

S17CK 於高溫腐蝕後抗拉強度預估方法 之研究

王朝正、周士琦

The Study of Estimating in Tensile Strength for S17CK after High Temperature Corrosion

Chaur-Jeng Wang and Shih-Chi Chou

摘要

選用低碳鋼S17CK於750°C及850°C進行氧化、氯化鈉熱腐蝕試驗，藉由金相檢驗法、化學清洗法所計算而得之截面積減損百分率並與腐蝕後拉伸之結果相比較，找出主要影響之因素。結果顯示熱軋低碳鋼受高溫腐蝕後，抗拉強度衰減之主導機制隨反應之進行時間而有變化。於高溫腐蝕之初始階段，退火是主要的作用因素；此後，則由脫碳所主導。於已脫碳之後期反應，因腐蝕而引起的截面積減損量變，則為抗拉強度衰減之最主要作用因素。經由實驗結果之分析，本研究提出一套金屬材料於高溫腐蝕後抗拉強度衰減之預估程序及其計算模式。

關鍵詞：抗拉強度、高溫腐蝕、低碳鋼、壽命評估。

ABSTRACT

The factors which dominate the decay of tensile strength of the low carbon steel S17CK underwent high temperature oxidation and NaCl-induced hot corrosion at 750°C and 850°C can be determined by comparison of the optical microscopy and chemical cleaning analysis of the cross section area loss ratio and with the corresponding tensile strength results. The analysis showed that the dominating factors on the decay of tensile strength depended on the reaction stages which occurred in the hot corrosion of hot rolled steel at high temperature. The initial reduction of tensile strength was due to the high temperature annealing effect. Subsequently, the decarburization effect became dominate. The cross section area was decreased due to corrosion attack in decarburized region, resulting in the tensile strength reduction. Moreover, based on the experimental results, an evaluation procedure and mathematical model of estimating tensile strength for metallic materials was also developed in this study.

Keyword: Tensile strength, High temperature corrosion, Low carbon steel, Lifetime evaluation.

一、前言

當金屬材材被製成物件應用之後，「腐蝕」

國立台灣工業技術學院機械工程研究所

Department of Mechanical Engineering, National Taiwan Institute of Technology, Taipei, Taiwan, R.O.C

便立刻成為一項無法避免的問題。在工業應用的情況，除可能受到更嚴苛的腐蝕環境之外，經常還必須承受應力之複合作用，使得針對金屬構件的壽命評估，便成為工程師們期盼能獲得的一項資料與技術。

一個實際應用中的物件，對於其使用壽命的評估，由於綜合了外在腐蝕、應力環境，以及內在時效、相變化等質變因素之交互作用，因此對於性質衰減程度之評估，一般均只認同內差值之數據。對於最終壽命，則因存有許多無法預期的使用因素，以及通常為多種機制所共同作用之結果，所以很難以單純的數學方法建立評估模式。對於材料的使用壽命，不當的預估，可能導致難以預期的意外損失，也可能因此而過度提高安全係數，造成材料的浪費。然而，先以進行長時間之實際測試，或為確保構件之安全性而過量使用材料，兩者均是不合乎經濟效益的做法。基於使用壽命評估於工程應用之經濟性與工業安全之重要性，因而促成了本研究探討壽命預估方式之動機。

綜合物理冶金學及腐蝕理論，當金屬材料於高溫腐蝕環境應用後，預期可能將發生以下三種型式的變化：(1) 因腐蝕引起的量變，包含金屬損失(metal loss)、是否具有局部腐蝕之表面受侵蝕層形態、作為量變預估之反應機制(reaction mechanism)等因素；(2) 因腐蝕引起的質變，諸如脫碳等高活性元素之選擇性氧化(selective oxidation)或反應而導致的材料成分變化；(3) 因熱處理引起顯微組織的變化，諸如退火、晶粒成長以及相變化。其中，相變化又可區分為溫度變動時的相變化與恆溫狀態的固溶、析出、時效等反應。雖然只有三大類型，但十多種因素之交互作用，使得總反應機制變得極為複雜。此外，作為評量之實驗設計及數據取樣方法，也將會影響到最後預估結果的正確性⁽¹⁾。

如前所述，對於一個實際運作使用中的金屬構件，影響其壽命的因素，可能同時包含化學性的腐蝕作用、物理性的熱作用以及機械性的應力作用。其中，機械應力常是導致該物件損毀的最後作用因素，而高溫運轉中的構件則是反應較為迅速且具有較大的安全風險。因此，本研究選擇受高溫腐蝕後之抗拉強度變化作為壽命探討之指標。而為了應用上的便利性及工程上的慣用法，於本研究所指的強度均是以受腐蝕後的拉伸負載除以未試驗前初始之截面積為其抗拉強度。此外，為能於較短的時間內，能夠取得足夠的資料，本研究選用鍋爐及熱交換器常用的低碳鋼⁽²⁻³⁾作為試驗材料，於 750 °C 及 850 °C 之單純氧化及 2mg/cm² 氯化鈉熱腐蝕環境進行高溫腐蝕試驗與氬氣保護之空白對照試驗。雖然低碳鋼並不足以應用於 750 °C 以上之高溫，但由於其較快速且複雜的反應機制，因而得以探討高溫時，退火、晶粒成長、相變化之作用，以及線性率之界面反應、拋物線率之擴散控制高溫腐蝕反應對於腐蝕量變之評估影響。此外，選用 ASTM G1⁽⁴⁾ 之化學清洗及金相檢驗⁽¹⁾ 兩種不同的資料取得方法，探討取樣方法之準確性及其對外插預估結果之影響。經由實驗結果之綜合分析，評估低碳鋼在高溫腐蝕環境中，各影響抗拉強度因素之作用及其重要性與最佳之採樣方法，進而提出一套預估各式金屬材料受高溫腐蝕後，抗拉強度變化之通用實驗方法及計算模式，提供垃圾焚化爐、石化等工業運作時的參考。

二、實驗方法

2.1 試片製作

本研究以 S17CK 熱軋棒材做為氧化及熱腐蝕之素材，其分光儀量測成分(wt%)為碳：0.17，矽：0.25，錳：0.39，磷：0.001，硫：

0.004。素材原尺度為 $\phi 20.0\text{mm} \times 300\text{mm}$ ，拉伸試棒之規格為 ASTM E8M 之 6 號拉伸試棒，其平行部直徑為 6mm，以 CNC 車床將 S17CK 加工至規定尺度(以下簡稱試棒)。做為金相檢驗及化學清洗之腐蝕評估量變試片，則以水冷式砂輪切割機自素材裁切下厚度略大於 9.1mm 之圓塊狀試片，再以磨床加工至厚度為 9.1mm 之試片(以下簡稱試片)。為獲得正確的金屬損失深度，於本研究中除拉伸試棒外，其餘試片一律以磨床加工，藉此將試片之平行度誤差控制在 $5\mu\text{m}$ 以下。拉伸試棒平行部直徑之誤差最大為 0.02 mm。

2.2 高溫腐蝕試驗

先以游標卡尺量測試片之長、寬、厚、直徑等資料，再將試片置於丙酮中並以超音波震盪後，烘乾並秤重。對於熱腐蝕之試片，氯化鈉噴覆量為 2 mg/cm^2 。

氯化鈉熱腐蝕及高溫氧化試驗之被覆氣氛為靜態空氣。此外，另於氬氣保護氣氛採取一組試棒進行對照用空白試驗(以下簡稱參考棒)，藉此評估退火、晶粒成長等物理性相變化質變因素。

氯化鈉熱腐蝕、高溫氧化及氬氣保護之空白試驗，試驗溫度為 750 及 850°C ，時間為 1 ~ 5 天。三式高溫反應試驗，每個試驗條件原則上各進行兩次。但若兩次之結果差異達 5%以上時，則該試驗條件再另進行三次試驗，從總共五次的試驗中，扣除最大及最小值，取中間三次之數值平均之。

2.3 高溫腐蝕特性檢驗

拉伸試棒經腐蝕後，先觀察試棒表面腐蝕狀態，再依 CNS 2111 [金屬材料拉伸試驗法]之規

定進行拉伸試驗。由於高溫腐蝕後試棒表面腐蝕嚴重且腐蝕皮膜較厚，且氧化皮膜之強度、延伸率與金屬基材差異量極大。因此，當承受拉伸應力時，由於腐蝕皮膜剝落之緣故，降伏強度及伸長率數據無法取得，只能記錄其最大抗拉負載。

對於腐蝕特性之評估，以腐蝕評估量變試片進行。由量測方法之先前研究結論⁽¹⁾，金屬損失之量測以金相檢驗法最為正確，但在實務上卻又是最難執行。而在 ASTM G1 規定去除氧化皮膜之三種方式中，其結論同時指出⁽¹⁾，化學清洗法的數據和金相檢驗法最為接近。因此，於本研究選擇化學清洗法做為去除腐蝕皮膜之方式，與金相檢驗法併記，以供實務運用上的參考。高溫腐蝕試驗後，以精度 0.1mg 之微量電子秤獲得重量損失之數據。金屬損失深度值(mm)，經由 ASTM G1 清除腐蝕產物後的重量損失(descaled weight loss)依式(1)之密度換算⁽⁵⁾，及依 ASTM G54⁽⁶⁾規定以金相檢驗經式(2)等兩種方法計算而得。全脫碳深度依 CNS 10169[鋼之脫碳層深度測定法]規定之方式，以金相檢驗法測定全脫碳深度(mm)。高溫試驗後之晶粒尺度，依 CNS 10437 [鋼料肥粒鐵晶粒度試驗法]規定之方式量測。

$$\text{化學清洗法之金屬損失(mm)} = \frac{\Delta W}{A \times d} \quad (1)$$

其中， ΔW ：去除腐蝕皮膜後，試片前後重量差(mg)

A ：試片原表面積(mm^2)

d ：試片密度(7.86 mg/mm^3)

金相檢驗法之侵蝕總深度(mm)

$$D = \frac{(T_0 - T_m)}{2} \quad (2)$$

其中， T_0 ：試片原始厚度或直徑(mm)

T_m ：試片存留完整金屬之厚度(mm)

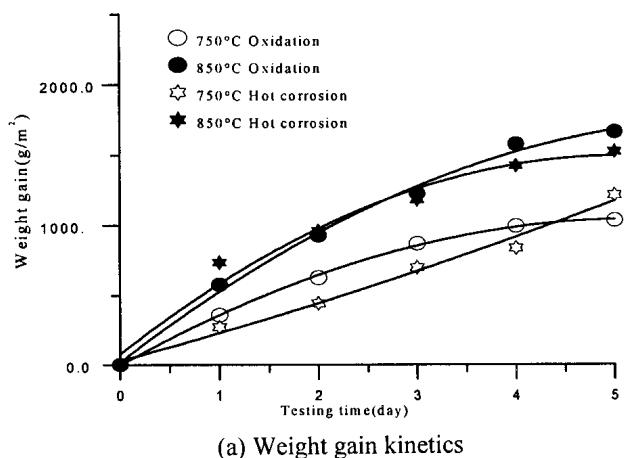
三、實驗結果

表 1 以金相檢驗法及化學清洗法量測之金屬損失深度
Table 1 The metal loss detected by OM and chemical cleaning methods.

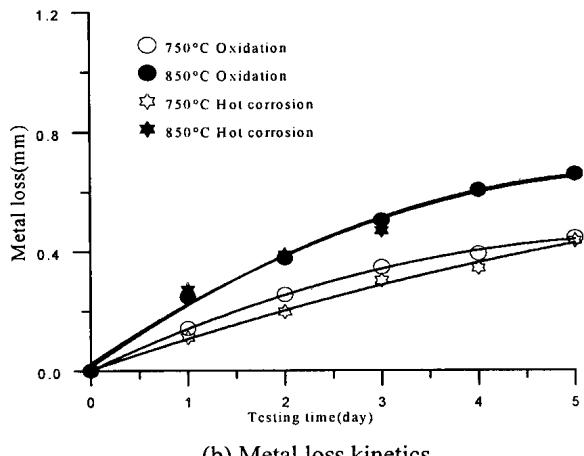
Time (day)	Oxidation				Hot Corrosion				Unit : mm	
	750 °C		850 °C		750 °C		850 °C			
	OM*	Chem**	OM*	Chem**	OM*	Chem**	OM*	Chem**		
1	0.142	0.119	0.247	0.212	0.111	0.109	0.271	0.268		
2	0.255	0.245	0.378	0.380	0.198	0.177	0.389	0.384		
3	0.347	0.303	0.505	0.479	0.302	0.245	0.470	0.482		
4	0.392	0.341	0.606	0.548	0.343	0.331	0.603	0.595		
5	0.445	0.356	0.659	0.567	0.435	0.468	0.657	0.649		

NOTE : *OM : by OM examination.

**Chem. : through ASTM G1 chemical cleaning method.



(a) Weight gain kinetics



(b) Metal loss kinetics

圖 1 S17CK 於氧化、氯化鈉熱腐蝕後之動力學曲線，(a) 單位面積重量增加，(b) 由金相檢驗法獲得之金屬損失。

Fig. 1 The oxidation and hot corrosion kinetics curves of S17CK steel. (a) Weight gain kinetics, (b) Metal loss kinetics.

表 2 S17CK 之全脫碳深度

Table 2 The total decarburization depth of S17CK steels.

Day	Unit : mm				
	1	2	3	4	5
750 °C	1.56	2.05	3.00	3.00	3.00
850 °C	1.78	2.44	3.00	3.00	3.00

3.1 重量變化及金屬損失

S17CK 於各條件之高溫腐蝕後，皆呈現均勻性腐蝕(uniform attack)之形態，圖 1 為其單位面積重量變化及金屬損失動力學曲線圖。如圖所示，不論是 750 °C 或是 850 °C，於單純高溫氧化，其熱重曲線均傾向於拋物線型式之增加。於氯化鈉熱腐蝕，當熱腐蝕環境溫度高於氯化鈉熔點(801 °C)時，反應之熱重曲線亦呈拋物線型式增加，然而於 750 °C 時，反應之動力學曲線卻傾向於線性增加之型式。

表 1 為 S17CK 各高溫腐蝕後試片之金屬損失值。一般而言，化學清洗法於熱腐蝕試片所得之數據與金相檢驗法相似，但於單純氧化時，則有較明顯的差異。

表 2 為 S17CK 之 1 ~ 5 天之全脫碳深度值，於 3 天之後，幾乎已達完全脫碳。由於低碳鋼之氧化皮膜不具保護性，因此對於相同溫度的氧化

表 3 S17CK 於 750 °C 及 850 °C 氧化、熱腐蝕後之抗拉強度
Table 3 The tensile strength of steels after oxidation and hot corrosion.

Time Day	750 °C			850 °C			Unit : MPa
	Ar	Oxidation	Hot Corr.	Ar	Oxidation	Hot Corr.	
0	589	589	589	589	589	589	
1	469	341	357	400	321	312	
2	466	279	302	400	274	270	
3	465	258	267	400	241	227	
4	463	247	258	400	211	218	
5	461	231	245	400	192	202	

及熱腐蝕，其脫碳速率幾乎相等，惟 850 °C 具有較快之脫碳速率。

3.2 拉伸試驗

一般工程上在探討抗拉強度時，均是以將量測得到的最大拉伸負載值除以試棒或試片之初始截面積作為其強度值。雖然經高溫氧化或熱腐蝕後，試棒平行部之截面已明顯減少，但為使工程人員在進行最大拉伸負載之預估時的方便性以及消除各試棒之截面積差異因素，於本研究，仍依一般工程慣用法，將拉伸試驗中的抗拉強度定義為最大拉伸負載除以試棒未受高溫腐蝕前的原始截面積。

表 3 為 S17CK 於氬氣保護、氧化及熱腐蝕高溫反應後空冷所測得之抗拉強度值。由於本研究之 S17CK 素材為熱軋鋼棒，因此如表所見，於一天後皆因退火之作用使得抗拉強急劇降低。此後，於氬氣保護之參考棒，在 750 °C 隨時間而呈現少量之衰減；而於 850 °C，因已近完全退火，故均維持於 400MPa，不隨時間而變化。相對地，氧化、氯化鈉熱腐蝕後試棒抗拉強度之衰減量，隨腐蝕時間之增長而加大。

3.3 晶粒尺度

表 4 S17CK 高溫處理後之晶粒尺度

Table 4 The grain size of steels after high temperature treatments.

Day	Unit : mm				
	1	2	3	4	5
750 °C	0.018	0.020	0.022	0.024	0.028
850 °C	0.026	0.036	0.044	0.046	0.053

750 °C 及 850 °C 已超過低碳鋼熔點溫度之 1/2，故如表 4 所見，呈約略擴散控制之拋物線率晶粒成長。參考棒與高溫腐蝕試棒，於相同條件之晶粒尺度近乎相同。

四、討論

為詳細探討影響高溫腐蝕後抗拉強度之因素，本研究先就腐蝕之金屬損失引起的截面積減損百分率，探討腐蝕量變之作用，再依顯微組織之資料評估質變之作用，進而提出一套高溫腐蝕後抗拉強度之預估方法。由於本研究設計不同方式，藉由比較不同設計之差值，分析各影響因素及數據取樣法之作用，因此為了簡化圖、表之表示和討論之方便性，茲定義下列用詞：

相對比(relative ratio)：係各項試驗之量測或計算值相對於其原始數值之比值。於本研究，各項比值均以百分比法表示之。

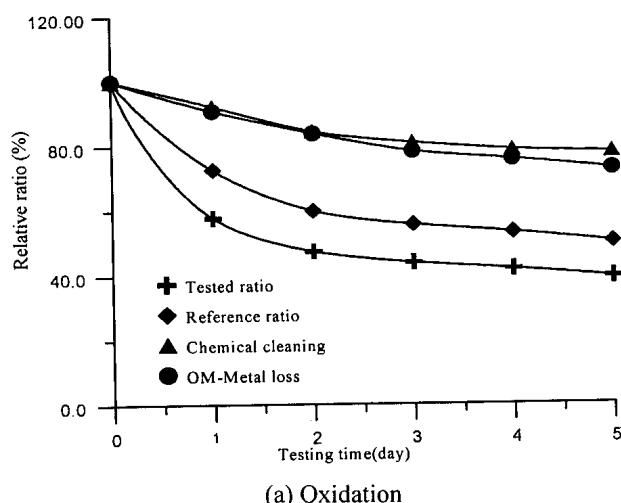
測試比(tested ratio)：係腐蝕後試棒抗拉強度除以原始素材之抗拉強度而得，其值表現出量變

與質變總反應之綜合影響。

參考比(reference ratio)：係腐蝕後試棒抗拉強度除以氬氣保護試棒抗拉強度之比值，其代表之物理意義乃為消除相變化之因素，但仍保留其餘質變與腐蝕量變之影響。

化學比(chemical cleaning ratio)：係由化學清洗法依式(1)獲得之金屬損失，依式(3)換算成截面積減損後存留百分比，其物理意義為單純由腐蝕量變之作用。

$$\text{截面積減損百分比} = \frac{(r - x)^2}{r^2} \times 100\% \quad (3)$$



(a) Oxidation

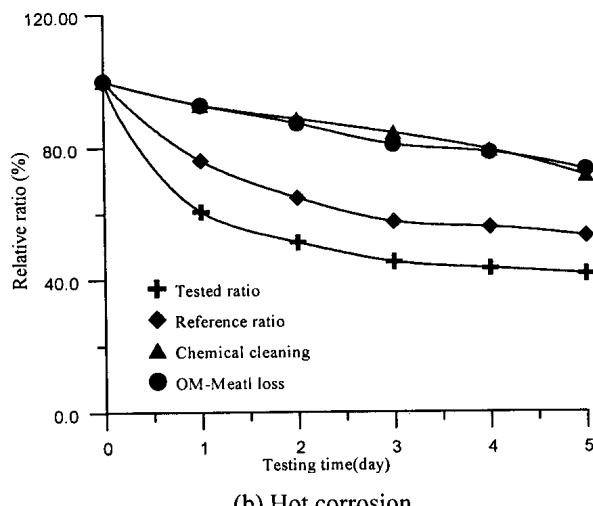


圖 2 S17CK 於 750 °C 高溫腐蝕各式評量比值之曲線圖。
(a) 氧化，(b) 热腐蝕。

Fig.2 The relative ratio curves of S17CK corroded at 750 °C. (a) Oxidation, (b) Hot corrosion.

其中， $r = 3\text{mm} \pm 0.01\text{mm}$ ，為試棒平行部半徑
 x 為金屬損失(mm)

因為平行部加工直徑最大誤差值為 0.02 mm，對半徑為 3mm 之試棒而言，面積影響僅達 0.67%，因此將之忽略不計。

金相比(OM-Metal loss ratio)：係由金相檢驗法依式(2)獲得之金屬損失，依式(3)之方式換算成截面積減損後存留百分率，其意義與化學比相同。

4.1 量變之影響

4.1.1 腐蝕形態

對 S17CK 而言，不論是在單純氧化或是氯化鈉熱腐蝕環境下，各試片的腐蝕形態均為全面性腐蝕。因此不須另外評估內部侵蝕(internal penetration)⁽⁵⁾孔洞於截面積之佔有比率，只須考慮金屬之損失之深度即可。

4.1.2 腐蝕量變

圖 2、3 各為 S17CK 於 750 °C、850 °C 測試比、參考比、金相比及化學比之相對比動力學曲線。由於 S17CK 高溫腐蝕之形態皆為全不具內部侵蝕之全面性型式，因此 S17CK 試片經氧化及熱腐蝕後，依式(2)所得之侵蝕總深度即為金屬損失，使得金相比和化學比相當接近。然而化學清洗法，是以全試片之重量損失除以初始之面積，依式(1)換算成線性之金屬損失。因此，當腐蝕量與試片表面積呈現較大之比值時，將因邊緣(edge)面積之重覆計算，使得在高腐蝕速率的情況，如表 1 所見，於單純氧化後，化學清洗法所得之線性之金屬損失小於金相法。而另一方面，在熱腐蝕之反應，若含有內部侵蝕形態，或含有具金相不易區分且可溶於化學清洗液之附

著性腐蝕產物時，化學清洗法之量測值會因而提高。是以在熱腐蝕兩式溫度的相對比圖形中，金相比及化學比之曲線幾乎相同。

觀察圖 2 及 3，金相比、化學比曲線與測試比、參考比曲線間，均呈現有相當程度的落差(gap)。顯示單純的腐蝕量變參數，並無法對低碳鋼於高溫腐蝕後之最大拉伸負載作完全的預估，另須將質變影響因素列入修正考慮。

4.2 質變之影響

由物理冶金及高溫腐蝕原理，推測熱軋低碳鋼於本研究試驗條件，可能引起的質變因素有屬於與成分變化有關的脫碳，及與顯微組織變化有關的退火、晶粒成長、相變化等因素。

4.2.1 脫碳

於碳鋼氧化過程中，鐵會先與氧反應而形成氧化鐵(FeO)，接著碳又會與氧化鐵反應，生成 CO₂，而造成低碳鋼之脫碳⁽⁷⁾。

對碳鋼之強度而言，若是增加碳含量，則其抗拉強度將隨之增加，如退火狀態之 1005 的抗拉強度為 352MPa，而 1030 則提高為 465MPa⁽⁸⁾；相反地，當脫碳反應發生後，低碳鋼抗拉強度將因此降低。因此，在預估碳鋼之抗拉強度減損時，必須考慮脫碳因素之影響。

雖然於脫碳後，碳元素之成份分佈並非連續之線性關係，但為簡化評量之運算，於本研究先以式(4)估計試片已脫碳之面積百分率。依表 2 之資料及式(4)之運算，於 750 °C 經 1 天後，脫碳之面積百分率為 75%，2 天後為 88%；於 850 °C 1 天後為 80.36%，而 2 天後則高達 99.5%，由金相觀察顯示，3 天後 750 °C 或 850 °C 均完全脫碳。

脫碳面積百分率：

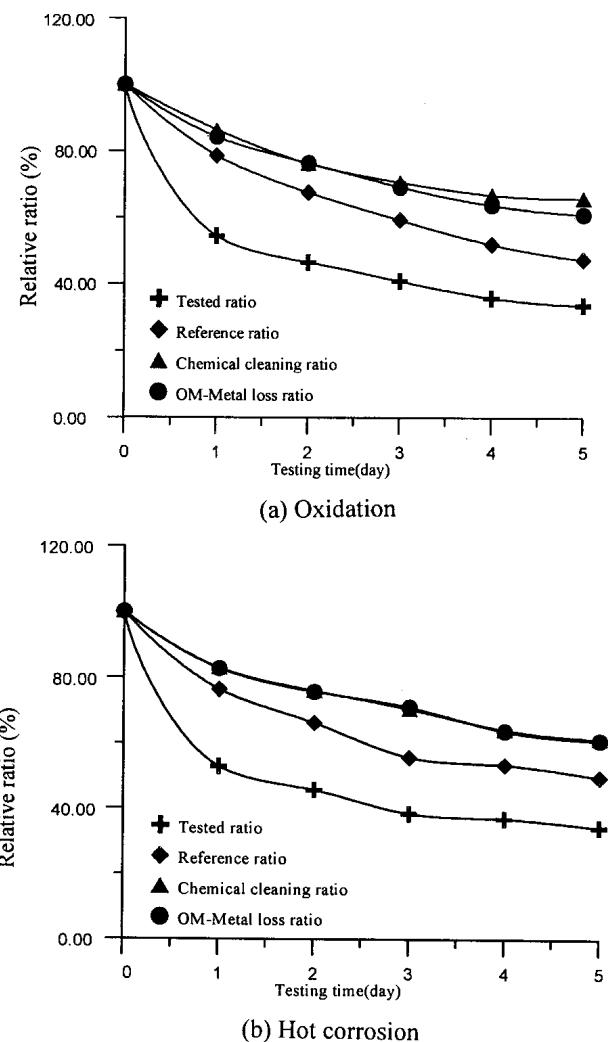


圖 3 S17CK 於 850 °C 高溫腐蝕各式評量比值之曲線圖。
(a) 氧化，(b) 熱腐蝕。

Fig.3 The relative ratio curves of S17CK corroded at 850 °C.
(a) Oxidation, (b) Hot corrosion.

$$DCA = \left(1 - \left[\frac{r-x-d}{r-x} \right]^2 \right) \times 100\% \quad (4)$$

其中， $r = 3 \pm 0.01\text{mm}$ ，為試棒之初始半徑
 X 為金相檢驗法所量之金屬損失深度(mm)
 d 為金相檢驗法所量之脫碳深度(mm)

由於脫碳將造成碳鋼強度的降低，因此以文獻值所查到之含碳量最低之 1005 碳鋼的強度 352MPa⁽⁸⁾，依分別計算再併聯之方式，以式(5)計算因脫碳後的抗拉強度值。其意義為不考慮腐蝕量變，但保留脫碳及其它顯微組織變化因素之作用。

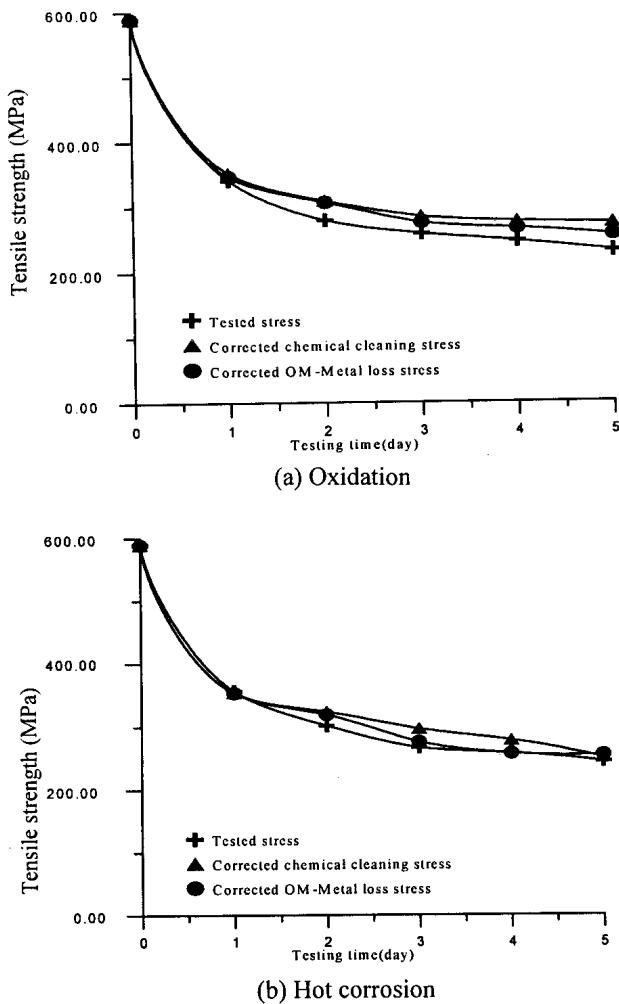


圖 4 S17CK 於 750 °C 後，經金屬損失及修正脫碳影響後之計算強度。(a) 氧化，(b) 热腐蝕。

Fig.4 The tensile strength corrected by both metal loss and decarburization effects when S17CK reacted at 750 °C. (a) Oxidation, (b) Hot corrosion.

脫碳修正強度：

$$\text{UTS}_{\text{dec}} = \text{DCA} \times \text{UTS}_{1005} + (1 - \text{DCA}) \times \text{UTS}_{\text{Ar}} \quad (5)$$

其中， UTS_{1005} 表示文獻 1005 之強度，為 352MPa，DCA 表示脫碳面積百分率(%)，依式(4)之計算， UTS_{Ar} 表該溫度通氫氣參考試棒之強度(MPa)。

若再將腐蝕之量變綜合考量，則其強度值應如式(6)所示，為脫碳修正強度值乘上金相比和化學比，進而獲得受到脫碳質變及腐蝕量變之預

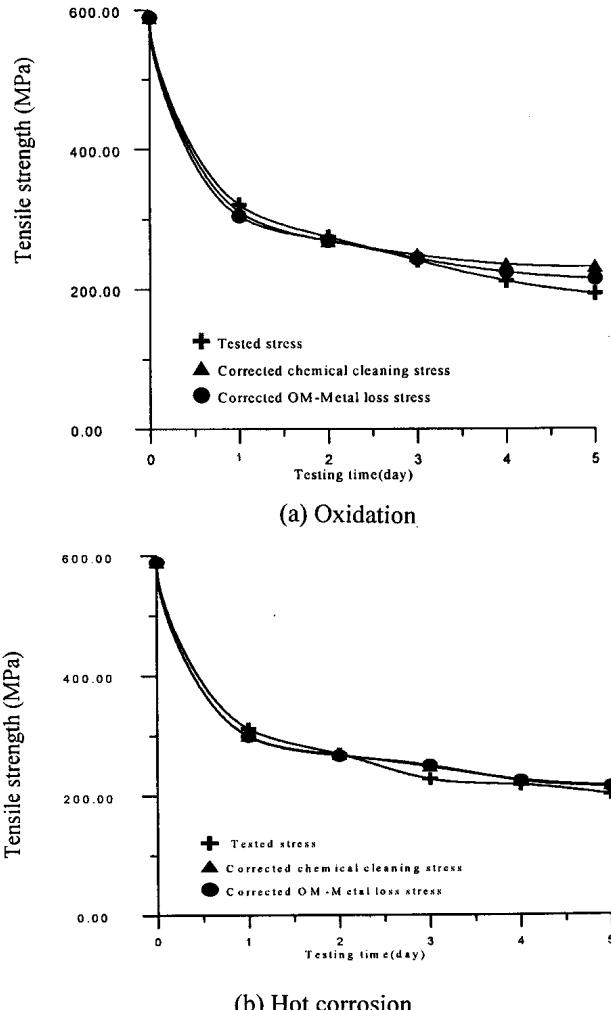


圖 5 S17CK 於 850 °C 後，經金屬損失及修正脫碳影響後之計算強度。(a) 氧化，(b) 热腐蝕。

Fig.5 The tensile strength corrected by both metal loss and decarburization effects when S17CK reacted at 850 °C. (a) Oxidation, (b) Hot corrosion.

期強度。

修正強度：

$$\text{UTS}_{\text{corrected}} = \text{Area loss}(\%) \times \text{UTS}_{\text{dec}} \quad (6)$$

其中，Area loss(%)代表選取之金相比或化學比， UTS_{dec} 為脫碳修正強度，依式(5)之計算。

如圖 4、5 所示，經式(6)修正後之抗拉強度與實際腐蝕試棒之抗拉強度相當接近，顯示脫碳對 S17CK 抗拉強度之影響顯著。亦即，750 °C 及 850 °C 之高溫氧化和 2mg/cm² 氯化鈉熱腐蝕之

抗拉強度減損主要是由高溫腐蝕導致之截面積減少及脫碳質變之兩項因素所作用。

如前所述，脫碳為連續之非線性關係，而圖 4、5 取用的脫碳深度為全脫碳深度，部份已脫碳但尚未完全脫碳之區域，於式(5)仍以 S17CK 之強度運算，因此計算值於圖中均顯示相較於實測值有高估之現象。

4.2.2 退火、相變化及晶粒成長

由於本研究之原始素材為軋延狀態，因此如表 3 於氬氣之參考試棒之抗拉強度值顯示，退火之效應於高溫處理之初期為一重要的作用因素。另一方面， $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 及 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 均未達 S17CK 之完全退火溫度 $885\text{ }^{\circ}\text{C}^{(9)}$ ，因此表 3 參考棒之強度均高於 S17CK 之完全退火強度。

脫碳對於相變化及晶粒成長也扮演著很重要的影響作用。審視 Fe-C 平衡圖，對於含碳 0.17wt% 的 S17CK， $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 及 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恰位於肥粒體/沃斯田體兩相共存區固溶線之上下兩端。然而，由於高溫腐蝕過程的脫碳，於 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 長時間反應後應呈完全之肥粒體， $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 亦具有相同之趨勢。因此，預期沃斯田體分解為肥粒體及波來體的反應量應該很有限，甚至於沒有發生。即，冷卻相變化於本研究之作用也應該很有限。

晶粒成長為原子越過晶界的熱活化反應，因此晶粒成長受到溫度的影響。而晶界移動到異相 (second phase) 後，如雪明碳體或沃斯田體形成之晶界大氣 (grain boundary atmosphere)，降低肥粒體晶界能量而減緩晶粒成長之速率。但如前所述，脫碳導致雪明碳體或沃斯田體相之含量隨鋼材之位置而有不同，使得各位置晶粒尺度會有差異，Hall-Petch 方程式⁽¹⁰⁾ 無法運用於本情況。然而，參考表 3 及表 4 之資料，於 5 天後晶粒尺度雖已成長為加倍，但參考棒之強度變化卻極為有限，故於本研究之試驗條件中，晶粒成長對抗拉

強度之影響應該不大。

在工程實務運作時，「簡便」是一項很重要的要求。各材料之應用溫度，也未必恰好等於參考資料可資查詢強度之處理溫度。而如圖 4、5 所見，以氬氣保護參考棒空白試驗之強度代入式(5)，概括承受退火、相變化、晶粒成長三項因素之作用，其結果仍具有很高準確度的結果，顯示於預估強度衰減時，空白試驗是一可行且必要之輔助試驗。

4.3 腐蝕環境、溫度的影響

腐蝕環境與溫度決定了高溫腐蝕的反應機制。文獻指出⁽¹¹⁾，當有鹽類沈積於試片表面，溫度低於鹽類熔點，則腐蝕較慢；相反地，溫度高於鹽類熔點時，腐蝕速率將明顯增快。此外對 S17CK 而言，長時間之高溫腐蝕，由於組成元素單純，因此不會有內部侵蝕之腐蝕形態。

在碳鋼系統，反應溫度對脫碳、晶粒成長速率、相變化等皆有作用。但如 4.2.2 節所述，對於非腐蝕之影響因素，可由於氬氣之空白試驗值代入式(5) 概括承受。

4.4 抗拉強度影響因素綜合評估

針對本研究之試驗結果與討論分析，對於熱軋 S17CK 鋼棒抗拉強度之影響因素、重要程度、作用機制及資料之取樣方法，簡要整理於表 5。由於各影響因素之反應速率不同，所以各因素於不同階段之相對重要性各自有不同。就本研究熱軋狀態之 S17CK 鋼棒於 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上之溫度，由表 3 參考棒之抗拉強度值所見，於最初始階段，退火效應無疑地是最重要的影響因素。而後之初期階段，脫碳氧化速率快於鐵原子之氧化損失，因此脫碳成為此一時期之最重要的影響因素。當鋼材之脫碳進行到一定程度後，由於碳成分梯度

表 5 影響低碳鋼抗拉強度之因素評估表
Table 5 The evaluation of factors that influence the tensile strength of steels.

影響因素	作用時期及重要程度	作用機制	資料及其取樣方法
金屬損失	<ul style="list-style-type: none"> 全時期 於後期為最主要之作用因素 	減少截面積	金屬損失 由金相或化學清洗法 以金相檢驗法較準
腐蝕形態	<ul style="list-style-type: none"> 全時期 於 S17CK 無內部侵蝕孔洞，本因素不須考慮 	內部侵蝕孔洞 會減少截面積	金相檢驗
高溫腐蝕反應機制	<ul style="list-style-type: none"> 全時期 決定預估腐蝕金屬損失量之依據 		附品試驗 重量變化或金屬損失之動力學資料分析
脫碳	<ul style="list-style-type: none"> 前期 於前期為主要之作用因素完全脫碳後則無作用 	脫碳區域之強度降低	附品試驗 金相檢驗或成分分析
退火	<ul style="list-style-type: none"> 最初始階段 作用之期限與高溫腐蝕溫度有關 	消除加工強化 降低強度	
晶粒成長	<ul style="list-style-type: none"> 全時期 相對於碳鋼之高腐蝕速率，本因素可忽略不計 	降低強度	由保護氣氛且同熱處理條件之試棒的拉伸試驗予以概括評估
相變化	<ul style="list-style-type: none"> 昇、降溫時期 難以評估 	改變組織 改變強度	

之降低，使得脫碳氧化速率減緩，甚至因脫碳到達極限值而停止脫碳，此時鐵原子之氧化金屬損失遂成為主導後期強度衰減之最重要影響因素。

五、預估高溫腐蝕後最大拉伸負載之建議方式

在高溫腐蝕環境下，材料受到腐蝕量變與其他質變因素之影響。為預估金屬或合金於高溫腐蝕環境所能承受之最大拉伸負載，綜合前述之結果與分析，本研究建議之實施流程如圖 6 所示，各作用因素之簡要取樣方法如表 5 所示。

5.1 反應機制之評估

為評估高溫腐蝕之反應機制，首先必須進行一組至少三個取樣時間的先導試驗。先導試驗的取樣時間愈多、愈長，則其外插預估結果會愈準

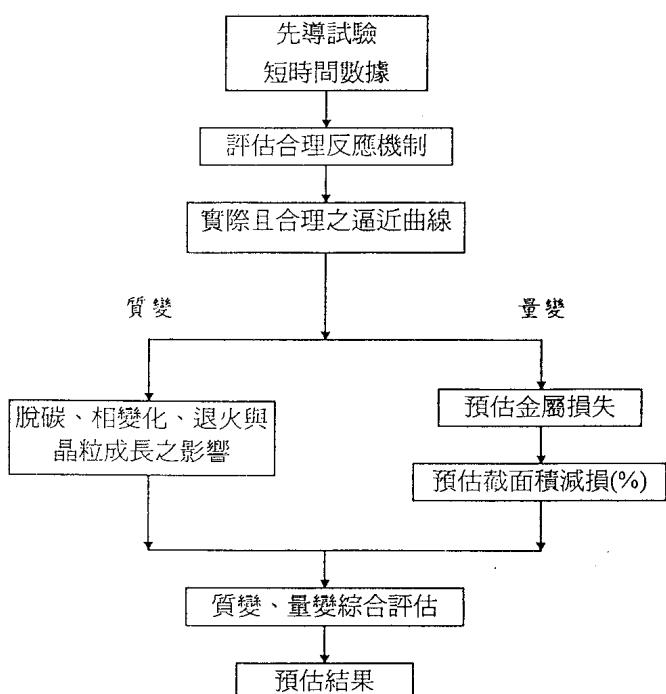


圖 6 預估抗拉強度之流程圖

Fig.6 The flow chart of estimating procedure for tensile strength.

確。

就高溫腐蝕之反應機制而言，高溫氧化一般為拋物線型式之擴散反應，而於氯化鈉熱腐蝕環境，若氯化鈉持續存留於試片表面，則傾向於線性之界面反應。經由先導試驗幾組短時間之數據，研判其反應機制後，得依反應機制之型式選取適當之逼近曲線(curve fitting)進行外插預估腐蝕之量變。若錯用反應機制，將導致嚴重的錯誤預估⁽¹⁾。

5.2 量變之評估

對於全面性腐蝕，可由化學清洗法經式(1)計算或金相檢驗法直接量測得到金屬損失深度之數據。以化學清洗法試驗時，一般而言，只要試片之原始面積大於 10cm^2 ，一支量測精度 0.01mm 的卡尺和一部精度達 1mg 的量秤即可進行，在實務上非常方便；但如 4.1.2 節所述，清洗量及清洗時間則較難以掌握。相對地，金相檢驗法雖較準確，但為使式(2)之 T_0 能適用於全部截面，因此必須以磨床加工以獲得 μ 級之精度，就非磁性之材料而言，試片製作極為艱辛。此外，對於具內部侵蝕形態之評估，如 Fe-Ni-Cr 系合金於氯化鈉之熱腐蝕⁽¹²⁾，則只能藉助金相設備而得到金屬損失、侵蝕總深度之數據，以式(5)之計算得到其截面積減損百分率，最後再以影像分析技術分析內部侵蝕孔洞之分佈及佔有率再修正之。

5.3 質變之評估

對於成分引起的質變，於碳鋼系統考慮的是脫碳，即選擇性氧化(selected oxidation)之作用。

對於顯微組織引起的質變，如表 5 所示，包含退火、晶粒成長和相變化等。其中，相變化又包含了昇降溫引起的相變化，以及恆溫之固溶或

析出等的可能反應型式，是表 5 所有作用因素中最難以理論計算評估的。因此，必須進行無腐蝕量變之空白試驗，直到量測到一個終端穩定值為止，由此參考試棒之測試值代入式(5)概括代表所有顯微組織引起質變的修正參考值。

5.4 以外插預估抗拉強度之實例

為檢視本研究所提出預估方法之正確性，茲以 $0 \sim 4$ 天之數據預估腐蝕 5 天後之抗拉強度。

(1) 反應機制之評估

本研究各條件中金屬損失之型式，除 S17CK 於 750°C 氯化鈉熱腐蝕傾向於直線率之外，其餘均呈現拋物線之型式。依圖 6 揭示之流程，首先須得到 S17CK 於腐蝕環境下經 $0 \sim 4$ 天之侵蝕深度曲線，再以曲線逼近方法(curve fitting)找出該變化量之近似方程式，利用外插進行預估其侵蝕深度。

表 6 為預估第 5 天後之金屬損失值，預估結果顯示，若錯用反應機制，以拋物線率反應外插預估直線率之界面反應時，將會低估其反應量。相反地，若以直線率反應外插預估拋物線率之擴散控制反應時，則將高估其反應量。

(2) 量變與質變之影響

表 7 中 S17CK 之預估強度為經過式(6)之綜合修正強度。另由表 2 知，3 天後已完全脫碳。因此，式(5)脫碳百分率值 DCA 取為 1，最後再考慮腐蝕量變之作用，由式(6)計算之抗拉強度。

(3) 誤差分析

由表 7 可知預估與實際強度略有差距，其原因主要為 1005 為一般金屬材料手冊中，有強度可參考之最低碳含量鋼種。而實際上，脫碳後含碳量可能低於 0.05wt\% ，所以由 1005 之強度進行修正，將高估其強度。此外，如 4.2.1 節所述，實際有發生脫碳之深度必不小於全脫碳深度，以及忽略晶粒成長之效應，也都將造成將強度的高

表 6 以不同反應機制預估 S17CK 於 5 天後之金屬損失量

Table 6 The tested and estimated metal loss of steels after 5 days by different reaction mechanisms.

Reaction	Unit : mm			
	Oxidation		Hot corrosion	
Temperature (°C)	750	850	750	850
Tested value	0.445	0.659	0.435	0.657
Estimated by linear rate law	0.524	0.788	0.454	0.768
Estimated by parabolic rate law	0.430	0.650	0.367	0.639

Note : The bold style in table indicates the proper estimating value.

表 7 高溫腐蝕 5 天後抗拉強度之實際值與預估值

Table 7 The tested and estimated tensile strength for steel after 5 days reactions.

Reaction	Unit : MPa			
	Oxidation		Hot corrosion	
Temperature (°C)	750	850	750	850
Tested value	231	192	245	202
Estimated value	258	216	254	2184
Error (%)	+11.94	+12.17	+3.56	+8.11

估。其餘原因，則為取樣量之多寡與有效位數之取捨累積所產生。

六、結論

- 熱軋低碳鋼受高溫腐蝕後，抗拉強度衰減之主導機制隨反應之進行時間而有變化。於高溫腐蝕之初始階段，退火是主要的作用因素；此後，由脫碳所主導。於已脫碳之後期反應，因腐蝕而引起的截面積減損量變，則為抗拉強度衰減之最主要作用因素。
- 對 S17CK 而言，以金相檢驗法、化學清洗法所得之截面積減損百分率僅能表現出腐蝕之量變作用；因此，若欲評估其抗拉強度之減損時，則必須將脫碳、退火、晶粒成長、相變化等質變因素列入考慮。
- 由實驗結果得知，若欲以小試片預估相同材料於高溫腐蝕之強度，必須先得到該材料於腐

蝕環境下之金屬損失深度或侵蝕深度曲線圖，利用曲線逼近方法找出合理反應機制之曲線變化方程式，縱合考慮質變與量變之作用，再進行外插來預估其變化量。

誌謝

本研究承國科會 NSC 85-2216-E011-029 經費援助，特此致謝。

參考文獻

- 周士琦、王朝正，防蝕工程，10 (1996) to be published。
- CNS 7379-G3140，“鍋爐及熱交換器用碳鋼鋼管”，民國 84 年 6 月 26 日。
- CNS 8696-G3169，“鍋爐及壓力容器用碳鋼及鉻合金鋼鋼板”，民國 84 年 10 月 27 日。
- “Standard Recommended Practice for Preparing, cleaning, and Evaluating,”, ASTM Designation

- G1-88, ASTM Committee Standards.
5. G. Y. Lai., in: *High Temperature Corrosion of Engineering Alloys*, ASM (1990) 10.
 6. "Standard Recommended Practice for Simple Static Oxidation Testing," ASTM Designation G54-84, ASTM Committee Standards.
 7. K. N. Stafford, P. K. Datta, H. Chu, and Gray, *Oxid. Met.*, 43 (1995) 491.
 8. H. E. Boyer, T. L. Gall., in: *Metals Handbook Desk Edition*, ASM (1984) 4·20.
 9. P. M. Unterweiser, H. E. Boyer and J. J. Kubbs, in: *Heat Treater's Guide Standard Practices and Procedures for Steel*, ASM (1988) 28.
 10. R. E. Reed-Hill, in: *Physical Metallurgy Principle*, 3rd Ed., PWS-Kent Publ. Co., (1992) 193.
 11. Y. Shinata, *Oxid. Met.*, 27 (1987) 315.
 12. C. J. Wang, J. W. Lee and C. H. Kao, in: "NaCl-induced Hot Corrosion of Stainless Steel and Fe-Mn-Al-C Alloy", Proceeding of the 9th Asian-Pacific Corrosion Control Conference, Ed. by S.L.I.Chan and W.T.Tsai, 1 (1995) 141-146. °