

低合金鋼矽含量對其在重油燃燒廢氣中之高溫腐蝕的影響

張耀南* 論著

Effect of Silicon Content in a Low Alloy Steel on its High Temperature Corrosion Resistance in Flue Gas of Heavy Oil

Yao-Nan Chang

摘 要

本研究是在實驗室建立重油燃燒廢氣在250-500°C之模擬氣氛，以比較不同矽含量之低合金鋼的腐蝕量，並在現場做試驗。結果顯示含0.46 wt%Si的鋼材比含0.21 wt%Si者具較佳之抗蝕性。500°C下，腐蝕生成物之X光繞射分析和EPMA分析顯示抗蝕機構是Si比Fe優先氧化，產生含Si氧化鐵於銹皮和底材界面，阻止鐵離子或氧離子擴散，而前者鋼材之含Si氧化鐵比後者更厚，增加離子受阻礙之路徑，腐蝕速率因而降低。

Abstract

This work is to develop a simulated flue gas of combustion heavy oil in laboratory, and to investigate the effect of silicon content in a low alloy steel on the corrosion at 250 – 500°C. Field test was also done. The result indicates that the steel with 0.46 wt% Si possesses better corrosion resistance than that with 0.21 wt% Si. X-ray diffraction and EPMA studies reveal that the corrosion resistant mechanism is due to the preferential oxidation of Si over Fe. Iron oxide rich in Si is produced at the scale/base metal interface and retards further diffusion of iron ions or oxygen ions. Furthermore, the Si rich-iron oxide of the former steel is thicker than that of the latter steel and may promote the path of the retardation of ions. The corrosion rate is thus reduced.

一、前 言

目前一段工廠所使用的重油含有相當量的硫，其燃燒廢氣易於100-160°C之低溫部位設備（如引風機檔板（Inlet Damper），空氣預熱器（Air Preheater），煙囪（Chimney））結露造成硫酸露點腐蝕（Sulfur Dew-Point Cor-

rosion）。在各種防蝕方法中以耐蝕鋼材的選用較能合乎經濟效益的原則，早年日本就已開發出多種抗硫酸露點腐蝕鋼⁽¹⁾，中鋼公司亦已開發出S-TEN 2級抗硫酸露點腐蝕鋼^(2,4)。

然而，重油燃燒廢氣亦容易在200°C以上之高溫部位設備（如節熱器（Economizer），過熱器（Superheater））發生氧化/硫化（Oxidation/Sulfidation），為了防止鋼材在高溫部

* 中鋼公司鋼鋁研究發展處

位產生不良影響，吾人亦須開發抗高溫氧化／硫化鋼。在傳統之高溫氧化研究上，低合金鋼添加矽有抗高溫氧化的作用^(5,6)，而且由於矽合金的添加成本較低，在煉鋼過程中常以矽來脫氧，以致鋼鐵產品中含有或多或少的矽合金。本文是試驗不同矽含量的低合金鋼在此環境中對抗高溫氧化／硫化性能是否亦造成影響，以作為開發抗此類腐蝕鋼材的基礎。

二、研究方法與步驟

1. 實驗室模擬燃燒廢氣之建立

較常見的重油是#6重油，低硫重油燃燒廢氣依現場提供如表1所示，高硫重油因受環保意識的限制目前現場已不使用，故其燃燒廢氣組成祇能以計算獲得，典型的高硫重油化學成份如表2所示⁽⁷⁾，假設燃燒之過剩氧氣為3 vol%，在500°C以下，吾人可假設燃料中的氮全不氧化，碳全氧化成二氧化碳，氫全氧化成水蒸氣，硫全氧化成二氧化硫，以基本冶金熱力學可算出表2中各成份燃燒後之氣體組成如表3所示，假設空氣中O₂佔21 vol%，N₂佔79 vol%，則吾人可建立實驗室模擬氣氛，如圖1所示，該圖中低硫重油和高硫重油的模擬燃燒廢氣之各氣體流量如

表 1 典型的低硫重油燃燒廢氣組成

Gaseous Component	CO ₂	O ₂	SO ₂	H ₂ O	N ₂
vol%	12	1.4	0.1	12	balance

表 2 典型的高硫重油之化學成份⁽⁷⁾

Element	C	H	O	N	S
wt%	84.80	10.75	0.17	0.35	3.93

表 3 典型的低硫重油燃燒廢氣組成

Gaseous Component	CO ₂	O ₂	SO ₂	H ₂ O	N ₂
vol%	12.18	3.00	0.21	9.27	balance

表4所示，至於NaOH溶液則是用來防止排氣中二氧化硫所造成的環境污染。

2. 試驗鋼材

7mm厚的熱軋鋼板A和B在中鋼公司鋼鋁研究發展處熔煉並以相同製程軋延，其完軋鋼板的化學成份如表5所示，而此A和B鋼板除Si外其他各合金元素含量都相差甚微，金相觀察顯示各鋼材的微組織結構（Microstructure）均含肥粒鐵（Ferrite）和波來鐵（Pearlite），且晶粒大小均約為9μm，波來鐵含量均約為15%，故本文中此二鋼材腐蝕量的不同可視為完全是受到化學成份的影響。

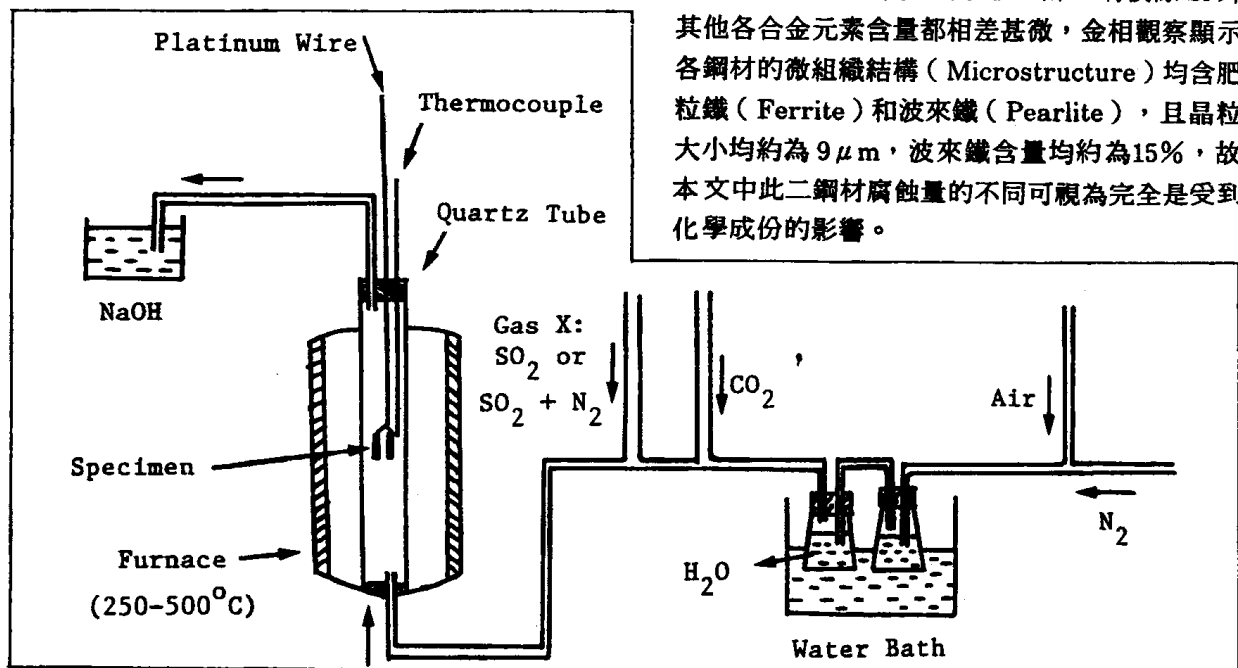


圖 1 本計劃所建立的重油燃燒廢氣之實驗室模擬氣氛

低合金鋼矽含量對其在重油燃燒廢氣中之高溫腐蝕的影響

表 4 圖 1 中各氣體之流量

Flowing Gas Species	CO ₂	H ₂ O	N ₂	Air	Gas X
Low Sulfur Heavy Oil	60 cc/min	60 cc/min	220 cc/min	35 cc/min	Mixture (0.4 vol% SO ₂ + N ₂ balance) 125 cc/min
High Sulfur Heavy Oil	86 cc/min	66 cc/min	453 cc/min	101 cc/min	SO ₂ 1.5 cc/min

* : Obtained by maintaining the water bath at an appropriate temperature
(59.4°C for low sulfur oil and 47.3°C for high sulfur oil) .

表 5 本計劃試驗鋼材的化學成份

Steel	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ti
A	0.10	0.21	0.64	0.015	0.013	0.27	0.73	0.04
B	0.11	0.46	0.67	0.015	0.008	0.26	0.74	0.05

Fe : balance

Unit : wt%

3. 腐蝕試驗

3.1 實驗室試驗

將試片切成 25mm × 20mm × 厚度之大小懸掛於圖 1 之爐內，溫度是 250-500°C，試驗時間是 4 天和 8 天，腐蝕量是以單位面積的重量損失表示（以鹽酸加抑制劑酸洗腐蝕生成物至恰好洗淨為止，稱重，並與原重量比較）。

3.2 現場試驗

將試片切成 10cm × 10cm × 厚度之大小懸掛於台電協和火力發電廠重油燃燒廢氣中（成份見亦表 1），試片共分兩組，一組置於節熱器（300-400°C）內，另一組置於過熱器（500-550°C）內，試驗時間都是 571 天，腐蝕量也是以單位面積的重量損失表示。

4. 腐蝕生成物分析

將實驗室模擬低硫重油燃燒廢氣在 500°C 試驗 4 天後的試片改通以氮氣（流量 500cc/min）爐冷至室溫，其剖面機械拋光（Mechanical Polishing）至 #1000 SiC 砂紙後再磨至 0.05 μm 氧化鋁粉末，以 3% 硝太蝕劑（Nital）浸蝕（Etching）1-2 分鐘，然後以電子微探分析儀（EPMA）分析銹皮的元素分佈。另外，在現場過熱器試驗過的試片和在實驗室模擬低硫重油

燃燒廢氣 500°C × 20 天之腐蝕生成物亦以 X 光（Co 靶 Kα，λ = 1.7889 Å）做繞射，用戴薛氏技術（Debye-Scherrer Technique）將圖樣攝下分析（曝光 6 小時）。

三、結果與討論

實驗室模擬高硫重油燃燒廢氣腐蝕試驗結果如圖 2-4 所示，低硫重油者如圖 5 所示，現場腐蝕試驗結果如圖 6 所示，各圖均顯示含 0.46 wt% Si 的鋼材 B 之腐蝕量比含 0.21 wt% Si 的鋼

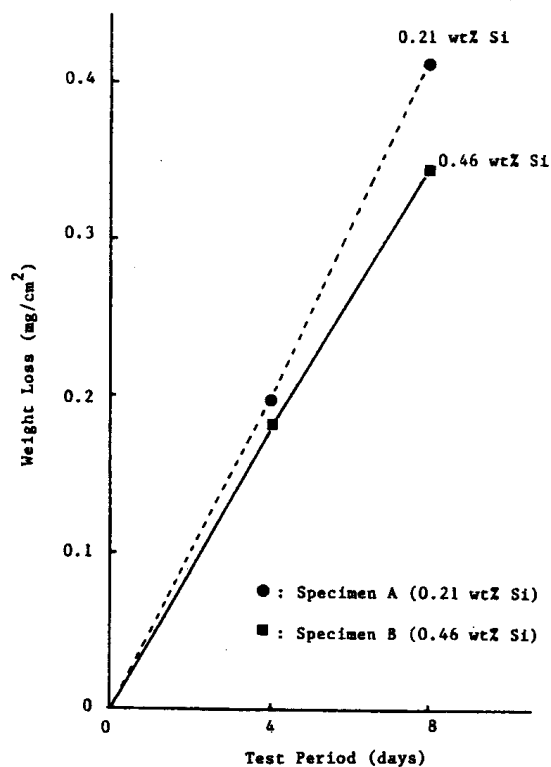


圖 2 實驗室模擬高硫重油燃燒廢氣在 250°C 之腐蝕試驗的結果。

材 A 更低。金相觀察顯示實驗室腐蝕試驗後之鋼材的微組織結構不改變，現場節熱器部位試驗後的微組織亦不改變，唯現場過熱器（500-550℃）試驗571天後兩種鋼材都已產生脫碳（Decarburization）而不見波來鐵，脫碳祇有在氧化速率比脫碳速率慢的情形才會發生⁽⁵⁾，所以吾

人可瞭解在500℃初期的腐蝕（8天以內）是氧化速率比脫碳速率快（甚至或者根本無脫碳現象發生），以致已經脫碳了的部份馬上又氧化，但是經長時間腐蝕後，脫碳速率已經超過了氧化速率。不過由於本文中 A 和 B 鋼材祇有矽合金含量不同，所以筆者認為此種脫碳現象對此二鋼材腐蝕量的比較無影響。

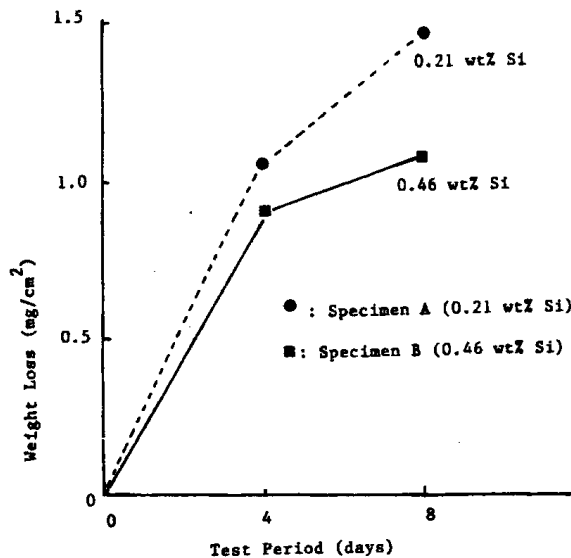


圖 3 實驗室模擬高硫重油燃燒廢氣在350℃之腐蝕試驗的結果。

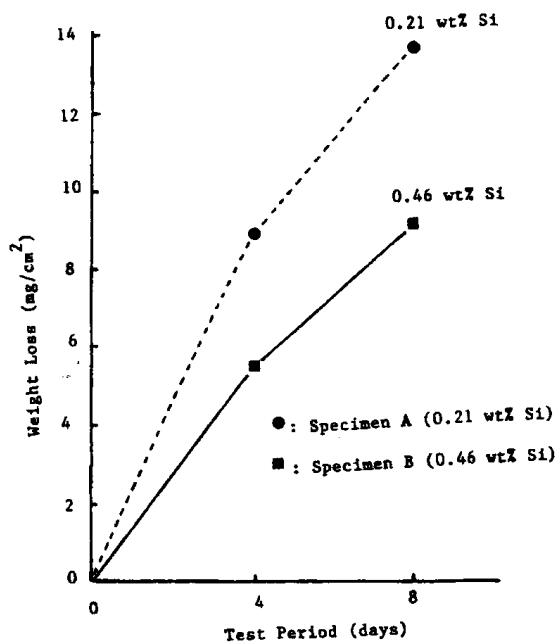


圖 4 實驗室模擬高硫重油燃燒廢氣在500℃之腐蝕試驗的結果。

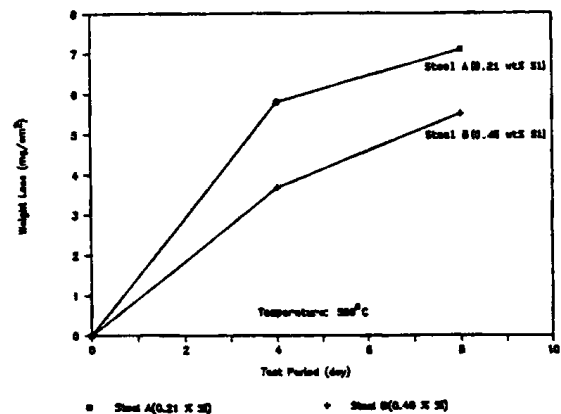


圖 5 實驗室模擬低硫重油燃燒廢氣在500℃之腐蝕試驗的結果。

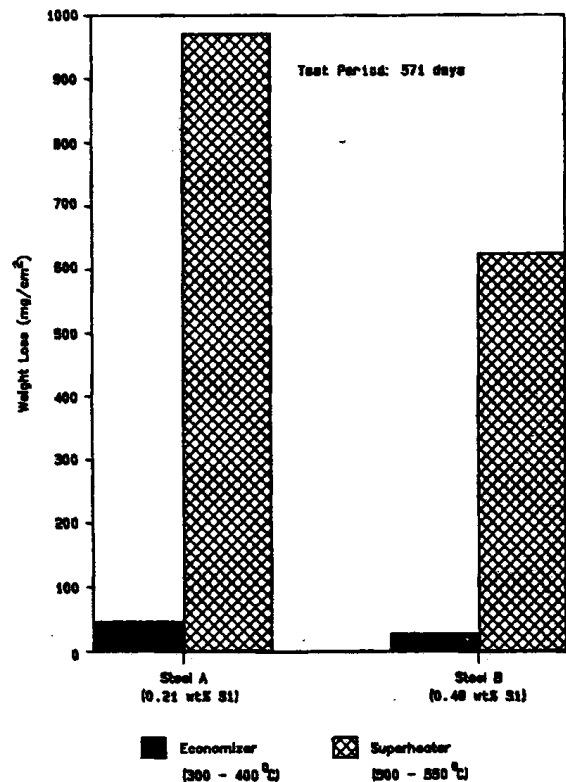
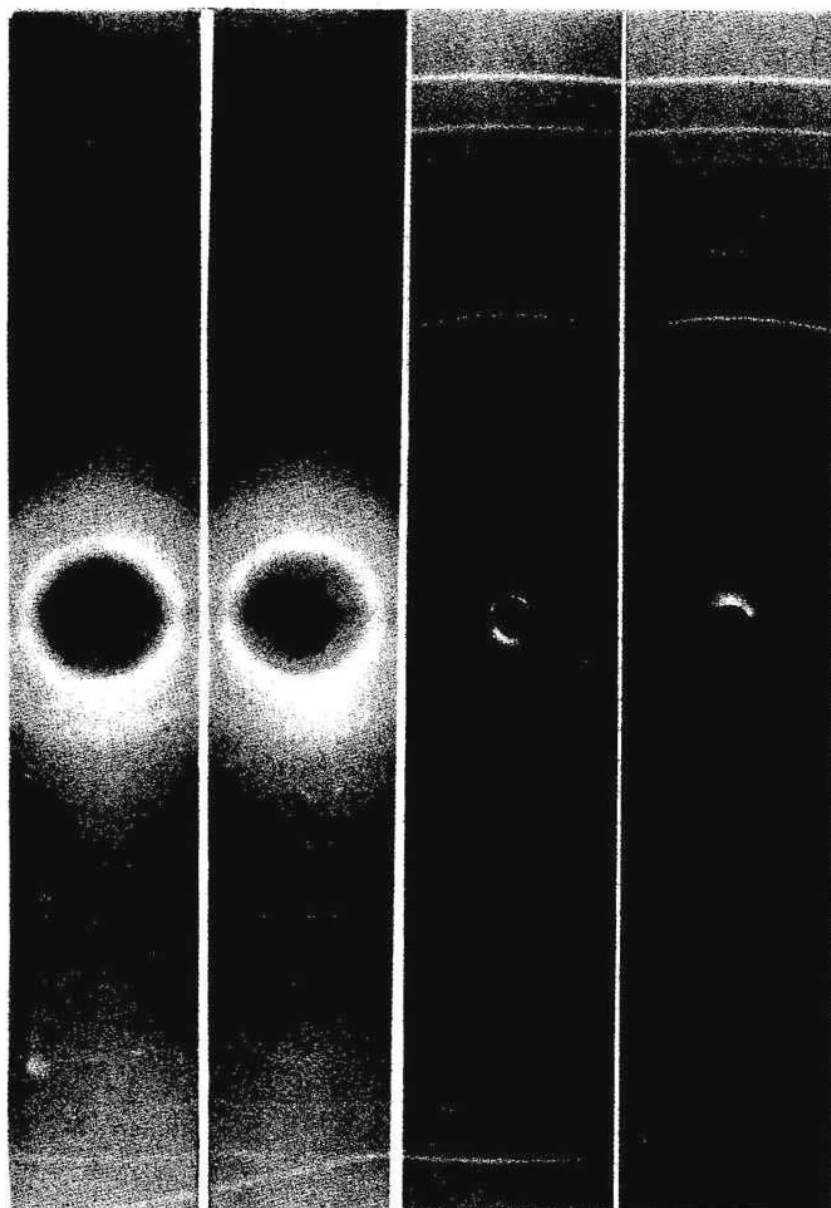


圖 6 現場腐蝕試驗結果

X光繞射結果如照片1和照片2所示，照片1顯示現場500-550°C腐蝕試驗後兩種鋼材A和B的主要腐蝕生成物都是 γ -Fe₂O₃，照片2顯示實驗室模擬低硫重油燃燒廢氣500°C腐蝕試驗後兩種鋼材的主要腐蝕生成物亦都是 γ -Fe₂O₃，沒

有FeSO₄、Fe₂(SO₄)₃、FeS或其他硫化物（現場和實驗室腐蝕生成物可能亦都含有微量之Fe₃O₄）。但不論是現場或實驗室腐蝕生成物，X光繞射都無法分辨兩種鋼材的不同，其原因可能是其他生成物含量比 γ -Fe₂O₃甚低的緣故。

γ -Fe₂O₃/40 —
Fe₃O₄/30 — γ -Fe₂O₃/20 —
 γ -Fe₂O₃/9 —
Fe₃O₄/20 — γ -Fe₂O₃/15 —
Fe₃O₄/100 — γ -Fe₂O₃/100 —
Fe₃O₄/30 — γ -Fe₂O₃/30 —



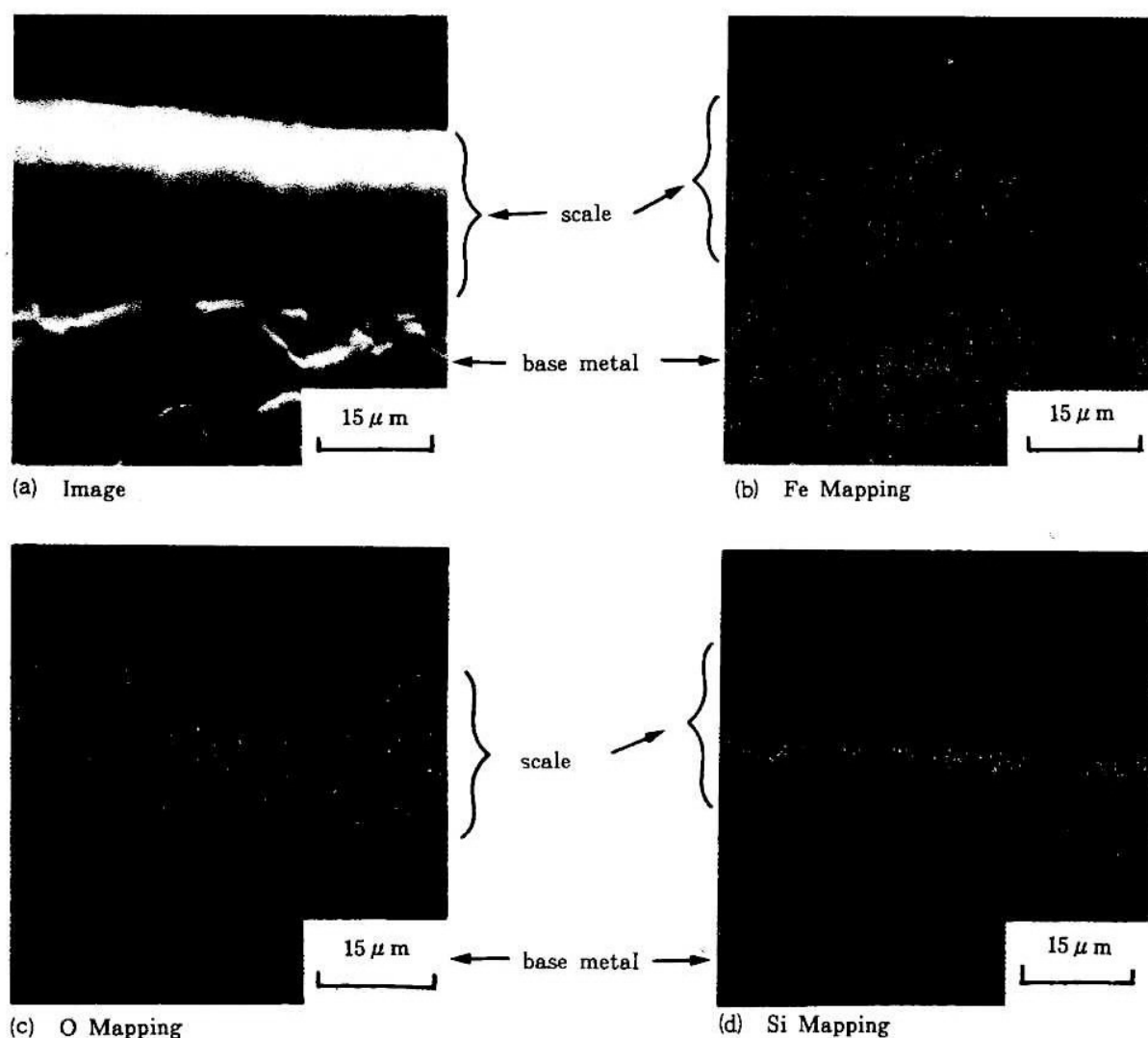
(a) 鋼材 A (含0.21 wt%Si) (b) 鋼材 B (含0.46 wt%Si) (a) 鋼材 A (含0.21 wt%Si) (b) 鋼材 B (含0.46 wt%Si)

照片 1 現場過熱器 (500-550°C) 試驗571天後之腐蝕生成物以 X 光做繞射之戴薛氏 (Debye-Scherrer) 圖樣 (電流22 mA，電壓35 kV)

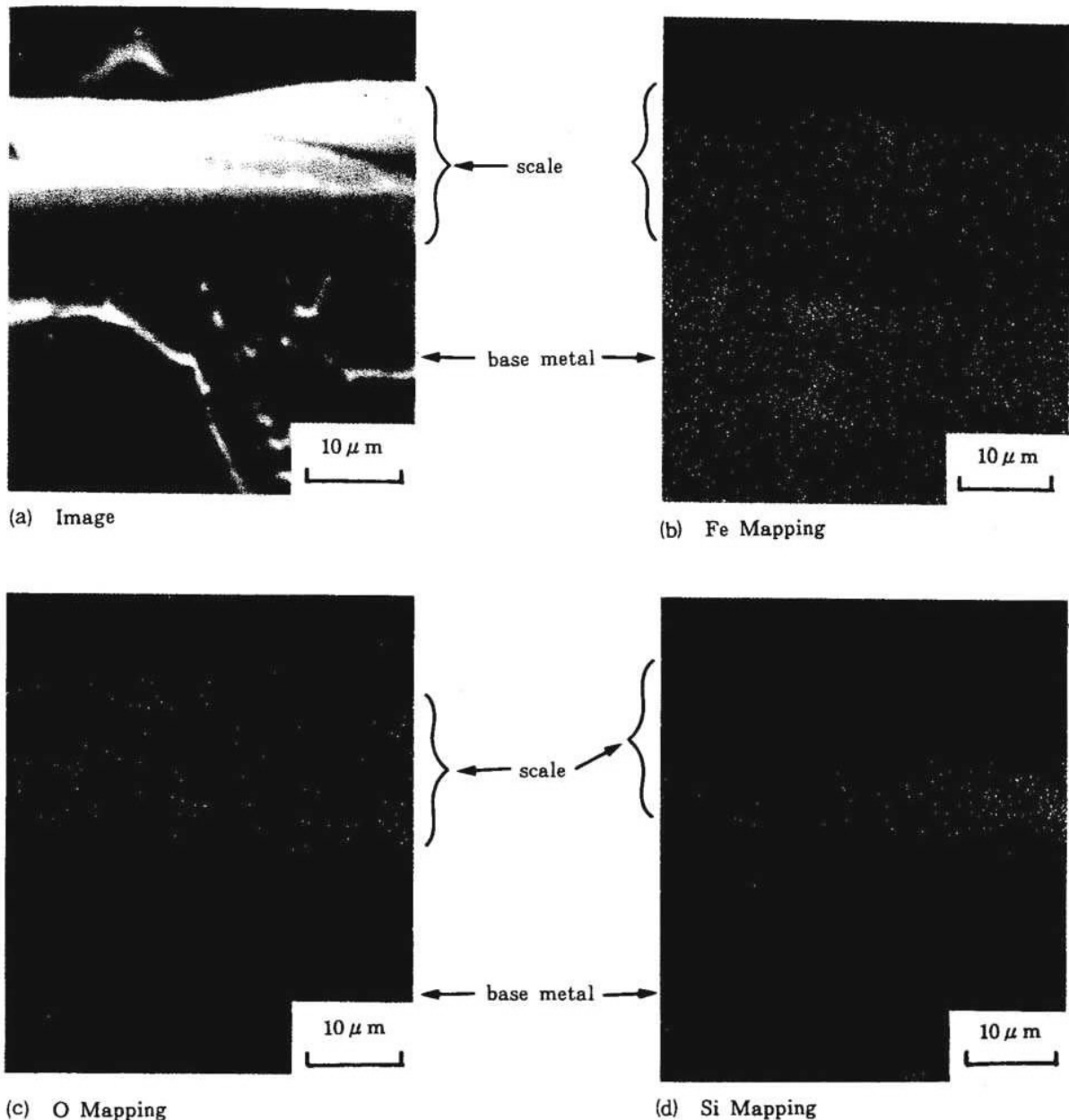
照片 2 實驗室模擬低硫重油燃燒廢氣 500°C試驗20天後之腐蝕生成物以 X 光做繞射之戴薛氏 (Debye-Scherrer) 圖樣 (電流25 mA，電壓30 kV)

EPMA 分析結果如照片3和照片4所示。照片3顯示含0.21 wt%Si的鋼材A經500°C×4天腐蝕後銹皮總厚度約22 μm ，所含之元素除Fe和O外，在銹皮和底材界面尚有一層約5 μm 厚的含Si氧化鐵，沒有S，Ti，Cr或其他元素。照片4顯示含0.46 wt%Si的鋼材B經相同試驗後的銹皮元素分佈和鋼材A者相同，唯銹皮總厚度僅約17 μm ，且內層的含Si氧化鐵厚度高達8 μm 。而且由本項結果可知不論鋼材A或B其外層銹皮的主要成份是氧化鐵，從上述之X光繞射結果可推測是 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ （可能亦含微量之 Fe_3O_4 ）。

SO_2 對鋼材產生硫化的機構很多人看法不一，但一般人都相信是 SO_2 分解成 S_2 和 O_2 ，再由 S_2 對鋼材進行腐蝕⁽⁸⁾，然而本文中EPMA分析及X光繞射結果均顯示祇有氧化發生而沒有硫化。在低合金鋼高溫氧化過程中，鋼中的矽會比鐵優先氧化聚集在銹皮和底材界面，以阻止鐵離子或氧離子之擴散而降低氧化速率^(6,8)，因此本文EPMA分析結果顯示在500°C兩種鋼材都有含Si氧化鐵，而含0.46 wt%Si之鋼材B的含矽氧化鐵比含0.21 wt% Si之鋼材A者更厚，增加離子擴散受阻礙的路徑，使腐蝕速率降低。



照片3 實驗室模擬低硫重油燃燒廢氣500°C試驗4天後鋼材A（含0.21 wt%Si）之銹皮的EPMA分析結果。



照片 4 實驗室模擬低硫重油燃燒廢氣500°C試驗4天後鋼材B(含0.46 wt%Si)之銹皮的EPMA分析結果

四、結 論

不論現場試驗或實驗室模擬試驗，含0.46 wt%Si之鋼材在重油燃燒廢氣250-500°C中都比含0.21 wt%Si之鋼材具較佳之抗蝕性，500°C腐蝕生成物之X光繞射分析和EPMA分析顯示抗蝕機構是Si比Fe優先氧化，產生含Si氧化鐵

於銹皮和底材界面以阻止離子擴散，而前者鋼材之含Si氧化鐵比後者更厚，增加鐵離子或氧離子受阻礙之路徑，腐蝕速率因而降低。

五、致 謝

筆者感謝台電協和電廠協助本計劃之現場試驗。

參考資料

- (1)長野博夫：防蝕技術，26（1977）731.
- (2)張耀南，洪偉仁：防蝕工程，2，3（1989）1.
- (3)Y.N.Chang nad W.R.Horng：CSC Technical Report，3（1989）51.
- (4)Y.N.Chang and W.R. Horng：SEAISI Quarterly，19-2，Apr.（1990）35.
- (5)張耀南，魏豐義：中國材料科學—技術資料，15，4（1983）45.
- (6)Y.N.Chang and F.I.Wei：J. Materials Sci.，24（1989）14.
- (7)魏豐義：中國材料科學—技術資料，15，3（1983）27.
- (8)N.Birks：Inter. Symp. Metall. Chem. Ferrous Metall.，Sheffield，July（1971）402.