

A297HF 耐熱鋼 在氯離子環境下之腐蝕破裂行為研究

翁榮洲·鍾時後·施漢章·林吉義* 著

The Corrosion Cracking Behavior of A297HF Heat-Resistant Steel in Chloride Environment

*J. C. Oung, S. J. Chung, H. C. Shih and J. Y. Lin**

摘 要

本研究針對二種不同肥粒鐵含量之 A297HF 材料，於高氯鹽環境下，以電化學及慢應變速率腐蝕實驗，了解其破裂行為。結果發現在90°C以下之高氯鹽環境下，A297HF 有良好的抗應力腐蝕特性，但溫度升高將會使材料之抗孔蝕性降低。若在陽極極化的環境下，由於肥粒鐵與沃斯田鐵偶合造成肥粒鐵優先溶解，使得材料截面積縮小而造成應力破壞。在陰極極化的環境（-900mV vs. SCE）下，由於氫的產生，造成肥粒鐵的脆化，材料沿肥粒鐵相破斷。此時若材料內肥粒鐵相過多且形成網狀分佈，將加速材料之破壞，因此在此環境下使用之材料，其肥粒鐵相含量不宜過高。

ABSTRACT

The corrosion behaviors of two A397HF steels with different ferrite content have been studied by using electrochemical techniques and slow strain rate tests.

The results show that both A297HF have good stress corrosion cracking resistance in 19000 ppm chloride solution at temperature below 90°C. At anodic potential, the ferrite was corroded by galvanic cell with austenite. This result in stress assistant cracking of the specimen in slow strain rate test. At potential below -900 mv (vs. S.C.E), fracture surface examination reveals that hydrogen embrittlement occurs in ferrite phase. Time to failure of A297HF decreases with increasing ferrite content.

國立清華大學材料工程學系

Department of Materials Science and Engineering, National Tsing Hua University

*中國石油公司煉製研究所

Refining & Manufacturing Research Center, Chinese Petroleum Corp.

一、前言

石化工業之製程中如加氫脫硫，氫裂解及重組工場中之使用構件，包括爐管、各式閥類、輸送管線等，往往處於高溫運轉狀態，再加上強型的腐蝕環境，因此必須大量使用鐵—鉻、或鐵—鎳—鉻等耐熱鋼種，來抵抗高溫及各種腐蝕因子的侵蝕，然而這些設備在使用後，常發生腐蝕破裂的現象，不但造成經濟損失並可能影響操作安全，因此有必要加以重視並深入探討，以求解決對策。根據1960年代美國石油學會（API）的調查報告⁽¹⁾顯示不銹鋼的破壞經常發生在加氫脫硫工廠及觸媒重組工廠中，其型態為氫離子所引起的穿晶破壞及正常停機下發生之沿晶破裂。發生破壞的材料有304、316或321不銹鋼，破損時間由1至8年不等。同樣地在日本也有類似的調查⁽²⁻⁷⁾，發現304、316等反應器的內襯，熱交換管及各種管路、閥均有穿晶或沿晶之破裂，其破裂甚至在使2個月後即發生，影響石化工業操作之安全。

本研究旨在探討石化業中常用之A297HF材料在氫鹽環境下之腐蝕破行為。

二、實驗方法

(一)材料及試片製作

本實驗使用的材料為ASTM A297HF，其規格如表1所示，由於A297HF為鑄造材，因此材料內部會有肥粒鐵相存在，肥粒鐵含量多寡與材料的化學成份及熱處理過程有關，其量測通常是利用肥粒鐵帶有磁性以測量材料之磁性大小來定量，本實驗是以Fisher公司之Feritscope來測試，有二種不同的肥粒鐵含量材料，分別為26%及6.5%。

進行電化學實驗時使用片狀試片，以冷鑲法使之暴露出固定之表面積，實驗前以砂紙磨至#600，並以丙酮洗淨後，再進行實驗。慢應變速率腐蝕試片為圓柱形試棒是根據ASTM G49-76製作直徑為3.17mm，標距為12.7mm。

(二)實驗溶液

氯化鈉鹽溶液是以蒸餾水加入試藥級氯化鈉，配製成19000ppm之氯化鈉溶液，在實驗過程中不通入任何的氣體也不攪拌溶液，若需加溫則以加熱帶或恆溫水浴來控制溶液之溫度。

(三)電化學實驗

極化掃描EG&G 273配合動態電位掃描軟體進行，電位掃描速度為1mV/s，參考電極為飽和之甘汞電極（SCE），輔助電極為白金電極。

(四)慢應變速率腐蝕實驗

以慢應變速率拉伸法（SSRT），測試

表1 ASTM A297HF 規格
Table 1. Specification of ASTM A297HF (wt%)

碳	錳 (max.)	矽 (max.)	磷 (max.)	硫 (max.)	鉻	鎳
0.20~0.10	2.00	2.0	0.04	0.04	18.0~23	8.0~12.0
銅 (max.)	拉伸強度 (min.)		降伏程度 (min.)		拉伸率(50mm) (min.)	
0.50	70Ksi(485Mpa)		35Ksi(240Mpa)		25%	

材料在一定腐蝕環境中之劣化傾向，並經由斷裂試片之金相剖析可以了解材料之破裂機構，本實驗使用之慢應變拉伸裝置為英國 Newcastle 之 Parkins 等人所設計，並已廣泛使用在許多研究中⁽⁸⁾。本試驗機應變速率設定為 $2 \times 10^{-6} \text{S}^{-1}$ 。實驗過程中，記錄其負荷及伸長率。試片拉斷時記錄破斷時間。拉斷後之試片量測其斷面縮收率及延伸率，並以掃描式電子顯微鏡觀察破斷面。另外以金相觀察試片之橫截面，金相觀察前以 Vilella solution (5ml HCl+1g picric+100ml $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) 浸蝕試片表面。

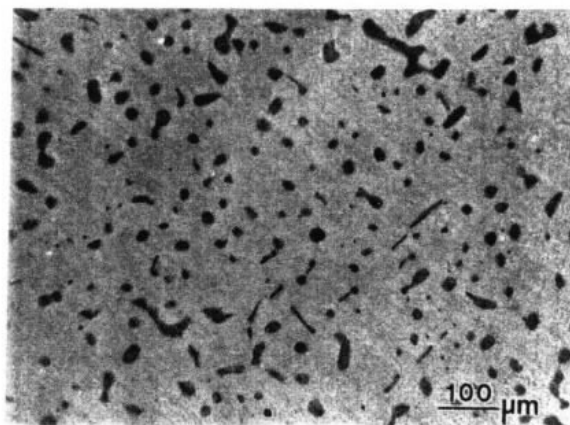
三、實驗結果與討論

(一) 金相組織觀察

實驗中使用之二種材料其金相組織分別如照片一及照片二所示，肥粒鐵含量較低時肥粒鐵成不連續之島狀分佈，如照片一之顏色較深部份所示，當肥粒鐵含量較高時肥粒鐵會連成網狀，如照片二所示，其中顏色較淺者為肥粒鐵相。雖然二種材料都符合 ASTM A297HF 之規格，但其肥粒鐵含量卻差異相當大，一般不銹鋼之肥粒鐵含量由 Schaeffler diagram⁽³⁾ 中之鉻當量。

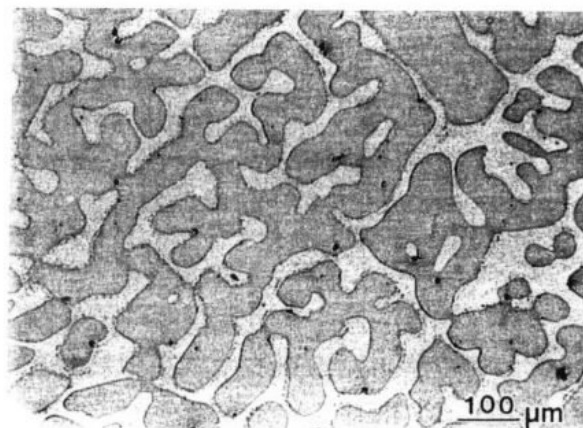
(Chromium Equivalent = %Cr + %Mo + 1.5%Si + 0.5%Cb) 及 鎳當量 (Nickel Equivalent = %Ni + 30%C 目前引用資料並不考慮 N 之 factor + 0.5%Mn) 來決定肥粒鐵含量，而其鉻當量及鎳當量受到微成份之影響頗大，因此雖然材料之成份均符合 ASTM A397HF 之規格，但有可能其肥粒鐵含量有很大之差異。從使用之觀點而言肥粒鐵含量之多少，不但影響材料機械性質，亦對化學性質影響頗多，因此在購買材料時必須要求所需之材料肥粒鐵含量。

(二) 電化學實驗



照片一 肥粒鐵含量約6.5%之 A297材料金相組織

Photo. 1 Microstructure of A297HF material with 6.5% ferrite content.



照片二 肥粒鐵含量約26%之 A297材料金相組織

Photo. 2 Microstructure of A297HF material with 26% ferrite content.

圖 1 為二種不同肥粒鐵含量材料在 19000ppm Cl^- ，室溫下之極化曲線。由陽極極化曲線得知二者均有鈍態行為，而沃斯田鐵含量較多，其鈍態行為顯然稍好於肥粒鐵含量多者。在陰極極化行為，二者極為相似，在 -300mV (vs.SCE) 至 -800mV (vs. SCE) 外加電位下，主要的陰極反應為氧的還原。在 -900mV (vs.SCE) 電位以下，陰

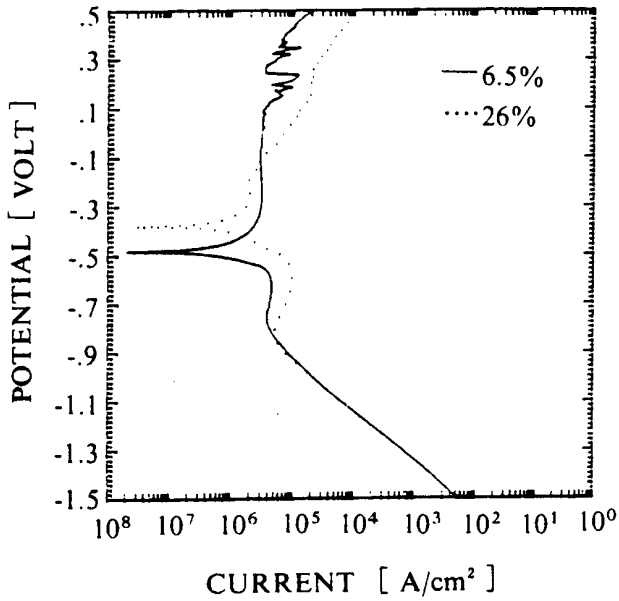


圖 1 6.5% Ferrite 及 26% Ferrite 之 A297 HF 材料在 19000ppmCl⁻ 室溫下之極化曲線

Fig. 1 Polarization curves of two different ferrite content A297HF materials in 19000ppm Cl⁻ solution at room temperature.

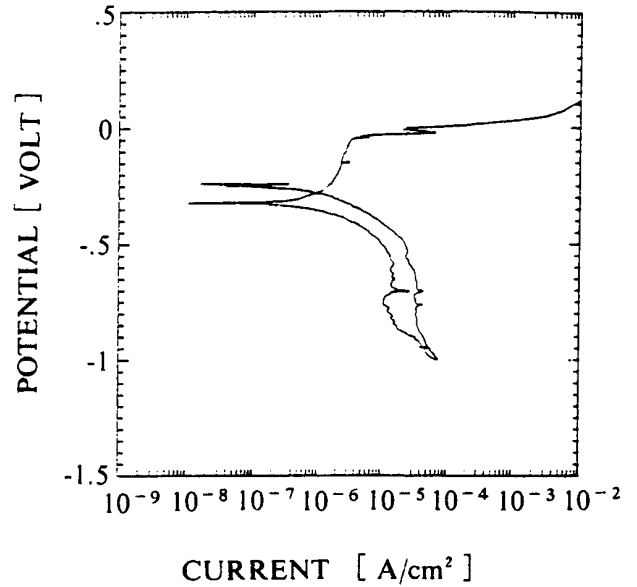


圖 2 26% 肥粒鐵含量之 A297HF 材料在 19000ppm Cl⁻ 90°C 環境下之極化曲線

Fig. 2 A polarization Curve of A297HF material with 26% ferrite content in 19000ppm Cl⁻ solution at 90°C.

極反應則為氫的產生，且此反應與肥粒鐵之含量多寡無關，顯示氫的生成在肥粒鐵表面與沃斯田鐵表面並無區別（雖然氫原子在肥粒鐵及沃斯田鐵內部之擴散及溶解度差異很大）。

圖 2 為 26% 肥粒鐵含量之 A297HF 材料在 19000ppm Cl⁻，90°C 下之極化曲線，其陽極極化曲線有明顯之孔蝕電位，比較圖 1 顯然溫度升高將會使此材料容易產生孔蝕。

(三) 慢應變應力腐蝕實驗結果

表 2 及表 3 分別為肥粒鐵含量為 6.5% 及 26% 之 A297HF 慢應變應力腐蝕實驗結果，圖 3 及圖 4 則分別為這兩種材料之應力—伸長量曲線圖，不論肥粒鐵含量的多寡，在空氣中或在 19000ppm 氯離子環境中

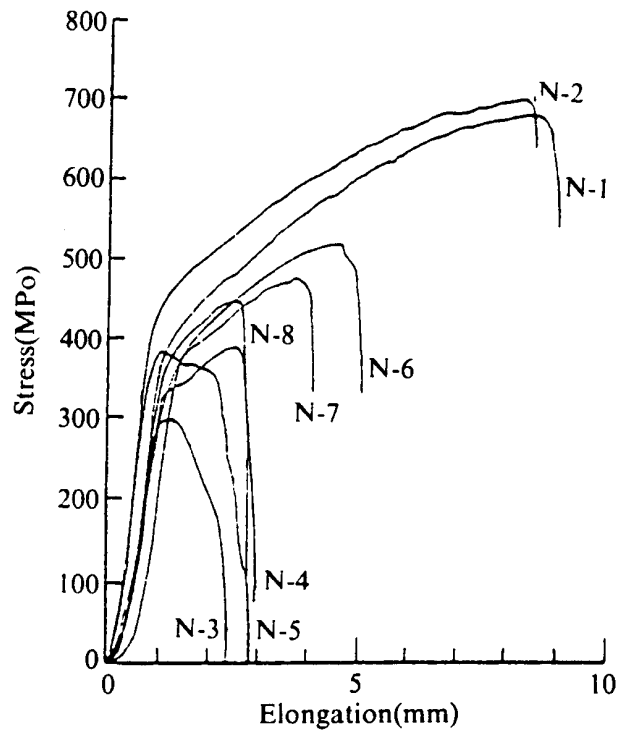


圖 3 肥粒鐵含量為 6.5% 之 A297HF 應力—伸長量曲線

Fig. 3 Stress elongation curves of 6.5% ferrite content A297HF material.

A297HF耐熱鋼在氯離子環境下之腐蝕破裂行為研究

表 2 材料 N 之應力腐蝕測試結果

Table 2 Results of stress corrosion cracking tests for N specimens.

試片 編號	環 境	溫度	外加電位 (mv vs. SCE)	R. A. (%)	E. L. (%) (in 12.7mm)	UTS (Mpa)	破斷 時間 (小時)	二次 裂痕
N1	空 氣 中	25°C	—	43.5	70.9	669	90	無
N2	19000ppm Cl ⁻	25°C	自然電位	41.6	67.7	694	86	無
N3	19000ppm Cl ⁻	25°C	50mv	7.5	18.9	294	24	有
N4	19000ppm Cl ⁻	25°C	- 100mv	8.7	23.6	382	30.5	有
N5	19000ppm Cl ⁻	25°C	- 150mv	8.7	22.4	382	29	有
N6	19000ppm Cl ⁻	25°C	-1000mv	20.5	40.2	516	51	有
N7	19000ppm Cl ⁻	25°C	-1300mv	21.6	32.3	473	41	有
N8	19000ppm Cl ⁻	25°C	-1500mv	8.7	22.0	441	28	有
N27	19000ppm Cl ⁻	25°C	-1300mv	12	26.0	471	33	有
N26	15000ppm Cl ⁻	25°C	-1500mv	11	22.8	470	29	有

表 3 材料 A 之應力腐蝕測試結果

Table 3 Results of stress corrosion cracking tests for A specimens.

試片 編號	環 境	溫度	外加電位 (mv vs. SCE)	R. A. (%)	E. L. (%) (in 12.7mm)	UTS (Mpa)	破斷 時間 (小時)	二次 裂痕
A1	空 氣 中	25°C	—	25	51.2	572	71	無
A2	19000ppm Cl ⁻	25°C	自然電位	33.5	49.6	572	66	無
A3	19000ppm Cl ⁻	25°C	50mv	2.5	17.3	323	22	有
A4	19000ppm Cl ⁻	25°C	- 100mv	21.6	33.8	373	43.5	有
A5	19000ppm Cl ⁻	25°C	自然電位	27.2	40.2	547	51	無
A6	19000ppm Cl ⁻	25°C	-1000mv	17.6	26.8	528	34	有
A7	19000ppm Cl ⁻	25°C	-1300mv	0.2	18.1	435	23	有
A8	19000ppm Cl ⁻	25°C	-1500mv	0.2	14.1	422	18	有
A9	19000ppm Cl ⁻	25°C	- 150mv	0.1	12.6	459	16	有
A10	15000ppm Cl ⁻	25°C	- 800mv	13.4	24.4	545	31	無

(自然電位下)，材料都有很好的延性。且拉斷後試片表面均無二次裂痕發現，甚至在 90°C 下 (如 A5 試片)，材料也沒有任何應

力腐蝕之跡象。觀察破斷面如照片三 A1 試片所示，主要為酒渦狀之延性破壞。在部份地區如照片四所示，亦可發現肥粒鐵相與沃

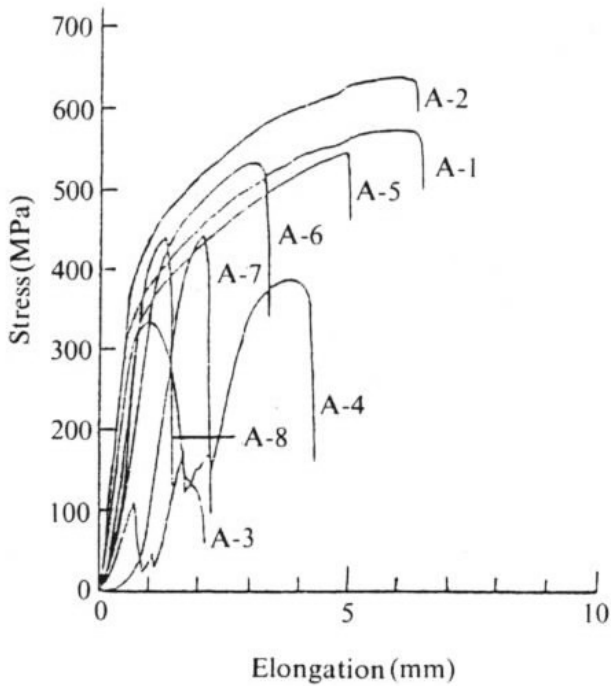
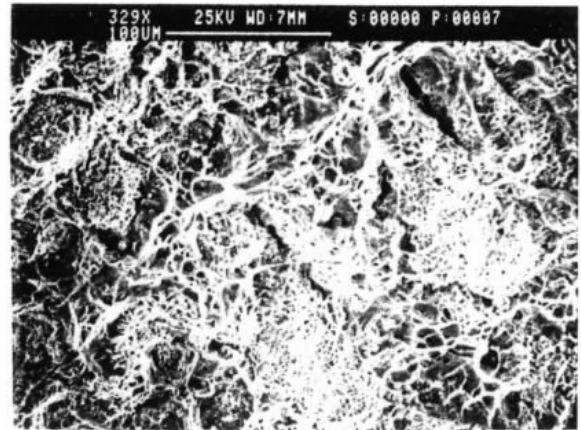


圖4 肥粒鐵含量為36%之A397HF應力—伸長量曲線

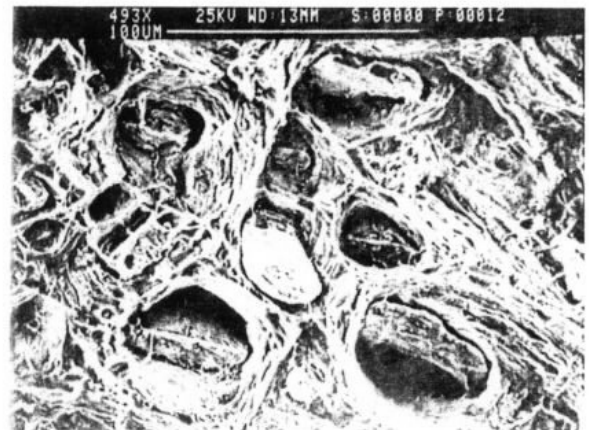
Fig. 4 Stress elongation curves of 26% ferrite content A297HF material.

斯田鐵相之破斷情形，肥粒鐵相埋藏於沃斯田鐵相中，破壞時有明顯被拉長之現象。顯示此材料在100°C以下之高氯鹽的溶液環境，亦不會有應力腐蝕發生。

將電位控制在陽極電位如+50mV、-100mV、-150mV (vs.SCE) 下進行慢應變應力實驗，(N3、N4、N5及A3、A4試片)，結果發現材料的破壞時間、拉伸強度、延伸率均明顯的下降，試面表面如照片五所示有明顯之二次裂痕產生。仔細觀察其破斷面，則明顯地有腐蝕之孔洞產生。取橫截面觀察發現優先被腐蝕的位置為肥粒鐵相，如照片六所示。由電化學的性質研究指出，當雙相不銹鋼暴露於還原性酸中(如氯化鈉溶液時)，肥粒鐵相將由於伽凡尼偶合作用，優先溶解，當肥粒鐵含量多時，肥粒



照片三 試片A1破斷面觀察
Photo. 3 Fracture surface of A1 specimen.



照片四 試片N1破斷面觀察
Photo. 4 Fracture surface of N1 specimen.



照片五 試片N5之表面
Photo. 5 Surface cracks of N5 specimen.



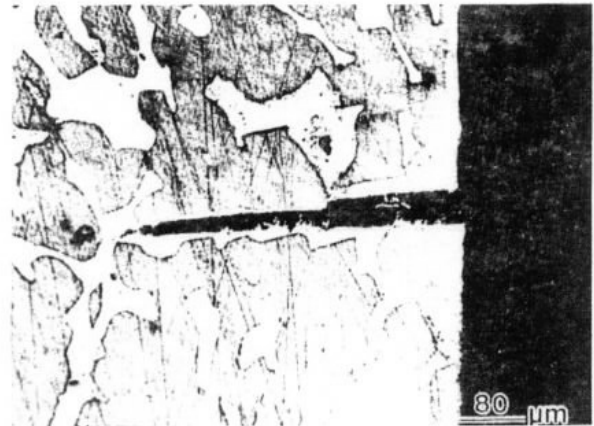
照片六 試片 N3之橫截面觀察
Photo. 6 A metallographic cross section of N3 specimen.



照片七 試片 N8之表面觀察
Photo. 7 Surface cracks of N8 specimen.

鐵之溶解造成截面積的大量減少，最後材料終於斷裂。肥粒鐵含量少，雖然肥粒鐵溶解所造成之截面積減少不及肥粒鐵含量多者高，但由於陰／陽極面積比（即沃斯田鐵與肥粒鐵面積比）較高，肥粒鐵之溶解速度較快，容易深入材料內部，同樣造成材料在短時間斷裂，因此由表 2 及表 3 之比較在陽極極化環境下，材料破斷時間似乎與肥粒鐵含量無一定之關係。

將試片設定在陰極極化電位，可以發現，試片的破斷時間及延伸率均明顯下降，試片表面亦發現明顯之二次裂縫如照片七所示。由截面觀察，如照片八所示，破裂起始於肥粒鐵相，由斷面觀察，如照片九，肥粒鐵相為典型之脆斷表面，而沃斯田鐵相則仍為延性破壞。造成此破裂之原因主要是由於陰極反應所造成之氫原子擴散至材料內部，由於肥粒鐵相之氫容量極低，因此在應力之狀態下，極易造成脆裂。而這種形態之破裂與外加電位及材料之肥粒鐵含量有密切之關係，如圖 5 所示。外加電位愈負，材料之破斷時間愈短，而肥粒鐵含量愈高，破壞時間也愈短。因此，如果材料處於此種環境下



照片八 試片 A6之截面觀察
Photo. 8 A metallographic cross section of A6 specimen.



照片九 試片 A8之斷面觀察
Photo. 9 Fracture surface of A8 specimen.

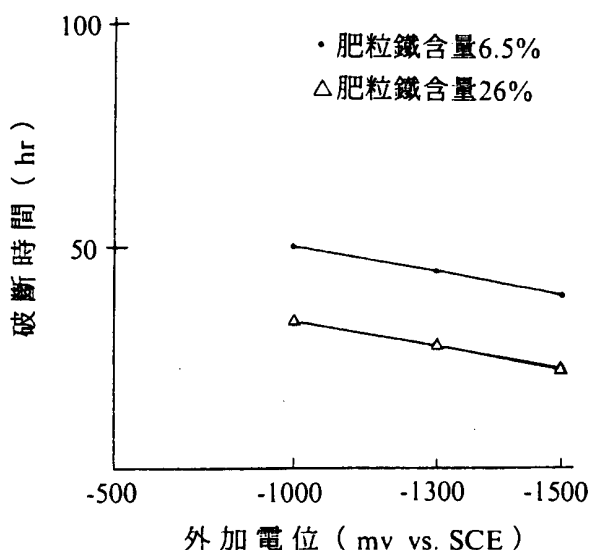


圖 5 破斷時間與肥粒鐵含量及外加電位之關係圖

Fig. 5 Relationship of time to failure with applied potential and ferrite content.

使用，肥粒鐵之含量愈低及分佈成不連續狀將愈不易破壞。

四、結 論

- (1) 在 90°C 以下，高氯鹽的環境下 A297HF 材料不會有應力腐蝕破裂發生。但溫度升高，會影響其抗孔蝕性。
- (2) 在陽極極化的環境下，雙相不銹鋼中的肥粒鐵相與沃斯田鐵相產生伽凡尼偶合效應而優先溶解，造成截面積的減少而發生應力破斷。
- (3) 在陰極極化的環境下 (-90mV vs. SCE 以

下)，由於氫的生成並擴散至材料內部造成肥粒鐵的脆化，使材料沿肥粒鐵產生脆斷。當材料內部肥粒鐵相含量過高使肥粒鐵相連成網狀分佈，此種破斷效應尤為顯著。因此在這種環境下，肥粒鐵含量過高將極為不利。

五、謝 誌

本研究承中國石油公司研究經費的支持得以順利完成，謹此誌謝

參考資料

- (1) API, Oil and gas J., June (1966) 6.
- (2) Corrosion Committee of Japanese Petroleum Society, Memorandum of 3rd Working Group, (1972) 3.
- (3) K. Nishino and K. Yama Moto, J. Jpn. Petroleum Soc., 12, (1969) 450.
- (4) C. H. Samans, Corrosion, 20, (1964) 256t.
- (5) E. Lendvai-Lintner, Material Performance, 18, 3 (1979) 9.
- (6) J. R. Crum, M. E. Adkins, and W. G. Lipscomb, Material Performance., July, (1986) 27.
- (7) Katsuomi Tamaki., Shozafuro Nakano, and Mitsuo Kimura, Material Performance, Aug, (1987) 9.
- (8) J. Congleton, H. C. Shih, T. Shoji, and R. N. Parkings, Corros, Sci., 25, (1985) 769.
- (9) A. L. Schaeffler, Metals Progress 56, November, (1949) 680.