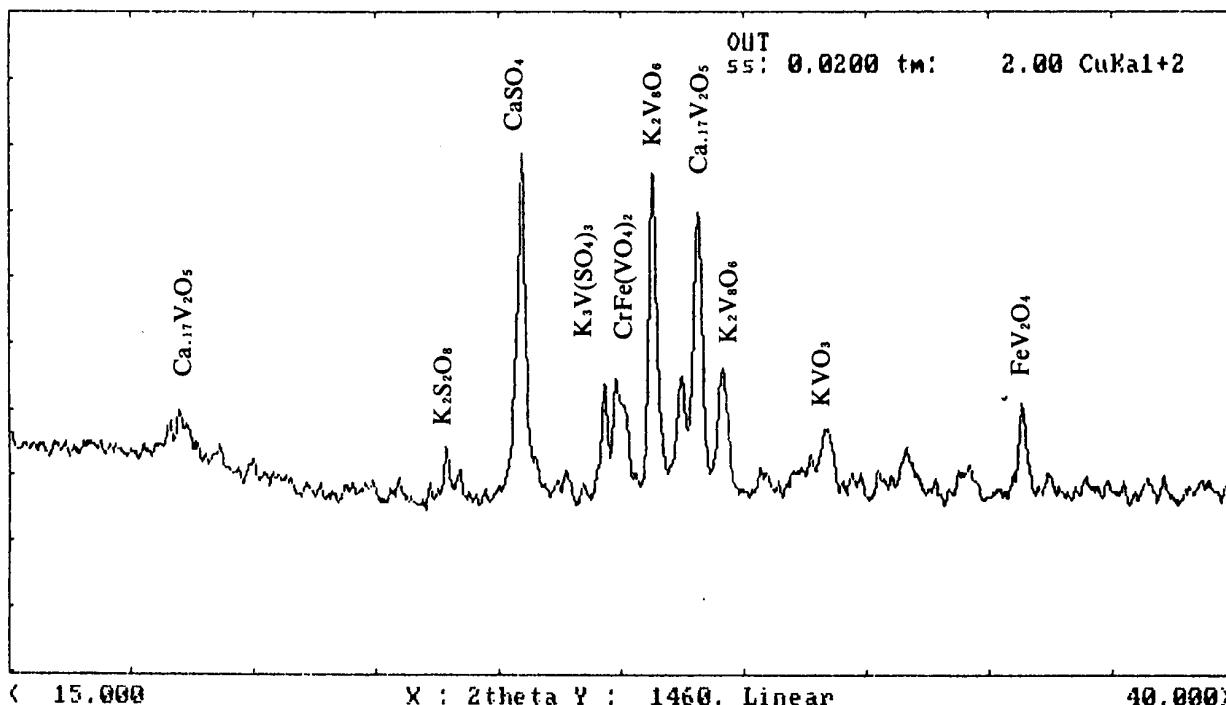


圖 9 多孔質氧化物 X 光分析結果

Fig. 9 The results of XRD spectrographic analysis on multi-porous layer.

響，若以利用阿倫尼烏斯（Arrhenius）公式計算，可先假設油灰為熱能活化物，則油灰腐蝕速率預測公式為：

$$\log(r) = \log(A) + \frac{Q}{2.303RT}$$

r：油灰腐蝕速率 (mpy)

R：氣體常數 (1.987 cal/mole/k°)

A：係數因子

T：絕對溫度 (k°)

Q：活化能 (cal/mol)

表 2 為各種爐管材質成份，破孔二次過熱器材質為 SA213-TP304，因此選擇 Ni, Cr 成份較接近的 SA213-TP321 與 SA213-TP347，互相比對，在表 3⁽¹⁾ 中可知在 593°C 時，TP321 與 TP347 油灰腐蝕速率的理論值為 1.0 與 0.78mm/yr，當管壁溫度降至 550°C 時，腐蝕率為 0.5 與 0.58 mm/yr，利用油灰腐蝕的理論估算 5.2mm 厚度之兩種管材壽命估計最長為 12 年與 10 年。目前二

次過熱管使用壽命已超過 15 年，才發現破管現象，因此推論油灰的腐蝕，並不如理論值的嚴重，由送來爐管外徑分析，沿著燃氣側管材腐蝕較嚴重，腐蝕率約 0.20mm/yr，結渣亦較多，背燃氣側部份則仍然受到爐管氧化膜保護，管徑腐蝕率較低約 0.01mm/yr。如圖 1 (b)。

(2) 爐管受潛變時最低所需管壁厚度

若依最初設計時條件

過熱管設計使用壓力：175 (kg/cm²)

蒸汽溫度：542°

管材材質：SA213-TP304

外徑：44.450mm

利用 ASME B 31.8 計算在上述條件時所需設計管壁厚度

$$t = \frac{P \times D_o}{200S + P} + 0.005 D_o$$

P = 過熱管使用壓力 (kg/cm²)

表 2 各種常用爐管材質成份 (wt%)
Table 2 Chemical compositions of stainless steels. (wt%)

材質	C	Mn	P	S	Si	Cr	Mo	Ni	Ti	Cb/Ta
SA213-T22 (UNS K21590)	0.15 max	0.30— 0.60	0.03 max	0.03 max	0.50 max	1.90— 2.60	0.87— 1.13	—	—	—
SA213-T9 (UNS K81590)	0.15 max	0.30— 0.60	0.03 max	0.03 max	0.25— 1.00	8.00— 10.00	0.90— 1.10	—	—	—
SA268-TP410 (UNS S4100)	0.15 max	1.00 max	0.040 max	0.030 max	0.75 max	11.5— 13.5	— max	0.50 max	—	—
SA213-TP321 (UNS S32100)	0.08 max	2.00 max	0.040 max	0.030 max	-0.75 max	17.0— 20.0	— —	9.0— 13.0	4×C— 0.60	—
SA213-TP347 (UNS S32100)	0.08 max	2.00 max	0.040 max	0.030 max	0.75 max	17.0— 20.0	— —	9.0— 13.0	— 1.0	8×C—
SA213-TP316 (UNS S32100)	0.08 max	2.00 max	0.040 max	0.030 max	0.75 max	16.0— 18.0	2.0— 3.0	11.0— 14.0	—	—
SA213-TP310 (UNS S31000)	0.15 max	2.00 max	0.040 max	0.030 max	0.75 max	24.0— 26.0	— —	19.0— 22.0	—	—

表 3 鍋爐爐管油灰腐蝕速率
Table 3 Predicted corrosion response of several alloys in boilers experiencing oil ash corrosion.

合 金	因小 (A)	活化能 (Cal/mole)	資料點	腐蝕率 (mpy)	修正因子 (R)	溫度範圍 °C(°F)
SA213-T22 (UNS K21590)	5.252	-14,030	10	51.6 =6.3	-0.772	538-849 (1000-1560)
SA213-T9 (UNS K81590)	2.989	-6,602	11	21.0 =3.6	-0.309	543-691 (1010-1275)
SA268-TP410 (UNS S41000)	7.126	-33,554	21	9.3 =4.7	-0.805	577-849 (1070-1560)
SA213-TP321 (UNS S32100)	7.126	-21,943	33	39.0 =6.4	-0.695	577-849 (1070-1560)
SA213-TP347 (UNS S34700)	3.933	-9,680	39	31.0 =4.6	-0.448	571-850 (1060-1562)
SA213-TP316 (UNS S31600)	6.800	-19,905	37	60.1 =3.5	-0.729	558-788 (1037-1450)
SA213-TP310 (UNS S31000)	4.344	-11,463	34	28.3 =3.9	-0.300	571-850 (1002-1164)

鍋爐二次過熱器出口爐管 TP-304 之劣化分析

Do : 爐管外徑 (mm)

S : 過熱管在該溫度時最大容許設計應力
(kg/mm²)

$$\text{設計厚度 } t_1 = \frac{175 \times 44.45}{200 \times 6.9275 + 175} + 0.005 \\ \times 44.45 = 5.2\text{mm}$$

依 ASME 標準規定破裂管壁厚度最大容許應力為原最大允許壓力的 4 倍

$$\text{破裂厚度 } t_2 = \frac{175 \times 44.5}{200 \times 6.9275 \times 4 + 175} + 0.005 \times 44.5 = 1.6\text{mm}$$

換言之當管壁祇剩 1.6mm 時，則會因使用時間，溫度影響及應力等綜合構成管材潛變破斷，依前述管壁平均腐蝕率約為 0.2mm/yr，故依潛變構成管壁破損約需 18 年，目前約 15 年已有破孔產生主要是油灰與潛變共同促成，另外燃氣沖蝕亦加速表面磨耗損失。

2. 管材劣化原因分析

(1) 鍋爐操作條件的影響

① 很多文獻已提出增加爐管表面溫度會增加二次過熱管的腐蝕速率^(12~14)，增加鍋爐溫度會增加油灰的沈積，圖 10 可知 TP 321 爐管管壁溫度增加 10°C，其水側管內鍋垢會增加約 2 倍，因此如何控制鍋爐內溫度不致過高為減低腐蝕的有利因素。如圖 11 為 Babcock & Wilcox 公司所定出油灰腐蝕安全溫度範圍。

② 燃氣溫度高低亦會直接影響爐管熱通量，油灰沈積速率及鉍、鈉、硫等腐蝕生成物之蒸汽壓，因愈高溫愈有利 V₂O₅ 及 Na₂SO₄ 等腐蝕生成物的沈積⁽¹⁵⁾。鍋爐燃燒時減少通入空氣亦可有效減低 V₂O₅ 氧化為 V₂O₅ 的腐蝕物⁽¹⁶⁾，但空氣調整會涉燃料化學性質，燃燒條件及鍋爐等複雜設計。

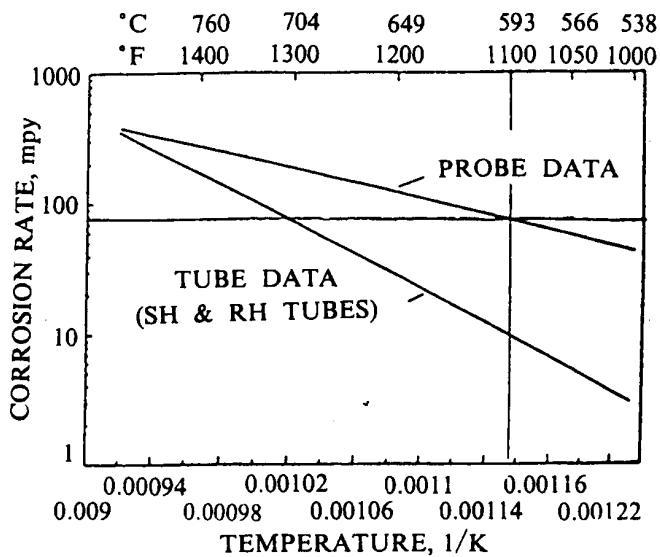


圖 10 TP304 爐管鍋垢隨著管壁溫度升高腐蝕率加速度。

Fig. 10 Comparison of SA304 corrosion data from field tests and probe studies to long-term operating experience of SSH in oil-fired boilers.

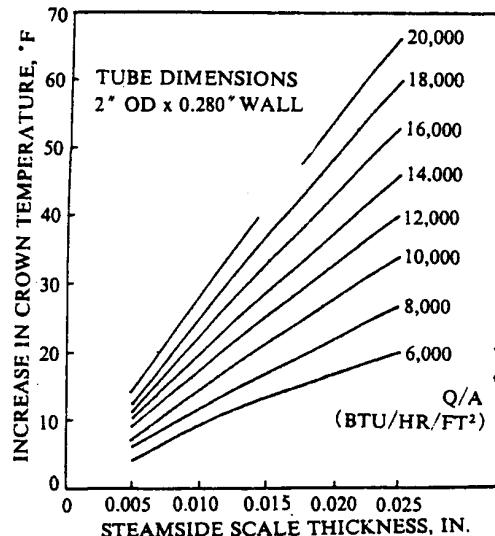


圖 11 溫度對各種火道管管壁鍋垢的影響

Fig. 11 Increase in tube metal crown temperature as a function of steam-side scale thickness and heat flux into the flux.

③ 為了提升油灰融熔腐蝕溫度，有添加各種金屬如 MgO、CaO、Al₂O₃、SiO₂、BaO 等，以增加與 V 反應產生較高熔點化合物，其缺點為燃氣中亦會有硫極易與上述

金屬產生反應。

(2) 燃油成份的影響

燃油中各種化學成份與爐管破管間的關連性亦被探討，表4為破管期間重油成份試驗結果，本文以油中鈦、鈉、硫、氯等各元素探討其影響腐蝕的因素。

① 鈦

在重油中鈦、鈉、硫、氯為構油灰高溫腐蝕的主要因素，其中以鈦最為嚴重，如圖12⁽¹⁷⁾當鈦與鈉在含氧環境中很容易生成較低熔點化合物，如V₂O₅正常熔點約為677°C，當V₂O₅與Na₂O成65:35結合成化合物，其熔點降至527°C，相差約150°C，雖然經分析，重油鈦含量皆少於30 ppm，如表4所示，但從管外結渣成份分析V₂O₅含量約38%，且鈦在內外層氧化物含量亦相當高，驗證其他文獻所提出鈦構成油灰腐蝕的重要因素⁽⁸⁾。

② 硫

除了鈦外，硫是負責加速油灰腐蝕的觸媒，一般爐管沈積以硫酸鈉為主，硫與鈉的結合成低熔點物會急速增加爐管的腐蝕，如圖13⁽¹⁸⁾鈉與硫的化合物在含鈦環境中，其腐蝕速率遠較鈉與鈦的結合物為大，如表5在TP304中亦具相同結果，其主要原因是硫酸鈉會分解產生鹹性Na₂O及酸性SO₃而增強腐蝕性。

③ 氯

在燃油中氯含量須少於100ppm，在管外結渣物化學分析中氯含量約0.1%，相當於1000 ppm，從金相圖研判，不銹鋼材有經氯離子作用導致沿晶破損現象，文獻提及氯的影響是在爐管結渣中沈積成NaCl，並非分解成HCl⁽¹⁹⁾，因此NaCl沈積與Na₂SO₄類似，當與V₂O₅或Na₂SO₄混合時會加速管材的腐蝕，如表5可知Na₂SO₄與NaCl混合後TP304重量損失率較V₂O₅及Na₂SO₄混合低約8倍。

④ 燃油中腐蝕指標

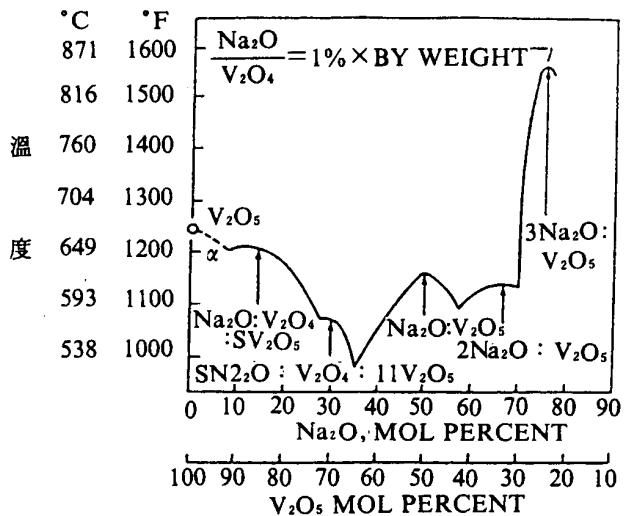


圖12 鈦與鈉構成低熔點爐管腐蝕生成物

Fig. 12 Melting points of vanadium-sodium oxygen compound.

表4 重油樣品分析結果

Table 4 Chemical analyses of fuel oil.

試驗項目	樣 品	試驗方法
		ASTM
總熱值(Kcal/kg未扣酸校正值)	10536	D240
酸校正值(kcal/kg)	37.96	D240
比 重(°API at 60°F)	18.27	D4052
閃 火 點(PM °C)	120	D93
著 火 點(COC °C)	—	D92
殘 留 碳(Conradson, %)	—	D4530
黏 度(122°F, S. F. S.)	81	D88
水 份(% wt. /wt.)	0.14	D1744
N (%)	0.30	PE-CHN
C (%)	85.57	D3178
H (%)	12.54	D3178
O (%)	0.10	D3176
S (%)	1.46	D2622
Ash (%)	0.03	D482
k (ppm)	5	D2788
Na (ppm)	6	D2788
V (ppm)	28	D2787
Ca (ppm)	—	D2788
Pb (ppm)	—	D2787
Ni (ppm)	—	D2788

註：民國81年12月油樣。

鍋爐二次過熱器出口爐管 TP-304 之劣化分析

表 5 TP310 與 TP304 在各種油灰成份中經 (23小時) 腐蝕重量損失

Table 5 Corrosion of material by laboratory slags.

試驗 材質		重量損失 硫化物鍋垢 70% V ₂ O ₅ + 30% Na ₂ SO ₄	重量損失 非硫化物鍋垢 70% V ₂ O ₅ + 21% NaVO ₃	重量損失 硫化氯化物鍋垢 90% NaSO ₄ + 10% NaCl
TP310	通氮	0.2579	0.1518	7.2036
	通氧	6.2622	13	4.700
TP304	通氧	6.6280	0.8526	0.8526
TAP310腐蝕外觀通氮環境		表面微量腐蝕	表面中度腐蝕	表面均勻腐蝕非局部腐蝕

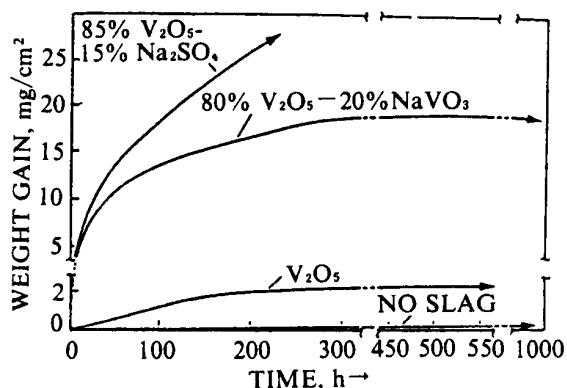


圖13 鈉與硫成鉀結合腐蝕生成物對腐蝕速率之影響
Fig. 13 Corrosion of Fe-23 Cr material as a function of time in several synthetic ash mixture under dry air at 750°C.

國外已有很多文獻提出燃油中硫、鉀、鈉等腐蝕指標，本文提出其中一則以供參考如表 6。

四、結論

- (1) 綜合分析結果，在燃重油及使用16年之情況下，爐管材質受到潛變破壞，晶粒粗化及硫、鉀高溫腐蝕(油灰腐蝕)結果終至破裂。
- (2) 二次過熱管材年腐蝕率約0.2mm，依最初設計管壁厚5.2mm，計算出潛變引致破孔約需18年，現今在16年已產生破損，相信與油灰腐蝕及燃氣沖蝕加速管壁變薄有關。
- (3) 氯離子的存在加速 TP-304 材質粒界腐蝕。

表 6 燃油中降低蝕指標⁽¹⁴⁾
Table 6 Corrosivity indexes used to rank fuels with respect to their potential to cause oil ash corrosion.

指標	應用	評估
Na/V	燃油與灰重量比	高度腐蝕
Na + V	燃油 (ppm)	高度腐蝕
(Na + S)/V	灰 (原子量比)	建議少於30ppm 低度腐蝕
Na ₂ O/SO ₃	灰 (分子量比)	建議少於20 高度腐蝕
V/(Na + V)	燃油 (重量比)	建議少於 1 高度腐蝕 不銹鋼需少於0.2
V	燃油(ppm)	鎳基合金需大於0.2 較高會引致高度腐蝕

參考文獻

- (1) C. A. C. Sequeira and M. G. Hocking, Corrosion, 37 (1981) 392.
- (2) M. K. Hossain and S. R. J. Saunders, Conf, High Temperature Alloys Gas Turbines, 1987, P, 239.
- (3) Y. Shinata, F. Takahashi and K. Hashiura, Mater. Sci. Eng., 87(1987) 339.
- (4) N. Hiramatsu, Y. Uematsu and T. Tanaka, Tetsu to Hagane, 73(1987)S1246(in Japanese).
- (5) L. S. Zhang, X. M. Li and S. T. Shih, Mater. Sci. Eng., A120(1987) 277.
- (6) N. Hiramatsu, Y. Uematsu, T. Tanaka and M. Ki-

- nugasa, Mater. Sci. Eng., A120(1989)319.
- (7) H. Fujikawa and N. Maruyama, Mater. Sci. Eng., A120(1989)301.
- (8) M. Fichera, R. Leonardi, and C. A. Farina Electrochim Acta 32.6 (1987) PP 955-960.
- (9) N. H. Holland, D. F. O'Dwyer, and D. F. Rosborough, W. Wright, J. Inst Fuel (May, 1968): PP. 206-218.
- (10) N. H. Holland, J. Inst Fuel (March 1970): PP 97-103.
- (11) Babcock Wilcox data.
- (12) A. M. Hall, D. Douglas, and J.H. Jackson, Trans. ASME 75.6(1953):PP 1037-1049.
- (13) H. Fujikawa and Makiura, J. Mater. Energy Sys. 4. 3(1982).
- (14) W. A. Hansen and G. W. Kessler, J. Eng. Power (April 1965): PP210-214.
- (15) Y. Harada, T. Matsuo, and S. Naito, "Problems of Low Grade Oil Fired Boilers and Their Solution". Proceedings of Future of Heavy Crude and Tar Sands 2nd International Conference. UNITAR (New York, NY: Mc Graw Hill Inc. 1984).
- (16) W. T. Greenent, "High Temperature Slag Corrosion of Metal" Corrosion, Vol 18, Feb, 1962.
- (17) W. T. Reid, External Corrosion and Deposits. Boilers and Gas Turbines (New York, NY: Elsevier. 1971), P. 137.
- (18) P. Elliot et al. J. Inst uel 46(1973):P77.
- (19) W. D. Halstead, J. Fuel (July 1970) PP.234-239.
- (20) D. J. Wortman, R. E. Frywell and I. I. Bessen, Proc. Third Conf. on Gas Turbine Materials in a Marine Environment, University of Bath, U. K., September 1976, Paper 11, pp.1-11, (U. S. Naval Sea System Command, SEA 05231, Washington, DC).