

310不銹鋼與高鉻鑄鋼的高溫硫化行爲

吳有嘉、呂政家、開 物

The Sulfidation Behavior of AISI 310 Stainless Steel and High-Chromium Cast Steel

Y. J. Wu, C. J. Leu, and W. Kai

摘 要

本研究探討在 $10^{-3} \sim 1$ atm.的硫分壓區間, 310不銹鋼與高鉻鑄鋼(Fe-27Cr)於700-900°C間的高溫硫化腐蝕行爲。研究結果顯示, 所有鋼材的腐蝕動力學均遵守拋物線型定律, 且硫化腐蝕速率常數隨著溫度上升及硫分壓之增加而加快, 但腐蝕速率常數與硫壓之指數關係($K_p \sim P_{S_2}^{1/n}$)則大不相同, 對310不銹鋼而言, n 值約在5.8~6.7之間, 但高鉻鑄鋼之 n 值則在2.2~2.8之間。硫化後, 所有鋼材皆生成複雜的雙層硫化物, 其中, 310不銹鋼的外層主要為 $(Fe, Ni)_9S_8$, $FeS/Fe_{1-x}S$ 以及少量 Cr_2S_3/Cr_3S_4 , 內層則以 Cr_2S_3 , Cr_3S_4 , $NiCr_2S_4$, FeS 為主; 高鉻鑄鋼的外層以硫化鐵($FeS/Fe_{1-x}S$)為主, 另有少量的硫化鉻(Cr_2S_3/Cr_3S_4), 內層則是硫化鐵及硫化鉻的混合相。白金指標位於內外硫化層之間, 顯示陽離子向外擴散主導外層硫化物的生成; 而內層硫化物的生成則由硫離子向內擴散所致。

關鍵詞: 310不銹鋼, 高鉻鑄鋼, 高溫硫化。

ABSTRACT

High temperature sulfidation behavior of AISI 310 stainless steel and high-chromium cast steel (Fe-27 wt.% Cr) was studied over the sulfur-pressure range of $10^{-3} \sim 1$ atm. at 700-900°C. The sulfidation kinetics of both alloys followed the parabolic rate law and the sulfidation rate constants increased with increasing temperature and sulfur pressure. The variation of the parabolic rate constants related to sulfur pressures is fit to the relationship of $K_p \sim (\text{const.}) \cdot P_{S_2}^{1/n}$, where $n=5.8 \sim 6.7$ for AISI 310 stainless steel and $n=2.2 \sim 2.8$ for high-chromium cast steel. The scales formed on both alloys were duplex and multilayered. The outer scale of 310 stainless steel consisted of mostly $(Fe, Ni)_9S_8$, $FeS/Fe_{1-x}S$ and minor Cr_2S_3/Cr_3S_4 , while the inner layer consisted of Cr_2S_3 , Cr_3S_4 , $NiCr_2S_4$ and FeS . The outer scale of high-chromium cast steel consisted of mostly iron sulfide ($FeS/Fe_{1-x}S$) and minor chromium sulfide (Cr_2S_3/Cr_3S_4), while the inner layer was a heterophasic mixture of iron sulfide and chromium sulfide. Platinum-markers of both alloys were located at the interface between the inner and outer scales, suggesting that the outer scale grew by the outward transport of cations and the inner scale grew by the inward transport of sulfur.

Key words: AISI 310 stainless steel, high-chromium cast steel, high temperature sulfidation.

國立臺灣海洋大學材料工程研究所

Institute of Materials Engineering, National Taiwan Ocean University, Keelung, Taiwan, R.O.C.

表 1. 鋼材成份表(重量百分比, wt.%)。

Table 1. Compositions of testing steels.

鋼材 \ 元素	Fe	Cr	Ni	Si	Mn	C	P	S
310 不銹鋼	51.96	25.57	20.04	0.58	1.77	0.02	0.03	0.003
高鉻鑄鋼	70.57	27.56	1.20	0.67	--	--	--	--

一、前言

高溫硫化是在含高硫氣氛的高溫環境下(例如, 燃油及燃煤的火力發電、石化工業及垃圾焚化爐等), 對金屬結構材料所造成腐蝕破壞的主要原因。由於硫化物具有高度缺陷結構的特性, 故在硫化物的形成中, 金屬離子與陰(硫)離子皆能容易地相互擴散, 且持續地進行硫化反應, 因此, 使得高溫生成的硫化層對基材並不具有保護作用。此外, 金屬與其硫化物間尚有低共晶點的特性, 例如, Fe-FeS 之共晶溫度為 985°C, Co-Co₉S₈ 之共晶溫度為 880°C, Ni-Ni₃S₂ 之共晶溫度為 645°C。此特性除了導致硫化反應因生成液狀腐蝕物而加速腐蝕反應並破壞材料的整體性^[1], 更進而限制了材料的使用上限溫度。因此, 基於上述高缺陷結構及低共晶點的特性, 從文獻^[1,2]中我們發現一般結構用金屬材料的高溫硫化速率會比同分壓下的高溫氧化速率快上 1000 至 100000 倍。

對民生使用的焚化爐而言, 爐條材料為焚化爐中直接承受高溫火焰的結構鋼材, 一般爐條材料多選用耐熱性佳的高鉻鑄鋼為主, 而焚化爐中的燃燒物特性會直接對高鉻鑄鋼造成高溫腐蝕的現象, 同時, 為促進燃燒時所添加的助燃油料也將會對爐條造成高溫腐蝕, 減低焚化爐的使用壽命, 一旦發生腐蝕破壞而必須停爐更新時, 將會引起社會大眾之不便。有鑑於高溫腐蝕的重要性, 本研究乃針對商用最常見的 310 不銹鋼及現

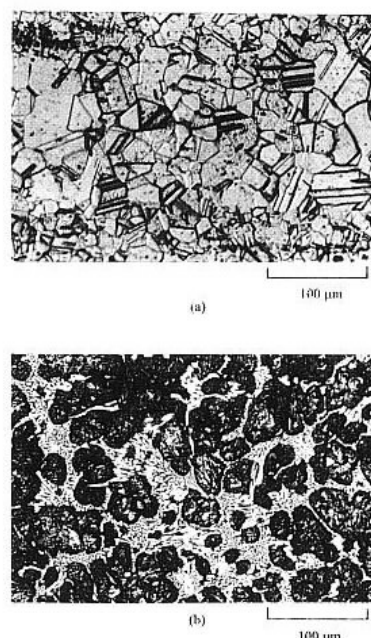


圖 1. 鋼材之金相組織圖, (a)310 不銹鋼, (b) 高鉻鑄鋼

Fig.1 Optical micrographs of (a) 310 stainless steel, (b) high-chromium cast steel.

階段應用在民生焚化爐爐條之高鉻鑄鋼(含 27%Cr), 探討其中的高溫硫化行爲對它們的影響, 並相互比較兩種鋼材的腐蝕特性, 盼能找出高溫硫化的機構及防治之道, 以期解決此一問題。

二、實驗步驟

本研究所用材料為商用 310 不銹鋼片, 已預做均質化處理(1000°C, 36 小時), 而高鉻鑄鋼是取自焚化爐的爐條材料(經過一年半的實際高溫運轉後之廢料), 二者之成份如表 1 所列。金相顯微組織如圖 1 所示, 比較二者之微觀組織, 可發現高鉻鑄鋼的基地為波來鐵結構, 其上散佈

表 2 硫分壓與溫度之關係。

Table 2 The relationship between partial pressures of sulfur and heating temperatures.

溫度 (°C)	硫分壓 P_{S_2} (atm.)
413	1
313	10^{-1}
238	10^{-2}
180	10^{-3}
134	10^{-4}
$1/2 S_{2(g)} \rightarrow S_{(l)} \Delta G = -9149.4 + 13.33T \text{ (Cal/mole)}$	

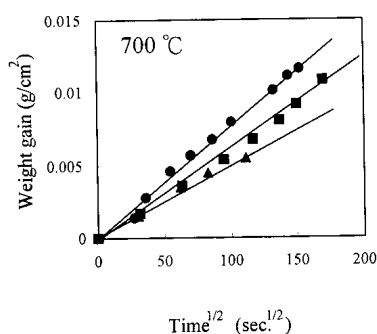
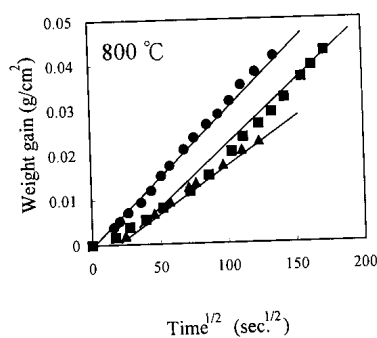
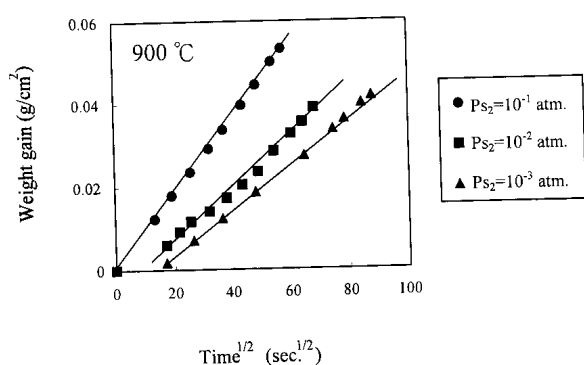


圖 2(a) 鋼材在不同溫度下之重量增加變化量與時間的關係圖。

Fig.2(a) Sulfidation kinetics of 310 stainless steel at 700-900 °C

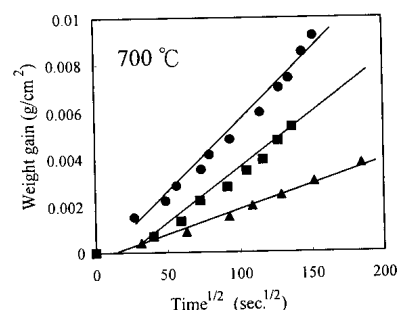
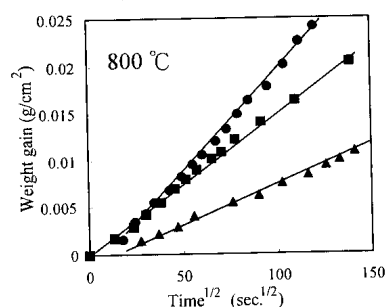
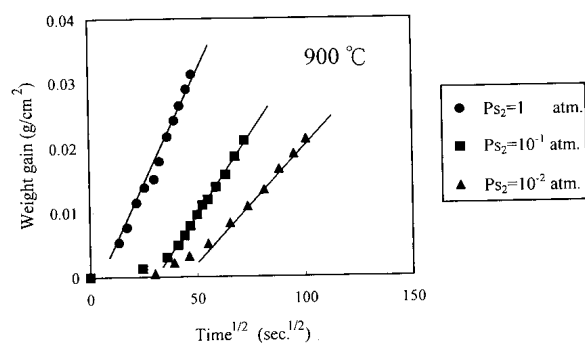


圖 2(b) 高鉻鑄鋼在不同溫度下之重量增加變化量與時間的關係圖。

Fig.2(b) Sulfidation kinetics of high-chromium cast steel at 700-900 °C

著大量的顆粒狀析出物，不若單相的 310 不銹鋼有明顯的晶粒與晶界。實驗用試片是由上述二種鋼材直接切片而成(平均面積 4.5 cm^2 ，重量 0.7 公克)，並由放電加工打孔做為懸掛之用，再以砂紙研磨至 1000 號，並用 $5\mu\text{m}$ 鑽石膏拋光。試片在實驗前以丙酮及酒精在超音波振盪中反覆清洗，再用熱風烘乾後懸入實驗爐中。

本研究之硫化實驗皆在真空的管狀石英爐中進行，相關設備之裝置如文獻所載^[3]，實驗的溫度控制在 $700\text{-}900^\circ\text{C}$ ，硫分壓範圍為 $10^{-3} \sim 1$

表 3 所有鋼材之腐蝕反應常數值 (單位: $\text{g}^2/\text{cm}^4/\text{sec.}$)。Table 3 Sulfidation rate constants of testing steels (unit: $\text{g}^2/\text{cm}^4/\text{sec.}$).

溫度 \ 硫分壓		1 atm.	10^{-1}atm.	10^{-2}atm.	10^{-3}atm.
900 °C	310 不銹鋼	--	8.69×10^{-7}	4.84×10^{-7}	3.23×10^{-7}
	高鉻鑄鋼	6.02×10^{-7}	2.52×10^{-7}	1.32×10^{-7}	--
800 °C	310 不銹鋼	--	10.3×10^{-7}	6.45×10^{-8}	4.37×10^{-8}
	高鉻鑄鋼	4.62×10^{-8}	2.02×10^{-8}	6.53×10^{-9}	--
700 °C	310 不銹鋼	--	6.15×10^{-9}	3.96×10^{-9}	2.55×10^{-9}
	高鉻鑄鋼	4.20×10^{-9}	5.24×10^{-10}	5.24×10^{-10}	--

atm.。其中，硫分壓的控制乃是經由加熱純硫粉至適當溫度而得，有關實驗設定的硫分壓與溫度的關係如表 2 所列。

相關硫化腐蝕動力學數據之量取，乃是利用高靈敏度的石英彈簧量取試片因硫化增重而造成的彈簧伸長量，以其與時間的關係連續監測並紀錄，再計算求得腐蝕反應常數。硫化後的試片以 X-光繞射儀(Siemens D-5000)分析硫化物的組成成份，再配合 SEM (Hitachi S-4100 含 EDX 能譜分析)觀察硫化後腐蝕物的顯微組織，並經由電子微探儀(EPMA; JEOL JXA-8800M，含 WDS 波長分析)檢測硫化物元素分佈的情形。

爲了瞭解整個硫化反應的擴散行爲，並得知總反應的控制步驟，本研究亦將直徑 $30\mu\text{m}$ 的白金線以點焊機焊在試片上，而後於前述的硫化實驗中進行白金指標實驗。經由金相觀察白金指標位置可判定腐蝕的反應機制。

三、結果與討論

1. 腐蝕動力學

310 不銹鋼與高鉻鑄鋼的硫化腐蝕動力學之結果，以拋物線式之增重作圖法(即，“單位面積之重量變化”對“時間的平方根”作圖)繪於圖 2。由圖得知，所有鋼材的腐蝕動力學均遵守

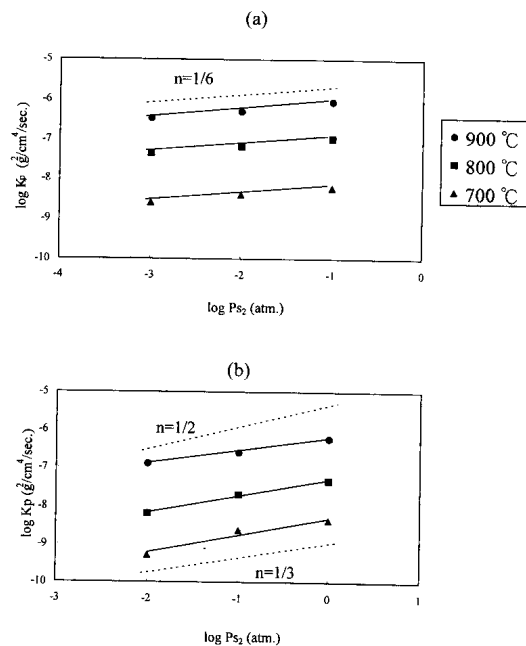


圖 3 所有鋼材腐蝕反應常數(K_p)與硫壓之關係圖，(a)310 不銹鋼，(b)高鉻鑄鋼。

Fig.3 Sulfur-pressure dependence of parabolic rate constants for both steels at 700-900 °C, (a) 310stainless steel, (b) high-chromium cast steel.

拋物線型定律，此顯示固態擴散(Solid-state diffusion)爲整個硫化腐蝕反應的控制步驟。鋼材的硫化腐蝕反應常數是由圖 2 之斜率，經轉換求算而得，如表 3 所列。整體而言，硫化腐蝕反應常數隨著溫度之增加而加快，並隨著硫分壓的增加而加快。比較二種鋼材在硫分壓 $10^{-1} - 10^{-2}$ atm. 之間的腐蝕反應常數發現，310 不銹鋼的腐蝕

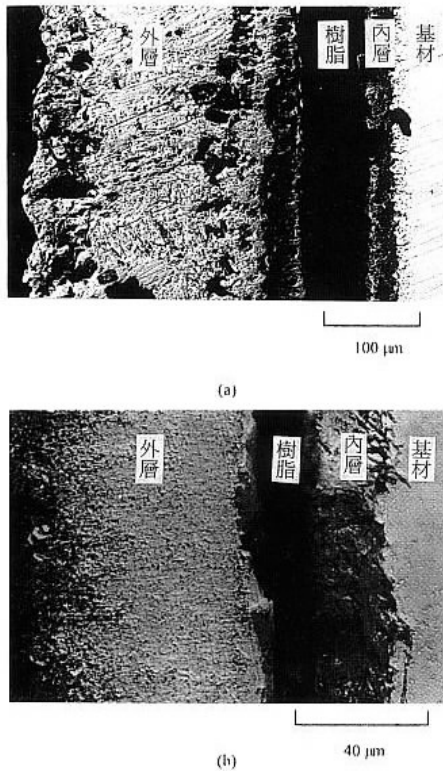


圖 4 (a)310 不銹鋼在 800 °C， $P_{S_2}=10^{-2}$ atm. 腐蝕 8.2 小時後背向散射電子影像橫截面圖，(b)高鉻鑄鋼在 700 °C， $P_{S_2}=10^{-2}$ atm. 腐蝕 3 小時後背向散射電子影像橫截面圖。

Fig.4 Cross-sectional micrographs of (a) 310 stainless steel corroded at 800 °C, $P_{S_2} = 10^{-2}$ atm. for 8.2 hr, (b) high-chromium cast steel corroded at 700 °C, $P_{S_2}=10^{-2}$ atm. for 3 hr.

速率比高鉻鑄鋼快約 3~10 倍(例如，溫度為 700°C，硫分壓 10^{-1} atm.時，310 不銹鋼的腐蝕速率約是高鉻鑄鋼的 3 倍；當溫度為 800°C，硫分壓 10^{-2} atm.時，310 不銹鋼的腐蝕速率約是高鉻鑄鋼的 10 倍)，至於造成 310 不銹鋼腐蝕速率較快的可能原因將在下節中討論。

圖 3 為鋼材腐蝕反應常數與硫分壓之關係，由圖可知兩者之間符合 $Kp \sim (\text{const.}) \cdot P_{S_2}^{1/n}$ 的關係式。其中，310 不銹鋼的 n 值約在 5.8~6.7 之間，而高鉻鑄鋼的 n 值約在 2.2~2.8 之間。由 n 值的大小可以推測，主導 310 不銹鋼硫化行為的

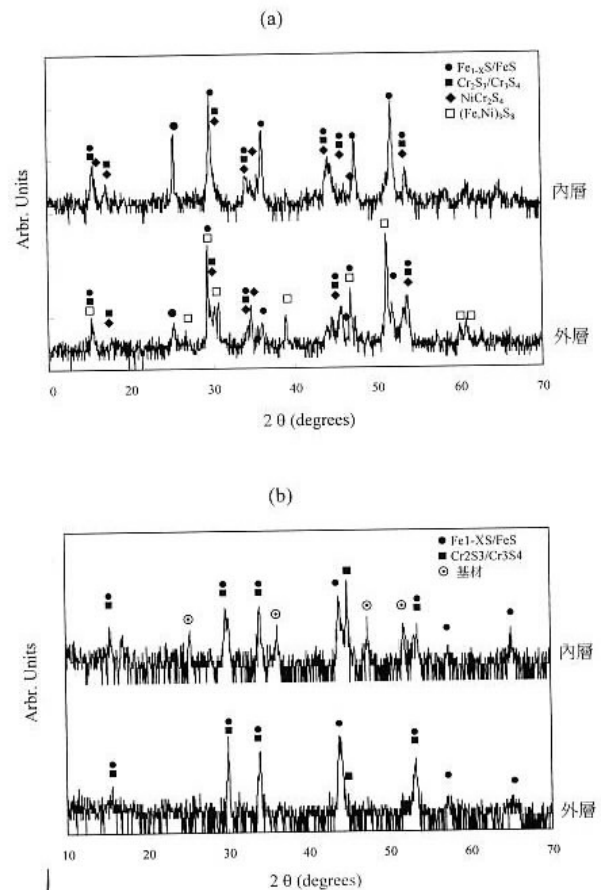


圖 5 鋼材腐蝕後的 X 光繞射圖形，(a) 310 不銹鋼在 800 °C， $P_{S_2}=10^{-1}$ atm. 腐蝕 5 小時，(b)高鉻鑄鋼在 800 °C， $P_{S_2}=10^{-2}$ atm. 腐蝕 5.5 小時。

Fig.5 XRD patterns of testing steels, (a) 310 stainless steel exposed at 800 °C, $P_{S_2} = 10^{-1}$ atm. for 5 hr, (b) high-chromium cast steel exposed at 800 °C, $P_{S_2}=10^{-2}$ atm. for 5.5 hr.

缺陷型式為二價的陽離子空孔 (doubly-ionized cation vacancies)或陰離子插入(doubly-ionized anion interstitial)；至於主導高鉻鑄鋼硫化行為的缺陷型式則可能是零價或一價的陽離子空孔或陰離子插入，亦可能有混合較複雜的缺陷結構來主導，此將在下節中做詳細說明。

2. 腐蝕物顯微結構與分析

圖 4 為試片硫化後之橫截面圖。由圖可得知，所有條件下的試片皆生成兩層硫化物，且其組成複雜，由圖 4(a)可發現 310 不銹鋼內層硫化

物與基材間的界面呈現不均勻的波浪狀，且有晶界優先腐蝕的傾向。這是由於各金屬離子在反應前端與硫離子的反應速率會因各離子的局部活性不同，而產生腐蝕程度上的差異。因此，使得反應界面呈現不均勻的腐蝕。

圖 5 為鋼材腐蝕後之 X-光繞射圖。經由 X-光繞射分析得知，310 不銹鋼的外層為 $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$ (Pentlandite) 及硫化鐵 ($\text{FeS}/\text{Fe}_{1-x}\text{S}$)，亦含有微量的 Cr_2S_3 ， Cr_3S_4 ；內層則有 Cr_2S_3 ， Cr_3S_4 ，硫化鐵 ($\text{FeS}/\text{Fe}_{1-x}\text{S}$) 及 NiCr_2S_4 。當硫壓增加時，鐵與硫反應生成硫化鐵的速率加快，使得內層的局部發生鐵的貧乏(即其活性降低)，而相對地使 Ni 及 Cr 的活性增加，促使硫化鉻及 NiCr_2S_4 的生成，圖 6 為 310 不銹鋼硫化後之橫

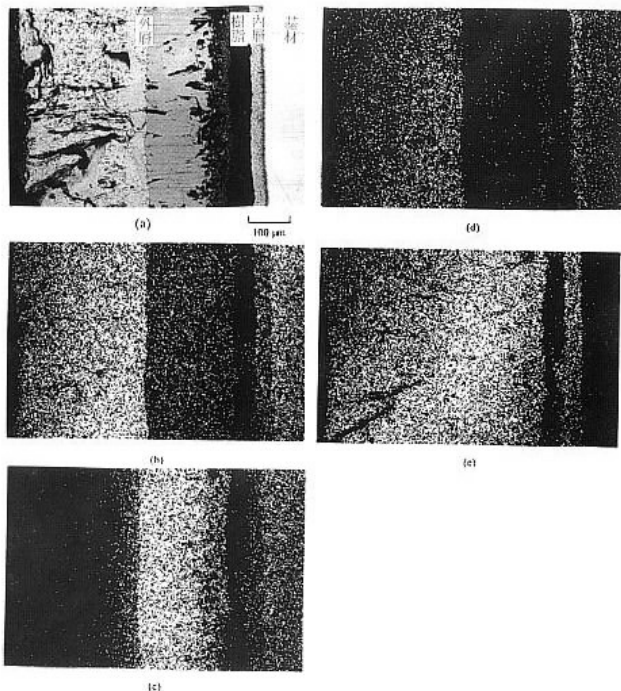


圖 6 310 不銹鋼於 900°C ， $P_{\text{S}_2}=10^{-1}\text{atm.}$ 下腐蝕 0.9 小時，(a)背向散射電子影像橫截面圖，及 WDS 元素分佈圖，(b)鐵，(c)鉻，(d)鎳，(e)硫。

Fig.6 (a) Backscattered electron micrograph and X-ray maps of (b) Fe, (c) Cr, (d) Ni, (e) S of 310 stainless steel exposed at 900°C , $P_{\text{S}_2}=10^{-1}\text{atm.}$ for 0.9 hr.

截面圖及 WDS 元素分佈圖。反之，高鉻鑄鋼的硫化層組成較為單純，外層以硫化鐵 ($\text{FeS}/\text{Fe}_{1-x}\text{S}$) 為主，另有少量的硫化鉻 ($\text{Cr}_2\text{S}_3/\text{Cr}_3\text{S}_4$)；內層亦是以硫化鐵 ($\text{FeS}/\text{Fe}_{1-x}\text{S}$) 為主，但是硫化鉻 ($\text{Cr}_2\text{S}_3/\text{Cr}_3\text{S}_4$) 的含量增加，為二者之混合相，圖 7 為高鉻鑄鋼硫化後之橫截面圖及 WDS 元素分佈圖。由 X-光繞射分析的結果來看，顯然生成 Ni 的硫化物對 310 不銹鋼的腐蝕速率有一定程度的負面影響。事實上，從 Ni 的 WDS 元素分佈圖可發現在 310 不銹鋼硫化層的最外層有大量的 Ni 存在，可知 Ni 向外擴散的速率極快，所以有機會生成 $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$ ；而在高鉻鑄鋼中，因 Ni 含量的不足，所以並未發現 $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$ 的生成，故此，可以推論 Ni 的存在加速了 310 不銹鋼的硫化腐蝕速率。此外， $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$ 可視為是 Fe-硫化物及 Ni-硫化物的固溶相，其熔點大約是 $872^\circ\text{C}^{[4]}$ 。因此， $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$ 在高溫時為液態的硫化相，此液相的生成必將加速 Fe 和 Ni 的急速向外擴散，此時，310 不銹鋼中陽離子 (Fe^{+2} 及 Ni^{+2})

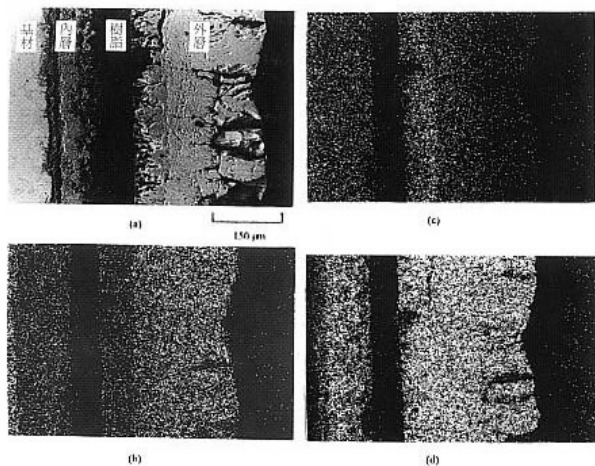


圖 7 高鉻鑄鋼於 900°C ， $P_{\text{S}_2}=10^{-1}\text{atm.}$ 下腐蝕 1.45 小時，(a)背向散射電子影像橫截面圖，及 WDS 元素分佈圖，(b)鐵，(c)鉻，(d)硫。

Fig.7 (a) Backscattered electron micrographs and X-ray maps of (b) Fe, (c) Cr, (d) S of high-chromium cast steel sulfidized at 900°C , $P_{\text{S}_2}=10^{-1}\text{atm.}$ for 1.45 hr.

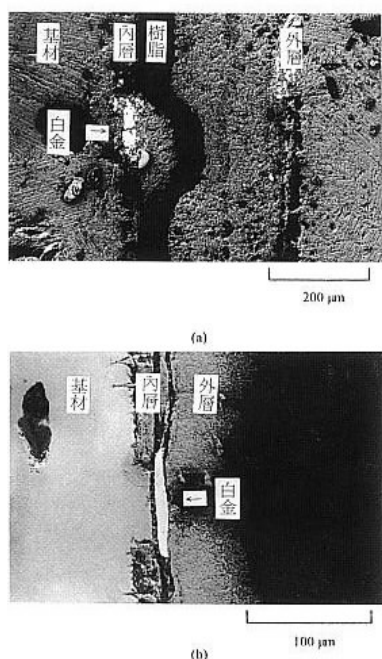


圖 8 白金指標位置圖，(a) 310 不銹鋼於 900 °C， $Ps_2=10^{-2}$ atm. 腐蝕 11 小時，(b) 高鉻鑄鋼 700 °C， $Ps_2=10^{-2}$ atm. 腐蝕 3 小時。

Fig.8 Backscattered electron micrographs illustrating the position of Pt marker on (a) 310 stainless steel after exposed at 900 °C, $Ps_2=10^{-2}$ atm. for 11 hr., (b) high-chromium cast steel after exposed at 700 °C, $Ps_2=10^{-2}$ atm. for 3 hr.

的擴散捷徑(shortcut)顯然較高鉻鑄鋼更多，所以可知一旦在鋼材中添加 Ni，勢必會促成硫化速率的加快，這也是 310 不銹鋼的硫化速率會比高鉻鑄鋼快的原因之一。根據 $\log K_p$ 對 $\log Ps_2$ 的關係顯示 310 不銹鋼硫化行為的缺陷型式為二價的陽離子空孔或陰離子插入；但是，對於高鉻鑄鋼而言，硫化行為的缺陷型式顯然並不是二價的陽離子空孔或陰離子插入，而可能由零價或單價陽離子空孔或陰離子插入來主導。但事實上， Cr_2S_3 ^[5] 的主要缺陷為 n-type(在低硫壓)及 p-type(在高硫壓)，顯然在此鑄鋼中 Cr 的存在，使鐵離子的缺陷結構改變遠比在 310 不銹鋼中 Cr 及 Ni 的影響來的明顯，而改變缺陷結構的形式，亦將有助於硫化速率的降低。

3. 白金指標

圖 8 為所有鋼材的白金指標測試顯微橫截面，結果顯示白金位置皆位於內外硫化層之間，此顯示外層硫化物的形成係由陽離子向外擴散所致，而內層硫化物的形成則是硫離子向內擴散所致。

四、結 論

- (1) 310 不銹鋼與高鉻鑄鋼於純硫氣環境下($Ps_2=10^{-3} \sim 1$ atm.)，溫度範圍 700-900°C 間的硫化腐蝕動力學均遵守拋物線型反應定律。
- (2) 310 不銹鋼與高鉻鑄鋼的腐蝕速率常數隨著溫度及硫壓之增加而加快。
- (3) 試片硫化後皆生成兩層硫化物。310 不銹鋼的外層為 $(Fe, Ni)_9S_8$ ，及硫化鐵 $(FeS/Fe_{1-x}S)$ ，亦含有微量的 Cr_2S_3 ， Cr_3S_4 ；內層則有 Cr_2S_3 ， Cr_3S_4 ，硫化鐵 $(FeS/Fe_{1-x}S)$ 及 $NiCr_2S_4$ 。高鉻鑄鋼的外層以硫化鐵 $(FeS/Fe_{1-x}S)$ 為主，另有少量的硫化鉻 (Cr_2S_3/Cr_3S_4) ；內層則是以硫化鐵及硫化鉻的混合相。
- (4) 白金指標位於內外硫化層之間，顯示外層硫化物的形成係由陽離子向外擴散所致，而內層硫化物的形成則是硫離子向內擴散所致。

誌謝

本研究承蒙國科會經費補助(NSC 84-2216-E-019-004 及 NSC 85-2216-E-019-008)，特此誌謝。

參考文獻

1. S. Mrowec and K. Przybylski; High Temp. Mat. & Proc, 6 (1984) 1-79.
2. S. Mrowec and K. Przybylski; Oxid. Met, 23 (1985) 107.
3. 呂政家, 海洋大學材料工程研究所碩士論文,

(1996) p.9.

4. D. Bhogeswara Rao and H. G. Nelson; Oxid. Met,
12 (1978) 111.

5. D. J. Young, W. W. Smelter and J. S. Kirkaldy; J.
Electrochem. Soc, 120 (1973) 1221.