

# 310 不鏽鋼於 850°C 含一大氣壓 SO<sub>2</sub> 氣氛下的 融鹽熱腐蝕行爲

李承士 謝克昌 \*

The Hot Corrosion Behaviour of SS310 at 850°C under 1 atm SO<sub>2</sub>

*Lee Cheng-Shi and Hsieh Ker-Chang\**

## 摘 要

本研究探討 310 不鏽鋼在 850°C，(一大氣壓) 二氧化硫的氣氛下，表面鍍 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 及 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+NaCl 對鋼材的熱腐蝕行爲；研究顯示，僅含硫酸鈉的腐蝕性很小，但當硫酸鈉中添加少量的氯化鈉時，由於受到氯的影響，腐蝕速率會快速的增加。當氯化鈉含量達到 100% 時，對 310 不鏽鋼的侵蝕行爲極為嚴重，且其試片表面的氧化層可分為三層。最外層（第一層）為一較緻密的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 層，其中並分佈著 FeS 硫化物顆粒。中間層（第二層）為多孔性的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層，也發現有 Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 硫化物。最內層（第三層）為一內硫化層，此層在高溫下為液態，並會沿著晶界上的孔洞向內部侵蝕，其成份會隨著侵蝕深度的不同而改變，由於此液態硫化層的關係，氧化層極易從硫化層 / Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層的界面分離，而 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 之間的附著性相較之下較好。

關鍵詞：不鏽鋼；熱腐蝕；氯化鈉

## ABSTRACT

The hot corrosion behavior of 310 stainless steel coated with Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+NaCl was studied at 850°C under 1 atm SO<sub>2</sub>. The results showed that little effect was observed by Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> coating, but addition Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> with small amount of NaCl would increase the corrosion kinetics markedly. When the samples were coated with pure NaCl, the scale consisted of three layers. The outermost layer (layer 1) was Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> which contained FeS with dissolved Ni. The middle layer (layer 2) was Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> which contained Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> with dissolved Fe. The innermost layer (layer 3) was a liquid sulfide layer whose composition varied with the layer depth and grain boundary location. Because of the presence of liquid phase, the spallation was observed at the Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/layer 3 interface, while the adherence between Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was better.

Key Words: stainless steel; hot corrosion; NaCl.

## 前 言

許多材料在含硫，高溫的條件下操作一段時間

之後，往往會在表面上發現一些鹽類的沉積，例如硫酸鈉、硫酸鉀以及一些氯化物等，這些鹽類在高溫下會加速材料的腐蝕行爲，使材料的使用

\* 國立中山大學材料科學研究所

Institute of Materials Science and Engineering National Sun Yat-Sen University

壽命縮短。關於氯化物會加速材料腐蝕速率的原因，已有許多人作過研究<sup>(1-4)</sup>，由於氯離子會使氧化層破裂、起泡、剝離，並產生許多的微小裂縫，外部的腐蝕性氣體沿著裂縫向合金內部擴散，在晶界上和合金元素產生易揮發的氯化物<sup>(5)</sup>，並留下許多孔洞，造成腐蝕速度的增加。而根據 Hossain<sup>(3)</sup> 等人的研究，氯會進入氧化層中，並取代其中的氧離子，而使得氧化層中的缺陷增加，而使得金屬離子向外擴散和氧離子向內擴散的速率增大。而當氣氛中含有 Cl、HCl<sup>(6)</sup> 的氣體時，也有類似的加速腐蝕的行為。本文將主要討論硫酸鈉、氯化鈉在 850°C，一大氣壓之二氧化硫氣氛下，對 SS 310 不鏽鋼的腐蝕行為，並配合 EPMA 分析腐蝕產物的成份。

### 實驗步驟

將 310 不銹鋼（成份如下）切成 10mm × 10mm × 1mm 之大小，用砂紙磨至 #600，然後用丙酮在超音波振盪器中清洗五分鐘，再用去離子水沖洗，吹風機吹乾。

|     | 鐵   | 鎳  | 鉻  | 碳    | 錳 | 矽   |
|-----|-----|----|----|------|---|-----|
| Wt% | bal | 20 | 25 | 0.25 | 2 | 1.5 |

將試片加熱至 150°C 左右，然後噴灑氯化鈉或硫酸鈉之飽和溶液在試片上，使其附著量為 3mg/cm<sup>2</sup>。然後試片用白金線吊著，置於石英坩堝中，然後放置於爐中加熱。每隔 30 秒收集一次重量值。腐蝕完畢之試片立刻作微觀結構的分析。實驗裝置見圖 1。為了避免試片中的某些產物溶解，在製作金相的過程中，採用乾磨的方式，而拋光過程使用鑽石膏並配合油性潤滑劑。

在相的分析及定量方面主要是由波長分散光譜儀 (Wavelength - dispersive spectrometer, WDS) 來決定，所使用的儀器為 Jeol JXA-8900。在定量分析方面分別以氧化鋁、純鐵、純鎳、純鉻、

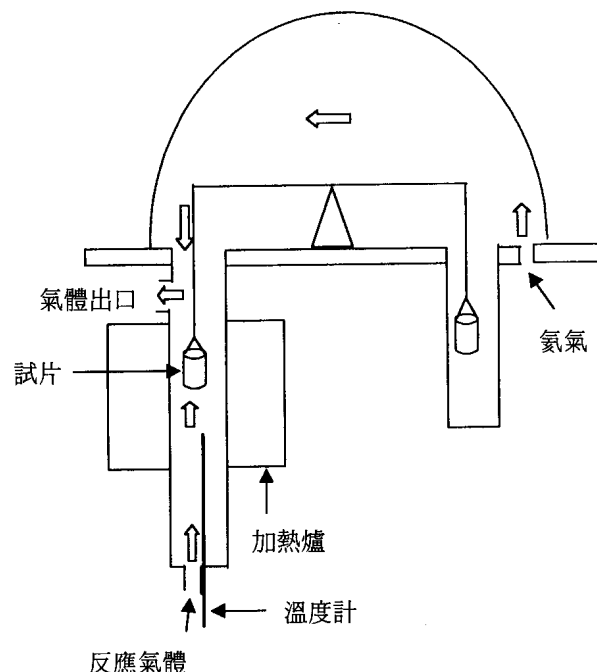


圖 1 實驗裝置圖。

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus.

Pyrite (FeS<sub>2</sub>)、氯化鈉當作標準試片。分析氧化物時加速電壓為 15KeV，分析硫化物或合金時為 20KeV，電流為 4x10<sup>-8</sup> 安培。

### 結果與討論

純的硫酸鈉對 310 不鏽鋼在高溫，二氧化硫的氣氛下的腐蝕性很小，在反應一開始的時候，會立刻形成一層具有保護性的氧化層，隨著時間的增加，重量變化並不大，內部合金也沒有明顯的被侵蝕現象，如圖 2 所示。當硫酸鈉中添加少量的氯化鈉時，腐蝕速率會快速的增加，合金內部出現了大量的孔洞，並有很明顯的缺鉻層，同時氧化層的厚度和在硫酸鈉中相比增厚很多，但是卻不具有太好的保護性與附著性，隨著氯化鈉含量的增加，腐蝕速度也跟著增加，當氯化鈉含量達到 100% 時，對 310 不鏽鋼的侵蝕速度極為嚴重，見圖 3。

當 310 不鏽鋼在表面覆蓋的鹽類為純氯化鈉

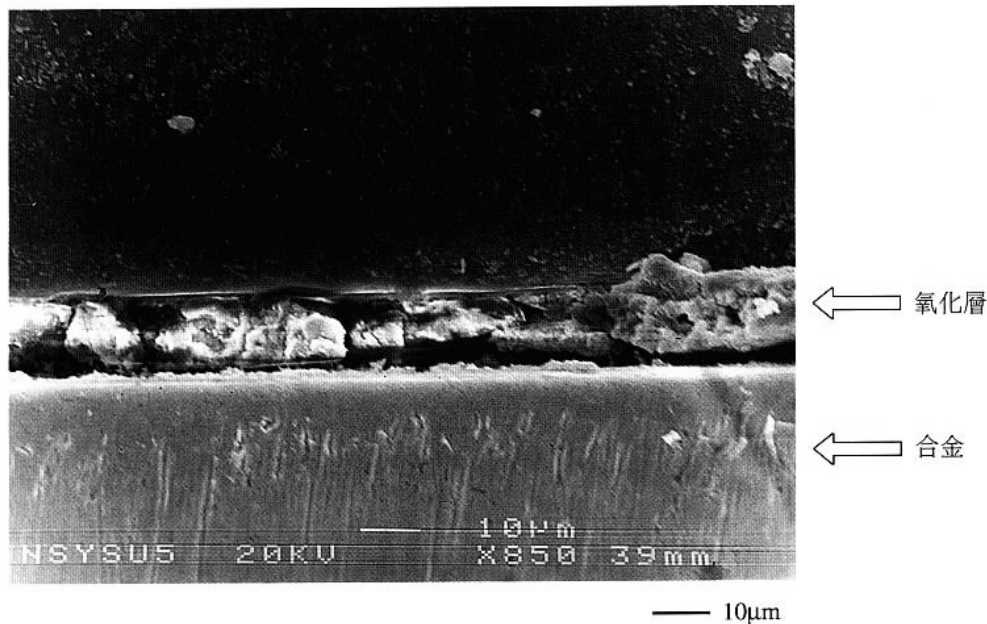


圖 2 試片在表面覆蓋硫酸鈉時，表面形成一層氧化層，且合金內部並無明顯之腐蝕行為 (850°C，一大氣壓  $\text{SO}_2$ ，48 小時)。

Fig. 2 The oxide scale formed on sample surface coated  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  at 850°C in 1 atm  $\text{SO}_2$ . The interior of the sample was not corroded markedly by  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

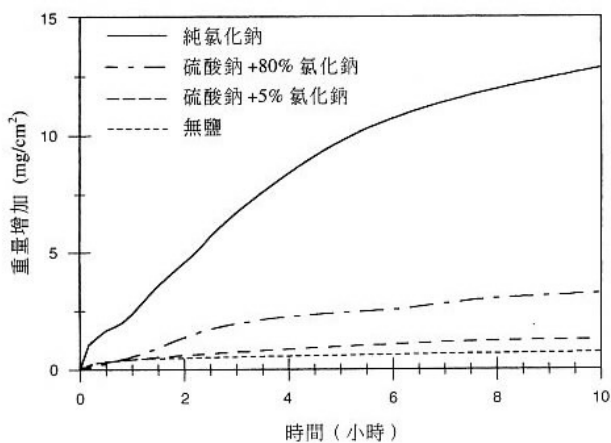


圖 3 試片在 850°C，一大氣壓的二氧化硫，表面在覆蓋各種不同成份鹽類時的腐蝕速率曲線圖。

Fig. 3 TGA measurement results of various salt coated samples at 850°C, 1 atm  $\text{SO}_2$ .

時，試片表面的氧化層可分為三層，如圖 4 所示。最外層（第一層）為一較緻密的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  層。中間層（第二層）為多孔性的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  層。最內層（第三層）

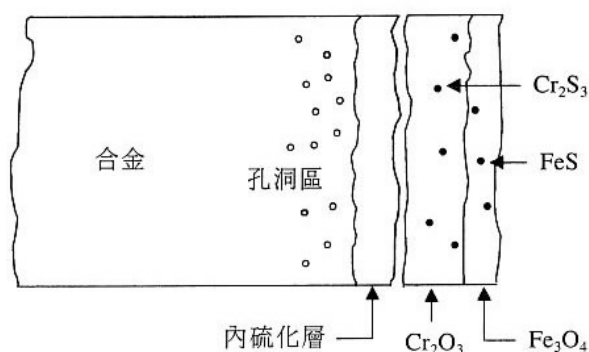
為一內硫化層，此層在高溫下為液態，並會沿著晶界上的孔洞向內部侵蝕。在此層之下，分佈著大量的孔洞，其深度大約為內硫化層的 5 倍。

在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  層中也分佈有  $\text{FeS}$  之硫化物顆粒，如圖 5 所示。由 WDX 所作的成份分析結果為  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  相（鐵 41.1at%，鉻 0.25at%，氧 57.8at%，鎳 0.38at%）， $\text{FeS}$  相（鎳 15at%，硫 50.6at%，鐵 34at%，鉻 0.2at%）。而在  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  層中也發現有  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  硫化物顆粒的存在，如圖 6。成份為  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  相（鐵 0.85at%，鉻 39.6at%，氧 59.5at%，鎳 0.02at%）， $\text{Cr}_2\text{S}_3$  相（鉻 34.8at%，硫 60at%，鐵 4.55at%，鎳 0.44at%）。

第三層內硫化層在試片冷卻之後，表面會出現許多的裂痕，見圖 7 (a)。且其成份會隨著侵蝕深度的不同而改變，在接近表面的地方，成份為鐵 23at%、鎳 22at%、氧 37at%、硫 16at%，隨著深度的增加，到達此液態相最深的地方，也就是大



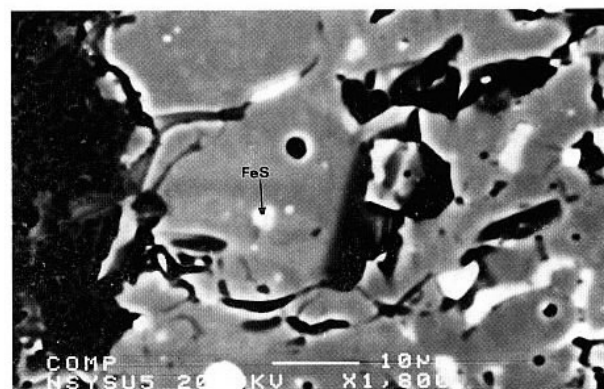
(a)



(b)

圖 4 (a) 試片在表面覆蓋純氯化鈉，一大氣壓之二氧化硫，48 小時後，以背向式電子 (BSE) 觀察之試片腐蝕情況。(b) 氧化層之結構示意圖，最外層 (第一層) 為一較緻密的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  層，在此層中分佈有  $\text{FeS}$  硫化物顆粒的存在。中間層 (第二層) 為多孔性的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  層，此層中也分佈有  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  之硫化物顆粒。最內層 (第三層) 為一內硫化層，主要的成份為鐵、鎳、硫、氧，其百分比隨深度的不同而改變。再往合金內部則有大量的孔洞分佈。而在  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  層和內硫化層之間的縫隙為試片冷卻過程所造成。

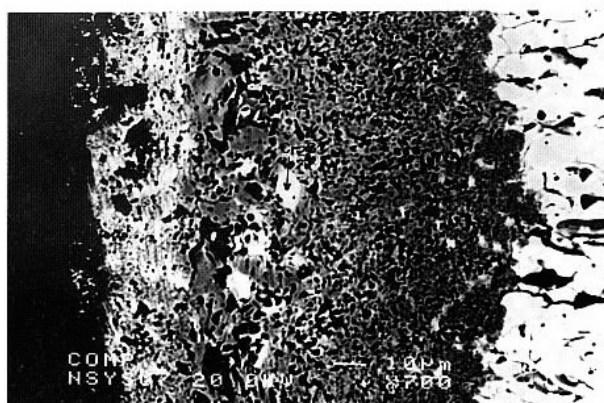
Fig. 4 (a) BSE micrograph of 310 stainless steel coated pure NaCl at 850°C, 1 atm  $\text{SO}_2$  for 48 hours. (b) Schematic diagram illustrating three scale-layers, consisting of outermost  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , the middle one (layer 2)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , and the innermost one (layer 3) was an internal sulfide layer primarily composed of Fe, Ni, S, and O. The crack between layer 2 and 3 was separated after cooling.



10 μm

圖 5 以 BSE 觀察  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  層，白色顆粒狀的為硫化物  $\text{FeS}$ 。

Fig. 5 BSE micrograph of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  layer which contained dispersed  $\text{FeS}$  particles.

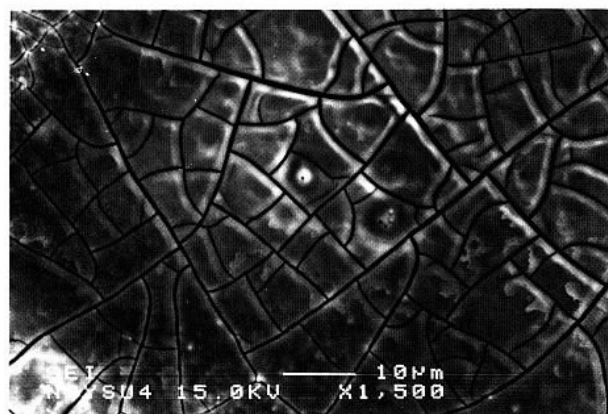


10 μm

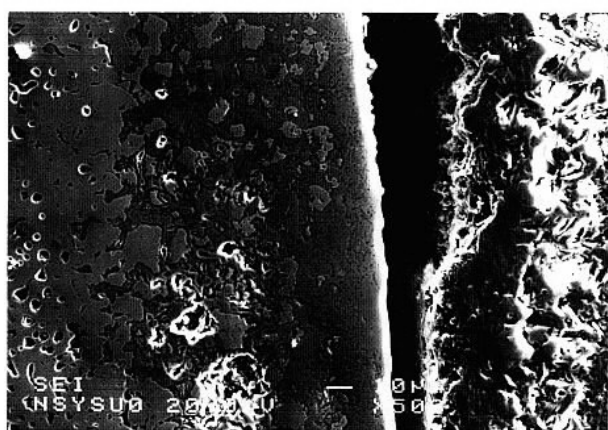
圖 6 以 BSE 觀察  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  層，白色顆粒狀的為硫化物  $\text{Cr}_2\text{S}_3$ 。

Fig. 6 BSE micrograph of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  Layer which contained dispersed  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  particles.

約 90 μm 的深度時，鐵含量會增加到 31at%，鎳含量則減少到 13at%，氧和硫的含量則沒有變化。在定量分析以及高倍率顯微鏡的觀察下顯示此內硫化層冷卻後為單一相。由於此液態硫化層的存在，使得在高溫下合金元素透過此層的擴散速率加快，在經過 48 小時的腐蝕之後，我們還可以在此層中發現島狀的合金基材，見圖 7 (b)，顯示此硫化層



(a)



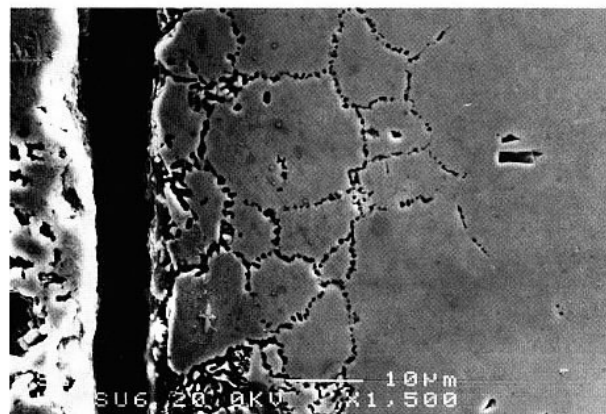
↑  
內硫化層      氧化層  
(b)

圖 7 (a) 試片在表面覆蓋純氯化鈉，一大氣壓之二氧化硫，48 小時後，內硫化層之表面。(b) 為硫化層橫截面。

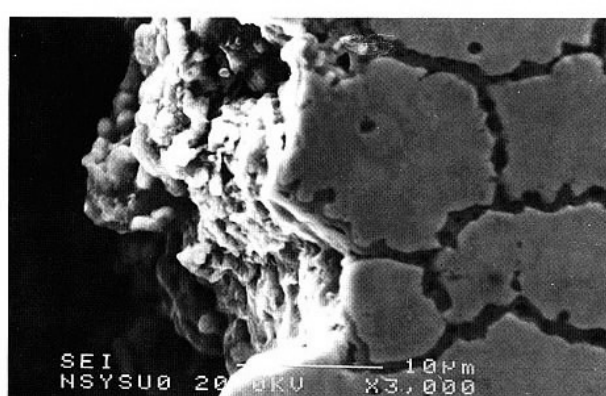
Fig.7 (a)The plan-view of the innermost layer (layer 3) surface at 850°C, 1 atm SO<sub>2</sub> for 48 hours. (b)The cross section of (a).

在高溫下會侵蝕合金的表面。另外由於此液態硫化層的關係，氧化層極易從硫化層 / Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層的界面分離，而 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 之間的附著性相較之下較好。

在開始腐蝕經過 1 分鐘後，試片由於受到氯的侵蝕，只能在合金內部的晶界上發現孔洞，但此



(a)



(b)

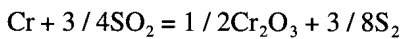
圖 8. (a) 試片在表面覆蓋純氯化鈉，一大氣壓之二氧化硫，1 分鐘之腐蝕情形。(b) 30 分鐘之腐蝕情形。

Fig.8 (a) SEM micrograph of 310 stainless steel coated with NaCl corroded at 850°C, 1 atm SO<sub>2</sub> for 1 min.(b)same as (a) but for 30 min.

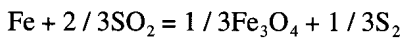
時尚未形成硫化層，如圖 8 (a)，且經由定量分析的結果顯示，在孔洞週圍以及合金 / 氧化層界面的合金元素成份並沒有明顯的改變。經過 30 分鐘之後，在合金表面及晶界上發現液態硫化層，見圖 8 (b)。

310 不鏽鋼在 850°C，一大氣壓二氧化硫的氣氛下，表面覆蓋氯化鈉時的腐蝕機制以圖 9 說明。在反應一開始，由於試片表面的氯會先沿晶界向內部侵入，和合金中的鉻反應成易揮發的 CrCl<sub>3</sub>，

並在原位置留下孔洞。此時表面已經立即長了一層氧化層，此時由於氯對外部氧化層會造成破壞<sup>(7)</sup>，使其產生一些微小的裂縫，二氧化硫氣體分子可以順著裂縫進入金屬/氧化層界面，和合金元素產生反應，見圖 9 (a)。由於這個效應，使得表面覆蓋純氯化鈉或部份氯化鈉的試片的腐蝕速率大於在硫酸鈉中的腐蝕速率。另一方面二氧化硫在氧化層中也會和向外擴散的鐵、鉻反應並生成硫化物。由於二氧化硫和鐵、鉻反應生成氧化物的過程中，會釋放出硫的氣體，如下式



$$\Delta G_{1123K}^0 = -203.346 \text{ Kjoules}$$



$$\Delta G_{1123K}^0 = -59.22 \text{ Kjoules}$$

釋放出的硫氣體又和合金中的元素形成液態硫化層。此液態相又會沿著先前氯侵蝕後所留下的孔

洞侵入，因此在一段時間之後，就可以在表面及晶界上發現此液態相，如圖 9 (b)。此相漸漸將靠近邊界部份的孔洞填滿，同時氯的侵蝕作用仍然持續，使孔洞更向合金內深入，此時孔洞只出現在較深的地方，見圖 9 (c)。由於二氧化硫氣體分子不斷經由氧化層中裂縫向內擴散，鐵、鉻等元素也向外擴散，氧化層和內硫化層慢慢增厚，如圖 9 (d)。隨著時間的增加，在合金靠近內硫化層的邊界附近，元素的成份將會逐漸改變，在 20 小時之後，鐵/鎳比例由 2.72 降至 2.55，鉻/鎳比例由 1.33 降低至 0.7，這顯示有大量的鉻向外部擴散，造成基材有缺鉻的現象，雖然鐵的成份也有下降得趨勢，但和鉻相比並不明顯。

## 結 論

310 不鏽鋼在表面覆蓋硫酸鈉，溫度為 850°C，一大氣壓之二氧化硫氣氛下，腐蝕 48 小時之

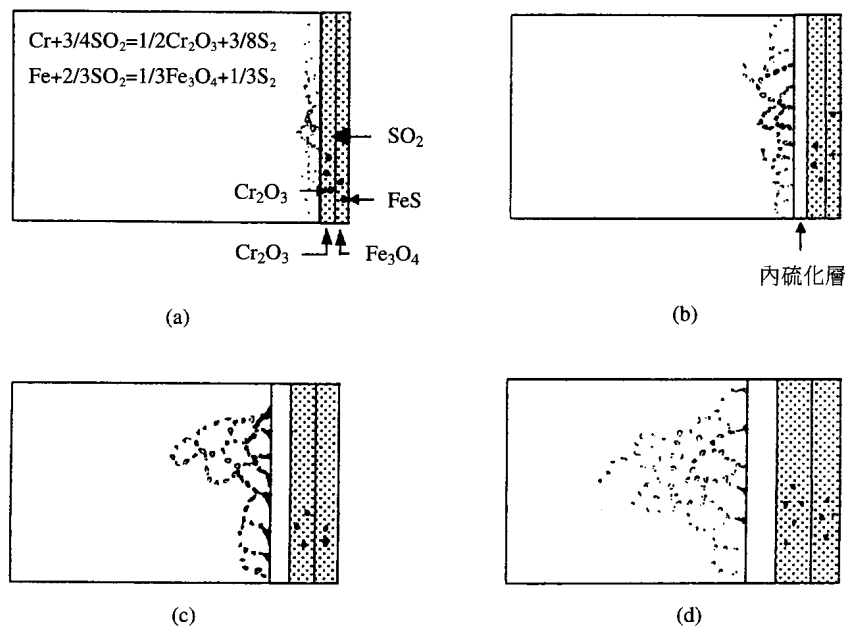


圖 9 試片在表面覆蓋純氯化鈉，850°C，一大氣壓二氧化硫下之腐蝕機制示意圖。

Fig.9 Schematic diagram illustrated the corrosion of 310 stainless steel by NaCl at 850°C in 1 atm SO<sub>2</sub>.

後，在表面會生成一層保護層，而合金內部並沒有明顯的被腐蝕的情況，但是當硫酸鈉中加入少量的氯化鈉時，腐蝕情況明顯的增加，合金內部出現許多孔洞，氧化層的附著性也變差，隨著氯化鈉含量增加，腐蝕情況也跟著增加。當試片表面覆蓋的完全是氯化鈉時，腐蝕速率變的非常快速，且試片表面的氧化層可分為三層，最外層（第一層）為一較緻密的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  層，在此層中發現有  $\text{FeS}$  硫化物顆粒的存在。中間層（第二層）為多孔性的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  層，此層中也分佈有  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  之硫化物顆粒。最內層（第三層）為一內硫化層，此層在高溫下為液態，並會沿著晶界上的孔洞向內部侵蝕，且其成份會隨著侵蝕深度的不同而改變，在接近表面的地方，成份為鐵 23at%、鎳 22at%、氧 37at%、硫 16%。由於此液態硫化層的出現，合金中的鐵、鎳等元素將經由此液態相往外部擴散，而使合金內部出現缺鐵和缺鎳區。

## 致謝

感謝國科會 (NSC 86-2216-E-110-019) 對本實驗研究的支持。

## 參考文獻

1. N. Hiramatsu, Y. Uematsu, T. Tanaka and M. Kinugasa, *Material Science and Engineering*, 120, 319 (1989) .
2. Y. Shinata and Y. Nishi, *Oxidation of Metals*, 26, 201 (1986) .
3. M.K.Hossain, S.R.J.Saunders, *Oxidation of Metals*, 12,1 (1978) .
4. D.K. Misra and R.Sivakumar, *Oxidation of Metals*, 25,83 (1986) .
5. Xuejin Zheng and Robert A.Rapp, *Oxidation of Metals*, 48, 527 (1997) .
6. H.Chu, P.K.Datta, K. N.Strafford, *Oxidation of Metals*, 43, 491 (1995) .
7. R.C.Hurst, J.B.Johnson, M.Davies, P.Hancock. Proc.C.E.G.B.Conf. on Corrosion and Deposition in Gas Turbines. London, Dec., 1972.