

# PE、PVC塑膠品熱分解氣氛之高溫腐蝕研究

## The Hot Corrosion in PE、PVC Plastics Products Thermo-dissociation Atmospheres

計畫編號：NSC 82-0405-E-011-109

執行期限：81/8/1 – 82/7/31

主持人：王朝正 國立臺灣工業技術學院機械工程技術系 副教授

### 一、中文摘要

(關鍵詞：高溫腐蝕、鐵鎳鉻合金、鐵錳鋁合金)

以塑膠廢棄物焚化熱分解氣氛為實驗參考條件，選用鐵鎳鉻系及鐵錳鋁碳等六式合金，於 600、900°C 對聚乙稀(PE)、聚氯乙稀(PVC)塑膠熱分解、以及氯氣、氯氫、氯氧氫氣氛，探討含氯與不含氯氣氛中，兩系合金高溫腐蝕行為的差異與高溫腐蝕機構。

### 英文摘要

(Key words: Hot Corrosion, Fe-Ni-Cr alloys, Fe-Mn-Al alloys)

The purpose of this project is to study the hot corrosion behaviors and mechanism of Fe-Mn-Al and Fe-Cr-Ni alloys in the thermo-dissociation atmospheres of plastic products including the chloride-contained polyvinyl chloride (PVC), non-chloride-contained Polyethylene (PE), chlorine-oxygen-argon mixture atmospheres.

### 二、計畫緣由與目的

自從塑膠材料（聚合體，Polymers）被開發後，至今已完全地存在於人們生活的每一空間。塑膠類聚合體的組成皆以碳、氫為基礎，配以氯、硫、氧等元素作為單體間的架橋交聯，因此，當其加熱後將產生碳、水汽、氯化氫、硫化氫、NO<sub>x</sub>等有害氣體[1,2]，而如PVC等含氯塑膠廢棄物，於熱分解處理時將產生極大的高溫腐蝕危害。

含氯氣氛的加速腐蝕現象一般認為是由揮發性的氯化物在氧化皮膜下方生成，由氯化、氧化的交互反應，破壞其保護性所致[3-5]。氯化物的熔點及沸點皆較氧化物低，因此高溫腐蝕環境中溫度與氣氛之不同，形成的腐蝕模式也有極大的差異。

為探討塑膠廢棄物熱分解焚化處理衍生之高溫腐蝕問題，本研究於PE、PVC熱解分氣氛之外，另採用氯、氫混合氣氛進行高溫腐蝕實驗，選用304、316商用不鏽鋼、JIS-SCH11高鎢鑄鋼與含鎳、不含鎳之鐵錳鋁碳系合金鋼，於600及900°C下，探討以Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>為保護層之低碳含鎳系合金(304、316)、高鎢高碳(SCH11)與以Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>為保護層之高碳鐵錳鋁碳系合金鋼，在PE、PVC塑

表 1 鐵鉻鎳系合金之化學成份wt%

合金	鎳	鉻	鉬	錳	矽	鐵
304	9.0	19.5	—	1.0	1.2	其餘
316	10.0	18.0	1.45	1.7	1.4	其餘
SCH11	5.11	25.15	—	0.78	1.58	其餘

表 2 鐵錳鋁碳系合金之化學成分wt%

合金	錳	鋁	碳	鉻	鐵
0Cr	30.18	10.66	0.88	—	其餘
3Cr	61.39	11.60	0.94	2.78	其餘
6Cr	31.16	11.19	0.96	5.94	其餘

抗蝕能力。經由本實驗將可瞭解各式合金在不同溫度對塑膠品熱分解氣氛，及高溫腐蝕環境下之抗蝕能力，藉此作為焚化爐材選用時之參考依據。

### 三、研究方法與成果

本實驗採用鐵鉻鎳系不銹鋼及鐵錳鋁碳系合金作為實驗試料，各式合金試料之成份及其表示符號如表一、二所示。

#### (1) 塑膠品熱分解氣氛之高溫腐蝕

於900°C PE塑膠品熱分解氣氛，304與316兩式合金的腐蝕狀況均為沿晶腐蝕，而0Cr與3Cr兩式合金形成的氧化層屬全向性。

圖1為316在900°C PVC塑膠品熱分解氣氛下的金相照片，顯示鐵鉻鎳系不銹鋼的腐蝕情況均為晶界腐蝕；鐵錳鋁其腐蝕情況則為全向性，於基材的表面生成一皮膜，皮膜中則有許多如圖2所示之孔洞。圖3為3Cr合金等鐵錳鋁系合金於900°C PE與PVC塑膠顆粒混合物熱分解氣氛高溫腐蝕之典型形態，為全向性的腐蝕現象，並於基材表面側生成多孔狀的皮膜。而鐵鉻鎳系合金均為晶界腐蝕，且304不銹鋼的腐蝕情形，較316嚴重。

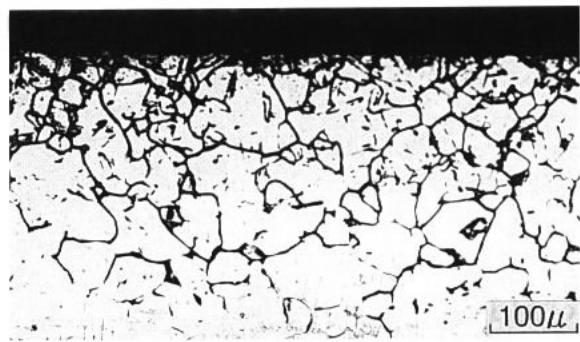


圖 1 316於900°C CPVC熱分解氣氛高溫腐蝕 8 小時之截面金相。

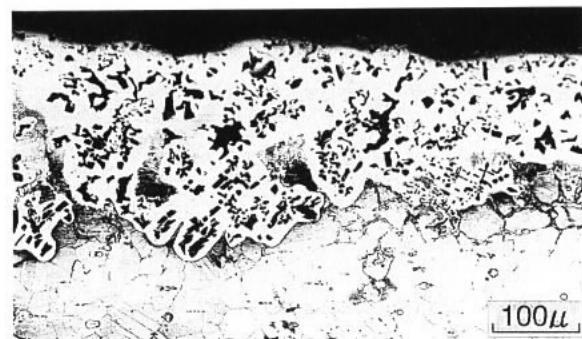


圖 2 0Cr合金於900°C CPVC熱分解氣氛高溫腐蝕 8 小時之截面金相。



圖 3 3Cr合金於900°C CPVC熱分解氣氛高溫腐蝕 8 小時之截面金相。

#### (2) 20%O<sub>2</sub>-Ar氧化氣氛

304、316不銹鋼於600°C及900°C之高溫氧化產物均以 $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ 為主，另含有少量 $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ 。SCH11高鉻鑄鋼則僅於900°C得 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 及少

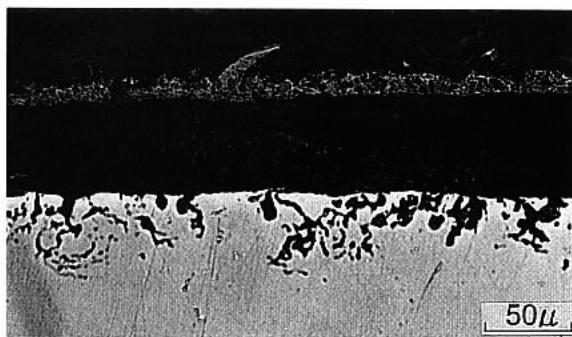


圖 4 304於900°C氯氫氣氛高溫腐蝕8小時之截面金相。



圖 5 SCH-11於900°C氯氫氣氛高溫腐蝕24小時之截面金相。

量 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 所構成之氧化皮膜。三式鐵錳鋁合金於600°C之氧化物以 $(\text{Mn}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ 為主；900°C主要為 $(\text{Mn}, \text{Fe})_3\text{O}_4$ ，最外側並有少量的 $(\text{Mn}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ ，基材則有二次肥粒相形成；6Cr合金則另有少量的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

### (3) 1%Cl<sub>2</sub>-Ar氯氫混合氣氛

304不鏽鋼於600°C，高溫腐蝕生成 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ， $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ， $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ 與少量 $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ 所構成之暗灰色多孔質氧化層位於外側，在氧化層與合金基底間之層狀區域為 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。900°C氯氫氣高溫腐蝕8小時之截面金相如圖4所示，外側為多孔質之 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 與 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 混合層，位於此一氧化層與合金基底間之區域，為灰褐色之 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。此外，於合金基底側，有一與2

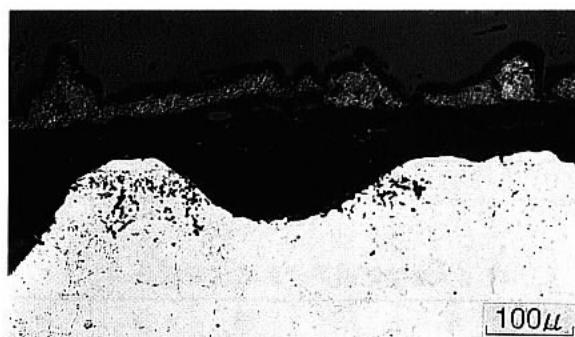


圖 6 6Cr合金於900°C氯氫氣氛高溫腐蝕24小時之截面金相。

小時高溫腐蝕試片相似之孔洞結構，但孔洞較深入合金。316於本氣氛之高溫腐蝕產物除了900°C長時間存有微量 $\text{NiCl}_2$ 外，其餘均為鐵鉻之氧化物以及鐵之氯化物 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 所構成，類似於304。

SCH11於600°C之高溫腐蝕亦類似於304，唯900°C長時間後，如圖5，24小時後外側佈滿裂縫之層狀為墨綠色之 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 及少量之黃白色 $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ 所構成，位於此氧化層內側，原先為合金基材之區域，被腐蝕的只剩顆粒狀的碎屑。

三式鐵錳鋁合金於600°C之生成物皆以 $\text{MnCl}_2$ 的水解物為主，及少量的鐵、錳系氧化物 $(\text{Mn}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ ，以及尖晶石化合物 $\text{MnAl}_2\text{O}_4$ ，基材則有肥粒相形成。900°C表面產物，如圖6所示，以 $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{O}_4$ 及 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 為主要產物，並有少量的 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ，隨鉻含量之增加有愈多量的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

### (4) 1%Cl<sub>2</sub>-20%O<sub>2</sub>-Ar氯氧氫混合氣氛

三式鐵鉻鎳不鏽鋼於本氣氛600°C基本上為氧化反應，生成物為 $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 及少量 $\text{NiO}$ 、 $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 所組成。於900°C則因高溫腐蝕氣氛與合金表面反應後，生成具孔洞之結構，並於孔洞結構之上留下層狀氧化物。其截面金相形態如圖7所示，為亮銀灰色之多孔質 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 肥厚外層以及灰綠色之多孔質 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 內層與少

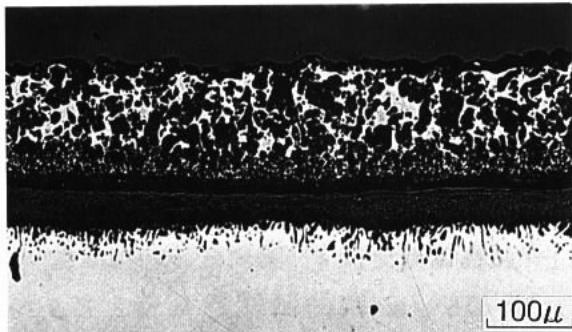


圖 7 316於900°C 氯氣氣氛高溫腐蝕8小時之截面金相。

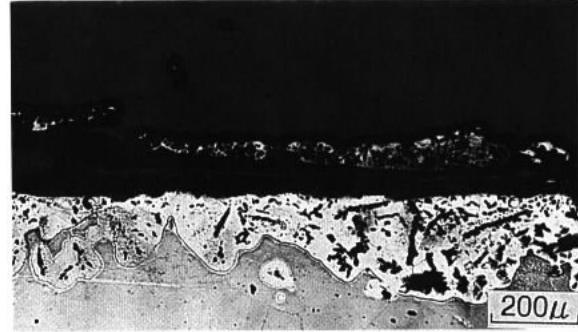


圖 8 0Cr於900°C 氯氣氣氛高溫腐蝕24小時之截面金相。

量 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{FeCrO}_4$ 所構成，此外在高溫腐蝕產物與合金基底交界處之孔洞結構，有微量之 $\text{NiO}$ 。SCH11則因高鉻含量而有顯著的 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 。氯化物則於X光解析範圍內均未能明確發現。

三式鐵錳鋁合金於600°C仍以氧化為主。圖8為0Cr合金900°C8小時的截面金相，外部生成物為已脫離之多孔質鬆散的氧化皮膜。基材部分有明顯的內部侵蝕，大量的板片狀高溫腐蝕生成物，在合金內部不規則的散佈，並向基材內部延伸。且在其四周包圍一層明顯的二次肥粒層。隨鉻含量之增加，有愈多量的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 形成，於6Cr合金表面的氧化物層極薄，基材近皮膜側僅有少量的內部侵蝕。

#### 四、結論與討論

1. 鐵錳鎳系合金在PE塑膠品熱分解氣氛之高溫腐蝕，呈現高碳位的氧化行為，無法順利生成 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ，而在晶界附近處生成 $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ，而失去了保護、防蝕的能力；鐵錳鋁系合金則呈現單純的氧化行為。
2. 鐵錳鎳系及鐵錳鋁系合金在PVC塑膠品熱分解氣氛之高溫腐蝕，由於PVC塑膠品熱分解所釋出氯，造成合金呈現含氯氣氛之高溫腐蝕行為。
3. 比較鐵錳鎳系及鐵錳鋁系合金類合金，於單

純氧化與PE、PVC等塑膠品熱分解氣氛之高溫腐蝕，鐵錳鋁系合金呈現較穩定的抗蝕能力；而鐵錳鎳系合金之抗蝕能力，則因塑膠品熱分解之碳侵蝕作用而嚴重衰退。

4. 鐵錳鎳系之304、316、SCH11三式合金，於1% $\text{Cl}_2\text{-Ar}$ 氯氬混合氣氛，900°C之高溫腐蝕，因氯化反應生成 $\text{FeCl}_{2(\text{l})}$ 及 $\text{CrCl}_{2(\text{s})}$ 之強烈侵蝕及揮發，導致鐵錳鎳系三式合金之激烈腐蝕。
5. 鐵錳鎳系之304、316、SCH11三式合金，於1% $\text{Cl}_2\text{-}20\%\text{O}_2\text{-Ar}$ 氯氧混合氣氛，900°C之高溫腐蝕，氯化反應生成低熔點高蒸汽壓之氯化鐵及氯化鉻，同時侵蝕合金基底並揮發，當氯化物蒸氣朝外擴散至高氧分壓處將二次氧化為氧化物，形成外層以氧化鐵為主，內層以氧化鉻為主之外部多孔質雙層氧化皮膜，以及內部侵蝕之孔洞結構。
6. 鐵錳鎳系之304、316、SCH11三式合金，於1% $\text{Cl}_2\text{-Ar}$ 氯氬混合氣氛及1% $\text{Cl}_2\text{-}20\%\text{O}_2\text{-Ar}$ 氯氧混合氣氛，600°C之高溫腐蝕，呈現類似單純氧化之行為；900°C時之高溫腐蝕，因氯化反應生成液相氯化鐵之侵蝕、揮發交互作用，形成深入合金內部之孔洞，並加速高溫腐蝕之進行。
7. 鐵錳鎳系之304、316、SCH11三式合金，於

1%Cl<sub>2</sub>-20%O<sub>2</sub>-Ar氯氧混合氣氛，900°C時之高溫腐蝕，因氯化反應生成物之揮發及再氧化作用，於合金表面生成肥厚之雙層氧化物皮膜，使得高溫腐蝕之程度較1%Cl<sub>2</sub>-Ar氯氫混合氣氛時為輕。

8. 鐵鉻鎳系之304、316、SCH11三式合金，於1%Cl<sub>2</sub>-Ar氯氫混合氣氛，900°C之高溫腐蝕，因氯化反應生成氯化鉻的強烈揮發，導致鉻含量居三者之冠的SCH11高鉻鑄鋼，遭受較304及316更為嚴重之高溫腐蝕；304及316因成份相近高溫腐蝕程度相似。
9. 鐵鉻鎳系之304、316、SCH11三式合金，於1%Cl<sub>2</sub>-20%O<sub>2</sub>-Ar氯氧混合氣氛，900°C之高溫腐蝕，高鉻含量的SCH11其外部氧化皮膜中的氧化鉻內層較304、316為厚，因而具有較佳之保護性，使得高溫腐蝕之程度較304、316為輕；成份近似之304、316，高溫腐蝕程度相近。
10. 鐵錳鋁系合金在含氯高溫氧化氣氛中，因氯化物在氧化皮膜下生成破壞其保護性而加速腐蝕。

11. 鐵錳鋁系合金在1%Cl<sub>2</sub>-Ar氯氫氣氛900°C的高溫腐蝕，由於高揮發性的液相氯化物生成，而產生類似熱腐蝕的加速腐蝕現象。
12. 鐵錳鋁系合金在900°C1%Cl<sub>2</sub>-20%O<sub>2</sub>-Ar氯氧混合氣氛下，較1%Cl<sub>2</sub>-Ar氯氫氣氛更易形成保護性氧化皮膜，而呈現較佳的抗蝕性。
13. 添加6%wt鉻的鐵錳鉻系合金於900°C 1%Cl<sub>2</sub>-20%O<sub>2</sub>-Ar氣氛下，表面生成具保護性的緻密 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層，對於抑制氯氣的貫穿有顯著的效果。

### 參考資料

1. 中興工程顧問公司，“內湖垃圾焚化爐性能及經濟效益評估報告”，台北市政府環境清潔處，民國71年3月。
2. D.A. Vaughan, H.H. Krause and W.K. Boyd, Material performance, May (1975)16.
3. S.Y. Lee and M.J. McNallan, Corrosion, pp.868-874 (1991).
4. N.S. Jacobson, Oxid. Metals, Vol.26, Nos.3/4, pp. 157-169 (1986).
5. S.Y. Lee and M.J. McNallan, J. Electrochem. Soc. Vol.137, No.2, pp.472-480 (1990).