

耐高溫氧化低合金鋼的開發現況分析

張耀南

Development of High Temperature Oxidation Resistant Low Alloy Steels: A Status Report

Yao-Nan Chang

摘 要

鋼鐵在400°C以上氧化性氣氛中往往會有高溫氧化問題，本文是耐高溫（400~650°C）氧化低合金鋼（總合金元素含量 $\leq 12\%$ ）的開發之現況分析報告。內容包括文獻探討、目前發展現況與未來國內可能發展的方向。從高溫氧化的發展沿革、Fe-O平衡相圖、氧化機構與動力、合金元素與生產製程對氧化的影響，進行目前發展現況分析，最後對耐高溫氧化低合金鋼的發展提出Cr-Mo低合金鋼的建議。

關鍵詞彙：高溫，氧化，低合金鋼，合金元素，氧化機構，氧化動力

ABSTRACT

High temperature oxidation problem often occurs when steels are exposed to an oxidizing atmosphere above 400°C. This is a status report of development of high temperature (400-650°C) oxidation resistant low alloy steels (with total alloying elements $\leq 12\%$). The contents include literature survey, present status of development, and possible domestic future prospect. Starting from the history of high temperature oxidation study, Fe-O equilibrium phase diagram, oxidation mechanism and kinetics, effects of alloying elements and manufacturing process on the oxidation, the analysis of the present status of development was performed. Finally, Cr-Mo low alloy steels are proposed to develop as high temperature oxidation resistant low alloy steels.

Key words: High-temperature, Oxidation, Low-alloy Steel, Alloying Element, Oxidation Mechanism, Oxidation Kinetics

一、前言

鋼鐵在400°C以上氧化性氣氛中往往會有高溫氧化(High-temperature Oxidation)的問題，此種腐蝕不僅會因材質的損失而影響壽命，有時亦

會對機械性質產生不良的影響^(1,2)。由於高合金鋼或非鐵合金價格昂貴，高溫結構用材料傳統上以使用碳鋼或低合金鋼(Low-alloy Steel)為主，而在鋼材和高溫環境間施以耐火磚保護，使鋼材承受的溫度降至400°C以下（如水泥廠窯殼，工廠

加熱爐)，但是有些耐火磚氣密性不夠或因長久使用磨損而減低了厚度，保護性不如預期之理想，甚至有些使用於高溫環境之材料根本無法使用耐火磚保護，故須選擇耐高溫用的鋼材。

所謂高溫，以美國防蝕工程師學會(NACE)的定義⁽³⁾，是依所指的金屬或合金之不同而不同，為其熔點之30%至40%以上之溫度，而鐵與鋼的高溫是426°C以上之溫度。以吳斯田氧化鐵(Wustite FeO)的共析點溫度(Eutectoid Temperature (見二之2節))和熔點定義，指560°C至1370°C之溫度⁽⁴⁾。但一般碳鋼的使用溫度祇到370°C⁽⁵⁾，故在本文是指400°C以上到650°C，在此溫度範圍內，低合金鋼價格比碳鋼略高，耐氧化性和機械性即可以達到比碳鋼甚佳之地步(假設合金設計和生產製程得當)，故扮演重要的角色。超過650°C，則沃斯田合金(Austenitic Alloy)為較適合之材料⁽⁵⁾，故不在文中討論。所謂氧化，是指金屬不須藉水溶液或水膜當電解質(Electrolyte)而直接進行釋放電子的反應⁽⁶⁾，它也是一種電化學反應，但反應產生的陽離子和陰離子本身就擔任電解質的角色。至於低合金鋼，指總合金元素含量不超過12%的鋼。本文是耐高溫氧化低合金鋼的開發現況分析報告，內容包括文獻探討、目前發展現況與未來國內可能發展的方向。

二、文獻探討

2.1 發展的沿革

幾千年來，人類就知道金屬在空氣中會發生氧化，且氧化速率隨溫度升高而加快，1924年Chaudron和Forestier⁽⁷⁾才將鋼鐵的高溫氧化帶入實驗室研究，觀察氧化鐵轉換的溫度。1934年Portevin等人⁽⁸⁾使用非連續稱重，求鋼材在高溫氧化之重量與時間關係。1974年Hickman和Gulbransen⁽⁹⁾以電子繞射方法鑑定氧化鐵的種

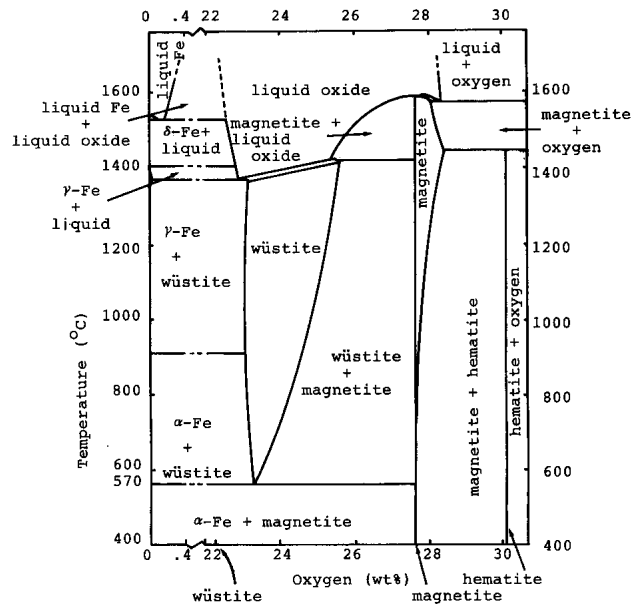


圖 1 一大氣壓下的Fe-O平衡相圖⁽¹⁰⁾。

類，其結果供後人建立了如圖1所示之鐵氧平衡相圖⁽¹⁰⁾。1958年Paidassi⁽¹¹⁾以金相觀察發現三種氧化鐵在銹層的排列順序是吳斯田FeO在最內層，磁鐵礦(Magnetite) Fe_3O_4 在中間，赤鐵礦(Hematite) Fe_2O_3 在最外層。1962年Perrow和Smetitzer⁽¹²⁾研究含5%Cr之鐵鉻合金在600~850°C之氧化銹皮，顯示在氧化鐵和底材界面有Cr富集。以後的三十年間，合金元素對低合金鋼(含鐵或鐵基低合金)在400~650°C之高溫氧化的影響亦有多人研究^(13~37)，這些合金元素主要是Cu、Cr、Ni、Si、Al、C、P和Mo，對以後耐高溫氧化低合金鋼的發展極具參考價值，其細節將在二之4節中討論。鋼材表面冷加工(Cold Work)對高溫氧化的影響之研究則從1966年開始^(38~45)，亦將在該節中討論。環境氣氛對高溫氧化的影響亦有多人研究^(46~52)，還原性氣氛(如 H_2 和 CO)可抑制氧化，氧化性氣氛(如 H_2O 和 CO_2)則促進氧化， SO_2 亦會促進氧化， N_2 的作用則祇是稀釋氣氛中的氧氣分壓。氣體流速的效應是氧化速率隨流速的提高而增快，但有一臨界

表 1 國外獲專利之耐高溫氧化低合金鋼的化學成份

Steel	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	V	B	others
US Patent	.08	.05	.4	.15	2.0	0.8	.15	.0015	.02~.03
	}		}		}	}	}	}	
(1st)	.15	max	.6	max	3.0	1.2	.25	.0025	Ti
US Patent	.08	.05	.4	.15	2.0	0.8	.15	.0015	.02~.03
	}		}		}	}	}	}	
(2nd)	.15	max	.6	max	3.0	1.2	.25	.0025	Al
	.15	.05	1.0	1.5	1.0	.2	.07		
JP Patent	}			}	}	}	}	—	Nb/V = 1~2
	.35	max	max	4.0	2.0	.8	.15		

Balance: Fe

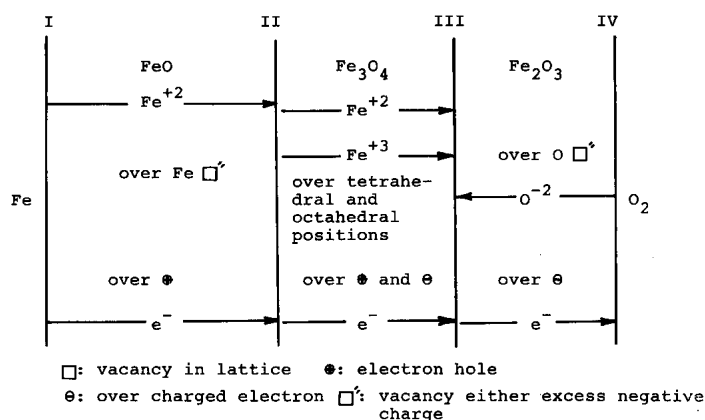
Unit: wt%

流速(Critical Speed)，超過此流速，氧化速率不再改變⁽⁵³⁾，不論是氣氮種類或流速，對不同鋼材氧化性的影響均相同，因此祇針對開發耐高溫氧化低合金鋼而言，本文不詳細討論。至於高溫用鋼，早在1963年Goldhoff⁽⁵⁴⁾就試製了一種Cr-Mo-V低合金鋼，當時祇研究其在高溫的機械性。以後Cr-Mo低合金鋼的研究報告也陸陸續續發表^(2,5,55~62)，Cr合金的添加主要是提高耐氧化性，Mo則是用來提高抗潛變破裂強度(Creep Rupture Strength)。1983年Watanabe等人⁽⁶³⁾試製了兩種高溫用低合金鋼而獲得美國專利，其成份設計如表 1 所示。1985年日本又有一種高溫用低合金鋼的專利發表⁽⁶⁴⁾，其成份設計亦列於表 1。

總而言之，耐高溫氧化低合金鋼的發展已有超過半個世紀的歷史，常見的鋼材以Cr-Mo鋼為主，詳見表 2。

2.2 鐵氧平衡相圖

低合金鋼的主要成份仍是鐵，故研究高溫氧化要先瞭解鐵氧平衡相圖，然後再探討合金元素對此相圖的影響。圖 1 是在一大氣壓下的Fe-O平衡相圖⁽¹⁰⁾，570°C以上有三種氧化鐵存在：吳斯田(FeO)、磁鐵礦(Fe₃O₄)和赤鐵礦(Fe₂O₃)，570°C以下則祇有兩種氧化鐵：Fe₃O₄和Fe₂O₃，FeO不穩定，此種溫度即為FeO之共析點溫度(如前言所述)。但圖 1 祇代表平衡狀態下之相圖，實際常見到的條件也許不是這樣子，意即氧化動力經常影響氧化物的形成。若有添加合金元素，則氧化物內的擴散形式(見二之 3 節及圖 2)將受到修正，而使各種氧化鐵的形成溫度改變，譬如添加Al或Cr合金將使FeO的形成溫度提高(見二之 4 節)。

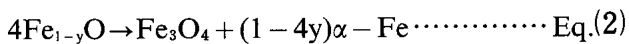
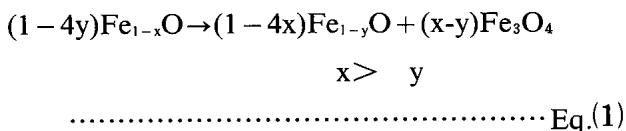
圖 2 Hauffe所提鐵在600°C以上的氧化機構⁽⁶⁷⁾。

高溫所生成的吳斯田氧化鐵事實上可以表示為Fe_{1-x}O，意義是其為鐵不足之晶體構造，x 的

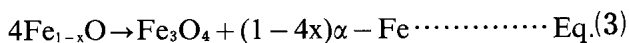
表 2 常見鉻鉬低合金鋼的規格名稱

Steel	1 Cr-1/2 Mo	2 1/4 Cr-1 Mo	9 Cr-1 Mo
Spec.			
JIS	G4109 SCMV2-1	G4109 SCMV4-1	G3458 STPA 26
	G4109 SCMV2-2	G4109 SCMV4-2	G3462 STBA 26
	G3458 STPA 22	G3458 STPA 24	
	G3462 STBA 22	G3462 STBA 24	
ASTM	A387 Gr. 12-cl 1	A387 Gr. 22-cl 1	A200 T9
	A387 Gr. 12-cl 2	A387 Gr. 22-cl 2	A335 P9
	A335 P12	A335 P22	A213 T9
	A213 T12	A213 T22	A199 T9
		A199 T22	
BS	3604 HFS620-440	3604 HFS622	3059 Pt.2 S1 629-470
	3604 CFS620-460	3604 CFS622	3059 Pt.2 S2 629-470
	3604 ERW620-440	3606 CFS622	
	3604 CFW620-440	3059 Pt.2 S1 622-440	
	3604 HFS620-460	3059 Pt.2 S2 622-440	
	3604 ERW620-460		
	3604 CFW620-460		
	3606 ERW620		
	3606 CEW620		
	3606 CFS620		
	3059 Pt.2 S1 620		
	3059 Pt.2 S2 620		
	3059 Pt.2 ERW 620		
	3059 Pt.2 CEW 620		
DIN	17175 13CrMo44	17175 10CrMo910	

值隨其與銹皮 / 底材界面之距離的增加而加大，通常奧斯田有5~16%的這種缺陷，在570°C以下它依下列反應式分解：



總反應式為

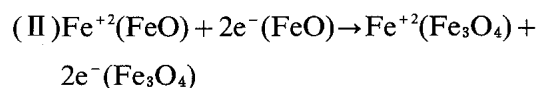
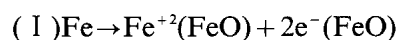


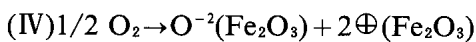
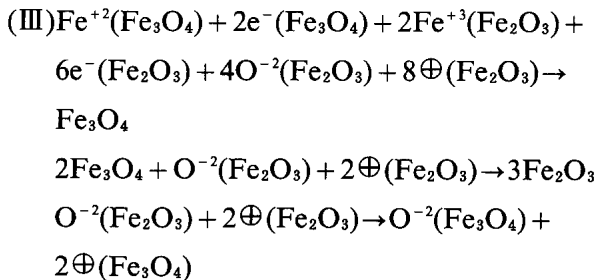
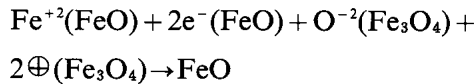
此種轉換反應速率最快的溫度，依Chaudron和Forestier⁽⁷⁾的報告是470°C，依Fisher等人^(65,66)的報告是400°C，其差異當然是氧化與分解之氣氛不同所造成。

在400~570°C間，Fe表面形成兩層氧化銹皮，包括內層的Fe₃O₄和外層的Fe₂O₃（如二之1節所述），氧化速率當然隨溫度之上升而提高。570°C以上氧化速率更快速提高，形成的銹皮有三層：最內層的FeO，其次是Fe₃O₄，最外層是Fe₂O₃。FeO因具有較高的缺陷和高溫塑性變形性，因此成長速度較快。

2.3 氧化機構與動力

依Hauffe⁽⁶⁷⁾所提，鐵在600°C以上的氧化機構如圖2所示，





其中 e^{-} 表電子， $\oplus$ 表電洞(Electron Hole)。

以上之反應顯示鐵的氧化主要是包括鐵離子的向外擴散和氧離子的向內擴散。依Gesmundo和Viani⁽⁶⁸⁾所提的結果，FeO和 Fe_3O_4 的形成主要是鐵離子向外擴散所控制，而 Fe_2O_3 的形成則主要是氧離子向內擴散所控制，若氧化銹皮內有差排管(Dislocation Pipe)、晶界(Grain Boundary)或微裂縫(Microcrack)，那Hauffe的氧化機構模型就須用Rahmel的模型⁽⁶⁹⁾修正，意即向內擴散的物種是氧分子而不是氧離子。

至於 600°C 以下的氧化機構，雖然Hauffe並未提出，但是從圖1之Fe-O平衡相圖即可看出 570°C 以下祇有 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 兩種氧化鐵，且 Fe_2O_3 在 Fe_3O_4 之外層，那麼吾人應可推理出在 570°C 以下的機構應類似圖2，唯沒有FeO之區域而已。

金屬高溫氧化可分為四個階段⁽⁷⁰⁾，而控制總反應速率的階段通常是最慢的那個階段(Rate-controlling Step)，所以藉反應速率之測定，可以對氧化的機構有較清楚的瞭解。常見之氧化量和時間之關係有拋物線型、直線型及兩者之合併型⁽⁷¹⁾。

(1)拋物線型：

當擴散過程(Diffusion Process)為反應速率

之決定因素時，反應速率將遵守拋物線法則，這時離子擴散流(Ionic Diffusion Flux) J 與氧化膜厚度 x 成反比，而氧化膜增厚的速率又與離子擴散流成正比，意即

$$dx/dt \propto J \propto 1/x$$

$$\text{故 } dx/dt = k'/x$$

$$\text{積分得 } x^2 = k_1 t + k_2$$

式中 k_1 、 k_2 分別為比例常數及積分常數。

$2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$ 低合鋼在 500°C 空氣中氧化就是遵守此法則⁽⁵⁸⁾，顯示氧化銹皮的保護性良好。實際在高溫氧化的研究中，初始的氧化速率總是比較快，因此在表達拋物線氧化動力時，Pieraggi⁽⁷²⁾認為以 x 對 $t^{1/2}$ 的關係表示比用 x^2 對 t 的關係更準確。

(2)直線型：

當金屬表面或相界之界面(Interface)之反應為速率之決定因素時，反應速率不隨時間改變，此時

$$dx/dt = k_3$$

$$x = k_3 t + k_4$$

式中 k_3 、 k_4 分別為速率常數及積分常數。軟鋼在 520°C 高壓二氧化碳中氧化就是遵守此直線型法則⁽²⁹⁾，顯示銹皮的保護性不好。另外，很多高溫氧化其長時間整體的氧化動力是拋物線，但在初始的氧化，表面之反應仍為速率決定因素，氧化速率亦滿足直線定律，唯其時間甚短（約數分鐘而已），對耐高溫氧化鋼的長時間之影響不大。

(3)合併型：

典型的合併型方程式如下：

$$x^2 + k_c x = k_p t + a$$

經由式中 k_c 、 k_p 大小的改變，而有反應機構偏向

界面控制或擴散控制的變化。上式中，當 $t=0$ 時 $x=0$ ，故 $a=0$ ，於是 $x=k_p t/x-k_c$ ，畫出 x 對 t/x 的圖形後，可從斜率和 $t/x=0$ 之截距分別求出 k_p 和 k_c 的值。

實驗室研究高溫氧化動力常用的技術是熱重分析儀(thermogravimetric Analyzer)，求氧化過程中單位面積的重量增加 y 對氧化時間 t 的關係，分析數據的方法是假設其氧化動力方程式為

$$y = kt^n$$

式中 k 和 n 均為常數。

$$\text{則} \log y = \log k + n \log t$$

故改畫成 $\log y$ 對 $\log t$ 的關係圖，從斜率可求得 n ，從截距可求出 $\log k$ ，更進而求得速率常數 k ，若 $n=0.5$ ，則氧化動力為拋物線，若 $n=1$ ，則為直線，而實際最常見的值是 $0.5 < n < 1$ ，顯示氧化銹皮含或多或少的保護性，當 n 接近0.5時即可假設為拋物線（或當 n 接近1時即可假設為直線）。

2.4 合金元素與生產製程對氧化的影響

合金元素、生產製程（含鋼材表面冷加工）對高溫氧化的影響在發展耐高溫氧化鋼中扮演重要的角色，故須詳細探討之。

(1) 碳

碳對鋼材氧化速率的影響主要是較無規律性的。碳擴散到氧化物和鋼材界面與氧化鐵作用生成CO氣體而產生隙縫(Gap)，在高溫和高碳濃度下，隙縫內的氣壓會造成銹皮破裂，使大氣更能接近鋼材而提高氧化速率。但是隙縫若沒有使銹皮破裂，則會阻止離子擴散，使氧化速率降低，不過隙縫中之CO亦會有幫助氧的傳遞而提高氧化速率之作用⁽⁷³⁾。

譬如在500°C、10 torr氧氣中，鋼的氧化速率隨C含量的增大而增快⁽¹⁶⁾，Caplan等人⁽²⁸⁾亦發

現Fe-0.5% C和1% C合金在500°C 1大氣壓O₂中的氧化速率比純鐵高，因碳鋼有足量的雪明碳鐵(Cementite) Fe₃C析出時，在雪明碳鐵和肥粒鐵(Ferrite)界面會有脫碳現象，孔洞(Void)可沉積於該處，而增加鋼材和銹皮之接觸（黏附），氧化速率亦會增快⁽¹⁶⁾。但Malik與Whittle⁽³¹⁾則發現在600°C以上1大氣壓O₂中含0.1~1.2% C之Fe-C合金的氧化速率比純鐵慢，他們解釋是因Fe₃C氧化殘留石墨(Graphite)於銹皮和底材界面，造成銹皮和底材接觸不良，而在500°C之系統祇是Fe-Fe₃O₄-Fe₂O₃，不是Fe-FeO-Fe₃O₄-Fe₂O₃，碳在Fe₃O₄或Fe₂O₃的晶界擴散將此界面殘留的石墨移除了。然而，並不是在570°C以上鋼材的氧化速率隨碳含量的增加絕對降低，吾人須從Fe-O相圖考慮在該氧化溫度會產生何種相以及碳在該相中的溶解度(Solubility)。

總之，如果碳會阻止鐵離子或氧離子的傳送，則其效應是降低氧化速率，反之，若它幫助了離子的傳送，則氧化速率提高。在發展耐高溫氧化鋼中，基於焊接性的需求，碳一般祇有低碳鋼之含量（見表1），故不須擔心其對氧化之影響。

(2) 鋁

鋁一般說來能阻止低合金鋼的高溫氧化，乃因在銹皮/底材界面產生富鋁氧化層，阻止鐵離子擴散，此富鋁氧化層的特性隨鋼中鋁含量的多寡、氧化溫度與氣氛的不同而異，譬如Fe-1% Al合金在500~700°C 1大氣壓O₂中生成的氧化層可能是Al₂O₃，溫度再提高則為FeAl₂O₄尖晶石(Spinel)⁽¹⁴⁾。一般說來，含鋁低合金鋼的氧化銹皮包含富鐵的外層銹皮和富鋁的內層銹皮。500°C以下，低Fe-Al合金(<0.5% Al)顯示氧化速率微量提高⁽⁷⁴⁾，因FeO是p型半導體（缺Fe⁺²），加入三價的Al⁺³可增加缺金屬格子數量而促進氧化，當Al合金含量提高至超過此種半導體參雜效

應(Doping Effect)時,富鋁氧化層形成,氧化速率則可下降。溫度提高,因鋁離子擴散速率加快,更早促進富鋁氧化層的形成,所以即使是低Fe-Al合金其氧化速率也會下降。可形成保護性銹層的含鋁鋼之氧化起初是滿足拋物線之氧化動力,最後由於富鋁氧化層的形成,氧化動力逐漸遠離拋物線,氧化速率也下降^(14,18)。

鋁合金另一個抗氧化的機構是提高FeO的形成溫度(共析點溫度),譬如含1.8%Al鋼之FeO形成溫度可從Fe-O平衡相圖(圖1)中的570°C提高至798°C⁽³⁶⁾,而鐵離子在Fe₃O₄中的擴散速率比在FeO中慢,因此可降低此溫度範圍的氧化速率。

煉鋼成本因加鋁較昂貴,一般耐高溫氧化鋼之Al含量都很低(見表1),可能使初始的氧化微量提高,但是對長時間的氧化量應無不良影響。

(3) 矽

與鋁合金元素類似,矽元素因氧化性比鐵強,抗氧化的機構亦是在銹皮和底材界面形成含矽氧化鐵保護層。低含量的Fe-Si合金可產生內部氧化(Internal Oxidation)而形成複雜銹皮(Complex Scale)⁽¹⁸⁾。Si含量在2~3%(或更高)時可產生富SiO₂之內層銹皮,此種由內部氧化轉移到SiO₂的形成將降低氧化量⁽⁷⁵⁾,此種氧化量的降低可能是因鐵離子在SiO₂層的擴散速率降低所致,但是在500°C和700°C空氣中,含0~3%之矽鋼在2%Si有最大的抗氧化性⁽¹⁸⁾,其原因不詳。

要形成連續的SiO₂保護層至少須多少矽合金含量可用理論預測,譬如在500°C CO₂+1%CO中,此最低量為2.6%Si⁽³⁵⁾。低合金矽鋼中銹皮/底材界面所形成的SiO₂(或內部之SiO₂)最後將與FeO結合成Fe₂SiO₄尖晶石⁽⁷⁶⁾,尖晶石的保護性不如SiO₂。

與鋁和鉻比較,矽合金在500°C和700°C具有最大的抗氧化性⁽¹⁸⁾乃因它具有比鋁更佳的保護性,以及在鐵中的擴散比鉻更快(以致較早形成保護層)。Fe-Al-Si合金中Si的效應是在富鋁氧化層的外層或外部形成富矽氧化層,如此則保護性比祇含鋁之氧化層好,但是鋁合金仍有阻止氧化位置進入底材以促使矽氧化而補強保護性之作用。von Fraunhofer與Pickup⁽¹⁸⁾亦發現在500°C和700°C空氣中,Fe-1%Al-1%Si合金之氧化比Fe-2%Al-2%Si和Fe-2%Si更慢,前者是因Al太高反而阻礙了Si的功能,以致Fe-2%Al-2%Si合金之銹皮反而缺矽,後者是因倒置效應(Inversion Effect)的原故,意即在鋁和矽的比值偏離1:1時抗氧化性減低許多。

另外,軟鋼在高溫高壓二氧化碳中的氧化動力有三個階段⁽⁷⁷⁾:初始具保護性的拋物線定律、過渡性的階段,與不具保護性的直線定律階段,而添加0.41~0.43%Si之作用是使其在520°C氧化過程中延遲轉移至不具保護性階段所需的時間⁽²⁹⁾,其原因是矽氧化成矽化物(Silicate),它在氧化物內較穩定(在該文中至少可提高至10000小時)。雖然矽有如此上述之功能,耐高溫氧化鋼通常不以添加Si來提高抗氧化性,因Si超過0.1%將增加回火脆性(Temper Embrittlement)的敏感性⁽⁶³⁾。

(4) 鉻

鉻的主要抗氧化機構亦是在銹皮和底材界面形成含鉻氧化鐵保護層。另外,添加0.16~0.2%Cr亦會微量提高初始的氧化量,其效應與上述之缺Fe⁺²氧化鐵半導體的參雜效應相同(Cr⁺³增加了空缺格子)。另一個效應亦是與鋁合金相同,提高FeO的形成溫度至比570°C更高之溫度⁽⁷⁸⁾,Cr含量愈多,所提高的溫度也愈高。一般高溫用低合金鋼是以添加Cr提高抗氧化性⁽⁶³⁾,Cr含量愈多,可使用的溫度也愈高,筆者認為其原因可能

亦是與這FeO形成溫度的提高有關。含Cr低合金鋼也會在銹皮 / 底材界面產生Fe-Cr尖晶石以降氧化速率（與Al、Si之機構相同）⁽⁷⁹⁾。此外，含Cr鋼在氧化過程中，FeO氧化成Fe₃O₄時會在Fe-Cr尖晶石氧化層之上產生孔隙(Void)，此將使外層銹皮起泡而降低氧化速率（阻止鐵離子向外擴散），但是起泡之銹皮如果破裂，則氧化速率會短暫提高。總之，Cr合金之抗氧化機構與Al類似，但提高FeO的形成溫度在含Cr鋼中扮演較重要的角色。

在含Cr低合金鋼氧化過程中，很難判定Fe₂CrO₄尖晶石是自身形成的還是FeO與Cr₂O₃結合成的。含0.6% Cr低合金鋼在500°C和700°C空氣中氧化銹皮的保護性比含0.5% Al鋼更差，在冷卻過程中易剝落⁽¹⁸⁾。Hammar等^(21,25)之研究顯示添加≤2% Cr之鋼在625°C和675°C氧氣中可抑制氧化，但在500°C和575°C中此效應甚微，乃因在570°C以下，若氧化鐵祇含微量的鉻，它將在Fe₃O₄中固溶成Cr³⁺，離子仍佔領著八面體(Octahedral)位置，因此即使有Cr³⁺之存在，其格子空缺的濃度仍不改變。然而，筆者在前置研究⁽⁸⁰⁾中，在400°C空氣中或模擬水泥廠窯殼氣氛中，添加0.97% Cr仍有微量的抗氧化性（見下文三），因有少量的Cr₂O₃在Fe/Fe₃O₄界面或Fe₃O₄內層形成，仍有抑制鐵離子擴散之作用。

在三相合金(Ternary Alloy)中，von Fraunhofer與Pickup⁽¹⁸⁾認為Fe-Cr-Si合金的氧化比Fe-Al-Si快（雖然合金含量相當），因前者氧化物較晚形成，在保護層建立前就已產生較多的氧化量。而且Fe-Cr-Si合金的銹皮黏附性不如Fe-Al-Si，在冷熱循環氧化過程中易剝落。如上所述，在500°C CO₂ + 1% CO中要形成連續的SiO₂保護層至少須2.6% Si⁽³⁵⁾，鋼中添加Cr可降低銹皮 / 底材界面氧的溶解度與矽的內部氧化，因此所須的矽含量較少，至於所需的Cr含量多少？該文並未記載。

(5) 鎳

鎳的氧化性比鐵弱，所以此合金元素的抗氧化機構與前述之合金元素（鋁、矽、鉻）不同，Fe比Ni先氧化，金屬狀態的Ni沈積在銹皮 / 底材界面，形成鍵結，使銹皮不易剝落而提高抗氧化性⁽⁷⁹⁾，Ni在Fe中的擴散速率很低，即使是低鎳鋼在該處的Ni濃度也很大，典型的含鎳鋼銹皮結構外層是氧化鐵，內層是氧化鐵散佈在金屬鎳中，至於其他元素（如Si、Cr）氧化物則存於更內層⁽⁸¹⁾，但此文獻數據之氧化溫度都在800°C以上，對本文所探討之650°C以下的氧化是否有相同現象？則不得而知。

(6) 其他合金元素

其他氧化性比鐵弱的合金元素（如Cu）亦會沈積在銹皮 / 底材界面，若其擴散回底材內的速率比氧化速率快，則底材表面不會有大量的沈積，此現象可能發生在含銅鋼。但是在有些加熱速度很快之高溫中，此元素亦會沈積在銹皮 / 底材界面形成強大鍵結（與含鎳鋼相同），典型的實例是含≤2% Cu在625°C O₂中之氧化⁽²⁴⁾。

鎂在FeO和Fe₃O₄晶體格子中可代替Fe的位置，對鋼材氧化的影響不大⁽³⁴⁾。

微量的磷（<0.5%）對鋼在500~900°C中有抗氧化性^(20~22)。抗氧化的機構是在鋼材表面產生鐵的磷酸鹽(Iron Phosphate)或五氧化磷(P₂O₅)保護層（雖然此保護層在950°C將分解或汽化）。在500°C和625°C，0.1%以內磷含量的提高當然可提高抗氧化性，但是超過此含量氧化層將破裂而使抗氧化性不再提高⁽²⁰⁾。

除快削鋼含高硫合金元素外，一般鋼材之硫含量對高溫氧化之影響甚微⁽³⁴⁾，S在0.006~0.5%範圍內對高溫氧化的影響亦甚微⁽²⁴⁾。

鉬的氧化性比鐵弱，所以對氧化的影響與上述之銅合金應相似，但是文獻中實際的實驗數據很少。Inokuchi和Ito⁽⁸²⁾之報告顯示添加0.013%

Mo於含Si鋼中，由於鉬富集在表面附近或細的硫化鉬(Molybdenum Sulfide)粒子之產生，抑制了晶界之破裂，抗氧化性因而提高，但是該文試驗的是1000°C軋延下來之完軋鋼板的銹皮，對650°C以下產生的銹皮是否有此效應？亦不得而知。更何況Chelyshev等人⁽³³⁾認為Cr-Ni低合金石墨鋼中添加0.45% Mo因形成揮發性的MoO₃破壞保護膜，會使氧化量提高，亦須留意這點。一般耐高溫氧化鋼添加Mo祇用來提高潛變破裂強度（如二之1節所述）。

總之，合金元素對低合金鋼耐高溫氧化的影響有正面的效應亦有負面的，須考慮添加的含量、氧化溫度與氣氛。

至於生產製程，2 1/4 Cr-1 Mo低合金鋼不同的熱處理有不同的抗氧化性⁽⁵⁸⁾，正常化(Normalized)+回火(Tempered)處理鋼因在回火時碳化物析出，降低了氧化過程中離子的擴散速率，抗氧化性最佳，反之，淬火(Quenched)鋼因產生多餘的空隙(Vacancy)，提高了離子擴散速率，抗氧化性最差。

談到鋼材冷加工對高溫氧化的影響，粗糙鋼材表面易產生含孔洞之銹皮，阻止鐵離子擴散，氧化速率比平滑表面之鋼材慢^(17,47)。冷加工會於近鋼材表面產生額外的差排(Dislocation)，作為空孔吸收處(Vacancy Sink)，以抑制空孔的生成⁽⁴²⁾。另外，經冷加工鋼材也會藉離子在銹皮中快速之起始擴散而提高氧化速率。鋼材中雜質(Impurity)會增加冷加工的加工量及維持較久之冷加工效應，主要為差排和雜質相互作用，使得晶粒變形量增加及差排不易消除而增加冷加工鋼材之氧化⁽⁴²⁾。在600°C以上之高溫，冷加工與退火鋼材之氧化速率很相近，因冷加工很快就發生再結晶(Recrystallization)。在400°C之溫度冷加工鋼材之再結晶速率慢，故氧化速率較退火者快⁽⁴⁰⁾。含鉻鋼之冷加工是以抑制內部氧化及提高Cr在銹皮中之擴散速率而促進氧化⁽³⁹⁾。如前所

述，耐高溫氧化鋼主要以添加Cr來提高抗氧化性，故應盡量避免冷加工。

三、目前發展現況

國外在50年代就有人⁽⁸³⁾開始使用碳鉬低合金鋼於480~540°C之高溫環境，當時祇注意到破裂強度問題，並未注意到氧化。Cr-Mo鋼的發展如二之1節所述。1983年在美國獲得專利之兩種高溫用低合金鋼，對其相變態、高溫破裂強度、回火脆性亦有實際測試，其成份如表1所示，其中C是用來提高抗拉強度與抗潛變破裂強度，太高對焊接性有害，且會增加應力消除破裂敏感性(Stress Relief Cracking Susceptibility)，降低潛變破裂延性與衝擊值。Si用來作煉鋼時脫氧，提高強度和硬化能(Hardenability)，但是太高易增加回火脆性。Mn亦用來作煉鋼時脫氧，提高硬化能，但亦會增加回火脆性。Ni可增加硬化能與衝擊值，但易增加回火脆性與降低抗高溫潛變破裂強度。Cr用來提高抗氧化性，其機構已如前所述，此外，亦可藉碳化物的形成而提高硬化能與抗高溫潛變破裂強度，但超過3.5%其抗高溫潛變破裂強度反而降低。V可形成碳化物而提高抗高溫潛變破裂強度，太高對焊接性不好。B可抑制潛變脆性與提高硬化能，但太高對熱加工性(Hot Workability)不好。Ti、Al、Nb、Zr分別或一起添加用來穩定氮和氧，抑制B和N或O結合。此外，這些元素亦可改進衝擊值和高溫潛變破裂延性，太高易產生有害的非金屬介在物。1985年日本發表專利的高溫用低合金鋼的成份設計亦列於表1，各合金元素的用途亦大同小異。

中鋼公司開發耐高溫氧化鋼主要是因國內水泥廠窯殼(Kiln Shell)、工廠加熱爐、過熱器(Superheater)、熱交換器(Heat Exchanger)、再熱器(Reheater)等都是可能會長久遇到高溫環境之設備，經實驗室試製的鋼材在400°C空氣中及模擬窯殼氣氛中的氧化量均顯示正常化處理對氧化的

影響甚微，而添加0.97% Cr可降低氧化量（約25%）。Cr亦可微量提高降伏強度(YS)與抗拉強度(TS)，而伸長率(EL)則微量降低。添加Cr與正常化都有益於鋼材之韌性(Toughness)。使這些拉力性質與衝擊值均滿足大部份結構用碳鋼的需求。添加Cr且經正常化之鋼材的焊接試驗結果，顯示焊接性良好。此外，其抗氧化性比碳鋼好。在400°C之機械強度至少保持有常溫值的60%。200~400°C抗回火脆性亦良好。另外，焊道部位的氧化量試驗顯示無加速高溫氧化現象。應力破斷試驗結果亦顯示此鋼種依抗潛變性能的考量，應可使用至400°C⁽⁸⁰⁾。

四、未來國內可能發展的方向

4.1 耐高溫氧化鋼需具備的條件

筆者認為耐高溫氧化鋼需具備的條件有下列三項：

(1)機械性

不同的機械性可影響鋼材在高溫可容納的應力，其程度依用途和使用溫度的不同而異，若使用溫度未達到潛變—溫度範圍，在該溫度的YS或TS就可當作可容納的應力的指標。若是在潛變—溫度範圍內，可容納的應力則須由潛變破裂性質或隨潛變之變形量來決定。近年來，人們對高溫材料更有趣於瞭解其高溫疲勞特性 (Fatigue)，因而須研究使用溫度下的潛變—疲勞交互作用。

延性與韌性亦很重要（雖然與可容納的應力無直接關連），在高溫環境延性與韌性會隨時間改變，延性也是影響潛變—疲勞交互作用的重要因素。故高溫用鋼須測試的項目有短時間高溫機械性測試、長時間高溫機械性測試、疲勞試驗、延性與韌性試驗。這些試驗的細節在文獻中⁽⁵⁾都有說明。此外，若使用溫度在400~500°C，亦須注意抗回火脆性的問題，實驗室評估方式是在該

溫度之空氣中熱處理40小時，重測其衝擊值，與前置研究⁽⁸⁰⁾方式相同，若無減低表示其抗回火脆性良好。

(2)焊接性

鋼材在製造構造物過程中往往需要加工；故焊接性在此鋼種扮演重要的角色，可用Y槽龜裂(Y-Groove Cracking)試驗和最大硬度(Maximum Hardness)試驗來評估。前者是在室溫起焊後不論表面、截面、根部均須無裂縫，後者是焊接後熱影響區最大硬度須 $\leq 350\text{BHN}$ 以防止硬脆組織出現導致冷裂⁽⁸⁴⁾。除此二者外，鋼材焊接後進行拉力試驗時，試片須斷裂在母材，或至少須斷裂於熱影響區而非斷於焊道，以顯示其具有很高的接頭效率(Joint Efficiency)。進行衝擊試驗時，焊道粗晶區之衝擊值與母材比較不應有下降之趨勢^(85,86)。

(3)耐蝕性

包括耐氧化性、耐硫化性(Sulfidation)、與耐氫破壞(Hydrogen Attack)。

a. 耐氧化性

如前言所述，氧化是金屬直接與氣體的反應，且隨溫度之升高而加大，一般耐高溫氧化鋼是以產生氧化物保護膜來降低氧化速率，常用來抗高溫氧化的合金元素是鉻。高溫氧化雖然也是一種均勻腐蝕，但判斷一個材質耐氧化性的好壞沒有一定的準則。吾人祇能以比較之方式或以Uhlig⁽⁸⁷⁾之均勻腐蝕的準則來判定：若腐蝕速率 $< 5\text{mpy}$ ，則耐蝕性良好；若介於 5mpy 與 50mpy 間，則耐蝕性尚可；若 $> 50\text{mpy}$ ，則耐蝕性很差。

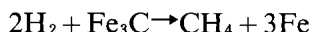
b. 耐硫化性

若燃料含有硫，則燃燒廢氣會有硫化問題，尤其是石油精製過程中在260~540°C之廢氣⁽⁵⁾。當氣氛中硫含量太多時，將產生硫化物取代氧化

物以降低氧化物的保護性。但是一般說來耐氧化性愈強的鋼材其耐硫化性也愈強⁽⁸⁸⁾，故本文不深入探討高溫硫化，細節可參考文獻⁽⁵⁾。

c. 耐氫破壞

氫破壞發生在220°C以上之含氫環境中⁽⁸⁹⁾，其機構之反應式為



生成的甲烷不溶於鋼中，內部氣壓產生孔隙、起泡和破裂，這些缺陷將使強度和延性減低。Cr-Mo鋼因生成穩定的碳化物，可降低對氫破壞的敏感性，評估氫破壞敏感性的方法可用Nelson曲線法⁽⁹⁾

由上述可知鉻鉬低合金鋼在耐高溫氧化鋼中扮演重要的角色。國內亦有一些Cr-Mo低合金鋼的研究，不過使用的鋼料都是實驗室煉製或進口材。此鋼種較常見的成份有1Cr-1/2Mo鋼、2 1/4Cr-1Mo鋼與9Cr-1Mo鋼，表2是其規格名稱，這些鋼材都具有肥粒鐵(Ferritic)的微組織結構。1Cr-1/2Mo鋼可用到510°C或540°C之高溫設備（如管路(Piping)、鍋爐(Boiler)）。2 1/4Cr-1Mo鋼具有比前者更高的耐氧化性與抗潛變性，在含氫的環境中可使用至480°C，不含氫的環境中可使用至650°C，此鋼種之用途最廣。9Cr-1Mo鋼之抗潛變性不比2 1/4Cr-1Mo鋼好，但因Cr含量高，使用到650°C可具有比前者更好的耐氧化性⁽⁵⁾，基於上述理由，國內未來仍值得規劃發展此鋼種。

參考文獻

1. M. Lawrence, A. Dass, M.L. Vaidya, and K.P. Singh, in: Proc. International Congress on Metallic Corrosion, Toronto, Canada, June 1984, (National Research Council of Canada, Ottawa, Canada, 1984)p.360.
2. H. Teranishi and A.J. McEvily: Metall. Trans. A, 10A(11), (1979) 1806.
3. Basic Corrosion Course Home Study, "High Temperature Corrosion", (NACE, 1987) Ch.5-I:1.
4. J. Kucera and M. Hajduga: Acta Technica CSAV, No.3 (1988) 321.
5. Metals Handbook, 10th ed., vol.1, "Properties and Selection: Iron, Steels, and High-temperature Alloys", (ASM International, Mat' ls Park, OH, 1990)p.617.
6. J.M. West(ed.), in: Basic Corrosion and Oxidation, (Ellis Horwood Limited, West Sussex, U.K., 1980) Ch.13.
7. G. Chaudron and H. Forestier: Acad. Sci., vol.178. (1924) 2173.
8. A.M. Portevin, E. Pretet, and H. Jolivet: JISI, vol.130 (1934) 219.
9. J.W. Hickman and E.A. Gulbransen: Trans. AIME, 171, (1947) 344.
10. D.T. Hawkins and R. Hultgren, in: Constitution of Binary Alloys, Metals Handbook, 8th ed., vol. 8, (ASM, Metals Park, OH, 1973)p.304.
11. J. Paidassi: Acta Metallurgica, vol.6, (1958) 219.
12. J.M. Perrow and W.W. Smeltzer: J. Electrochem. Soc., 109(11), (1962) 1023.
13. R.T. Foley: J. Electrochem. Soc., 109(12), (1962) 1202.
14. F. Saegusa and L. Lee: Corrosion-NACE, 22(6), (1966) 168.
15. J.A. von Fraunhofer and G.A. Pickup, in: Proc. 4th International Congress on Metallic Corrosion, 1969, ed. N.E. Hamner, (NACE, Houston, TX, 1969)p.235.
16. W.E. Boggs and R.H. Kachik: J. Electrochem. Soc., 116(4), (1969) 424.
17. J.A. von Fraunhofer and G.A. Pickup: Corrosion, Sci., vol.10, (1970) 253.
18. J.A. von Fraunhofer and G.A. Pickup: Anti-Corrosion, Apr.(1970) 10.
19. B. Chattopadhyay and G.C. Wood: J. Electrochem. Soc., 117(7), (1970) 1163.
20. N.G. Vannerberg and I. Svedung: Corrosion Sci., vol.11, (1971) 915.
21. B. Hammar, L. Jansson, I. Svedung, and N.G. Vannerberg, in: 6th Scandinavian Corrosion Congress, (Foundation of Scientific and Industrial Research, 1971)p.7-2.
22. I. Svedung and N.G. Vannerberg: Scandinavian

- J. of Metallurgy, 1, (1972) 141.
23. W.E. Boggs, in: High-temperature Gas-Metal Reactions in Mixed Gas Environments, eds. S.A. Jansson and Z.A. Foroulis (AIME, Boston, MA, 1972)p.1.
24. B. Hammar and N.G. Vannerberg: Scandinavian J. of Metallurgy, 3(3) (1974) 173.
25. *ibid*, (1974) 123.
26. B. Hammar and N.G. Vannerberg, in: 7th Scandinavian Corrosion Conf., (Royal Norwegian Council for Scientific & Industrial Research, 1975)p.137.
27. I. Svedung, R. Pompe, and N.G. Vannerberg: Scandinavian J. of Metallurgy, vol.5, (1976) 129.
28. D. Caplan, G.I. Sproule, R.J. Hussey, and M.J. Graham: Oxidation of Metals, 12(1), (1978) 67.
29. W.P. Jepson and G.W. Lorimer, in: Environmental Degradation of High-Temperature Materials, vol.2, (1980)p.1/5.
30. C.A. Smith: Power & Works Engineering, Jan. (1980) 8.
31. A.U. Malik and D.P. Whittle: Oxidation of Metals, 16(5/6), (1981) 339.
32. C.A. Smith: Anti-Corrosion, 28(12), (1981) 14.
33. N.A. Chelyshev, F.I. Ardovskii, and L.V. Shchekurskaya: Steel USSR, 12(12). (1982) 483.
34. T. Smith: Steel Times, June, (1982) 339.
35. A. Atkinson: Corrosion Sci., 22(2), (1982) 87.
36. Z.Z. Huang and R.Z. Zhu, in: Proc. JIMIS-3, High Temperature Corrosion Transaction of the Japan Inst. Metals (Supplement), Mt Fuji, Jpn.(1982), (Jpn. Inst. Metals, Japan, 1983)p.231.
37. E. Nosek and T. Werber: Oxidation of Metals, 25 (3/4), (1986) 121.
38. D. Caplan and M. Cohen: Corrosion Sci., vol.6, (1966) 321.
39. D. Caplan: Corrosion Sci., vol.6, (1966) 509.
40. W.R. Price: Corrosion Sci. vol.7, (1967) 473.
41. D. Caplan and M. Cohen: Corrosion Sci., vol.7, (1967) 725.
42. D. Caplan, G.I. Sproule, and R.J. Hussey: Corrosion Sci., vol.10, (1970) 9.
43. A.S. Khanna, J.B. Gnanamoorthy: Oxidation of Metals, 23(1/2), (1985) 17.
44. A.S. Khanna, J.B. Gnanamoorthy, and P. Rodriguez, in: 10th Inter. Congress Metallic Corrosion, Madras, India, Nov.1987, (General Electrochem. Research Inst., Karaikudi, India, 1987)p.3463.
45. W.J. Tomlinson and K.Blick: J. Mat'ls Sci. Lett., 9(9), (1990) 1005.
46. V.A. Nevzorov, O.V. Starkov, and N.G. Baranov: Protection of Metals, 6(3), (1970) 327.
47. L. Jansson and N.G. Vannerberg: Oxidation of Metals, 8(5), (1971) 453.
48. P.L. Surman and J.E. Castle: Oxidation of Metals, 20(1/2), (1983) 19.
49. C.T. Fujii and R.A. Meussner: J. Electrochem. Soc., vol.111, (1964) 1215.
50. C.W. Tuck, M. Odgers, and K. Sachs: Corrosion Sci., vol.9, (1969) 271.
51. P. Kofstad and R. Bredesen, in: International Congress on Metallic Corrosion, Toronto, Canada, June 1984, (National Research Council of Canada, Ottawa, Canada, 1984)p.12.
52. T. Flatley and N. Birks: JISI, July (1971) 523.
53. C.W. Tuck and D.W. Down: JISI, Sept. (1967) 972.
54. R.M. Goldhoff, in: Joint Inter. Conf. on Creep, Inst. Mech. Eng., (London, 1963).
55. C.A. Smith: Power & Works Engineering, Jan. (1980) 9.
56. R. Rolls and M. Nematollah: Oxidation of Metals, 20(1/2), (1983) 19.
57. A.S. Khanna, B.B. Jha, and B. Raj: Oxidation of Metals, 23(3/4), (1985) 159.
58. A.S. Khanna, R.K. Singh Raman, and J.B. Gnanamoorthy, in: Proc. 10th International Congress on Metallic Corrosion, Madras, India, Nov.1987, (NACE)p.3453.
59. A.S. Khanna, B.B. Jha, and Baldevraj: *ibid*, p.3443.
60. V.B. Kireev, in: Creep and Heat-Resistant Metallic Mat'ls, eds. O.A. Bannykh & K.B. Povarova, (Riechansky Sci. Publishing Co., Cambridge, England, 1988)p.37.
61. N.J. Cory, T.M. Herrington, and L. Tomlinson: Corrosion Sci., 28(4), (1988) 333.
62. G.Y. Lai(ed.), in: High-Temperature Corrosion of Engineering Alloys, (ASM International, Mat'ls Park, OH, 1990)p.15.
63. J. Watanabe, K. Ohnishi, T. Ishiguro, and T. Ogawa: US Patent 4381940, May, (1983).

64. JP Patent 60070166 (1985).
65. W.A. Fisher, A. Hoffmann, and R. Shinada: Arch. Eisenh., vol.27, (1956) 521.
66. S. Shiraiwa and N. Matsuno: Sumitomo Metals, vol.19, (1967) 33.
67. K. Hauffe: Metalloberflache, vol.8, (1954) 97.
68. F. Gesmundo and F. Viani: Corrosion Sci., vol.18, (1978) 217, 231.
69. A. Rahmel: Chem. Metall. Iron & Steel, 146, (1973) 395.
70. W.H. Ailor, in: Handbook on Corrosion Testing & Evaluation, (1971) Ch.11. p.292.
71. U.R. Evans, in: The Corrosion and Oxidation of Metals, (Edward Arnold Ltd., London, 1977) Ch. XX.
72. B. Pieraggi: Oxidation of Metals, 27(3/4), (1987) 177.
73. K. Sachs and C.W. Tuck, in: Reheating for Hot Working, (ISI, London, 2, 1967)p.1.
74. J.B. Newkirk(ed.), in: High Temperature Mat'ls Coatings and Surf. Interaction, (Freund, Tel-Aviv, Israel, 1980)p.1.
75. L.S. Darken: Trans. AIME, 150, (1942) 157.
76. C.W. Tuck: Corrosion Sci., vol.5, (1965) 631.
77. P.A. German and A.C. Littlejohn, in: Proc. BNES Conf., (Reading Univ., Berkshire, U.K., 1974)p.1.
78. D. Mortimer and W.B.A. Sharp: Brit. Corrosion J., vol.3, (1968) 61.
79. Y.N. Chang and F.I. Wei: J. Mat'ls Sci., 24(1), (1989) 14.
80. Y.N. Chang and R.I. Hsieh: CSC Technical Report, No.8, (1994) 55.
81. G.G. Brown and K.G. Wold: JISI, vol.207, (1969) 1457.
82. Y. Inokuchi and Y. Ito: Bull. Jpn. Inst. Met., 23, (1984) 276.
83. S.H. Weaver, in: Proc. ASTM, vol.46, (1946)p.856.
84. J.F. Lancaster(ed.), in: Metallurgy of Welding, 4th ed., (Allen & Unwin, London, 1980) Ch.7.
85. C. Thaulow, A.J. Paauw, and K. Guttormsen: Welding J., 66(9), (1987) 266S.
86. R.J. Jesseman and G.C. Schmid: Welding J., 58(8). (1979) 239S.
87. H.H. Uhlig(ed.), in: Corrosion and Corrosion Control, (John Wiley & Sons Inc., New York, London, Sydney, Toronto, 2nd ed., 1971) Ch.2.
88. J. Gutzeit, in: Process Industries Corrosion-The Theory and Practice, (NACE, 1986).
89. D. Warren: Process Industries Corrosion, (NACE, 1986)p.21.