

# 高溫配管用鉻鉬鋼於水蒸汽氣氛之氯化鈉熱腐蝕

王裕賢、王朝正、趙志鴻

## The Hot Corrosion Behavior of Cr-Mo Steels with NaCl Deposits in Humidity Atmospheres

*Yuh-Shyan Wang, Chaur-Jeng Wang, and Jyh-Hong Jaw*

### 摘 要

針對 STPA 24、STPA 26 二式合金，於 450°C、600°C 及 750°C 噴覆 2mg/cm<sup>2</sup> 氯化鈉之 0% $H_2O$ 、10% $H_2O$ 、50% $H_2O$  流動氣氛，探討腐蝕氣氛源及水蒸汽之作用。在含水蒸汽的氣氛中，合金之腐蝕以解離機構進行，不易形成保護性之  $Cr_2O_3$ ，腐蝕皮膜生成二層以上之多孔質組織，其氧化物成長為柱狀，當柱狀氧化物與上層氧化物連結時，增加金屬離子之固體擴散路徑，且由於氫運載氧氣向內擴散，導致腐蝕速率增加。

關鍵字：水蒸汽氧化、氯化鈉熱腐蝕、鉻鉬鋼、配管用合金鋼。

### ABSTRACT

The purpose of this study is to investigate the effects of humidity on the high temperature corrosion behavior of Cr-Mo alloy steels (STP A24 and STP A26). The experiments were performed at 450, 600, and 750°C in 0%, 10%, and 50% humidity on specimens with 2mg/cm<sup>2</sup> NaCl deposits. In atmospheres containing humidity, the dissociation mechanism of corrosion suppresses the formation of protective  $Cr_2O_3$  but forms a bilayer porous scale. The corrosion rates increased by the solid diffusion of cations and the inward diffusion of hydrogen through the columnar oxide that grew from the alloy substrate to the outer scale.

Key words: Oxidation behavior in humidity atmospheres, NaCl-induced hot corrosion, Cr-Mo steel, Alloy steel pipes.

## 一、前 言

在許多高溫的工業環境中，如垃圾焚化爐、金屬熔煉、鍋爐、燃氣輪機以及石油化學工業等場

合，其燃燒氣體中無可避免地會含有硫化物、氯化物等，造成合金的加速腐蝕，嚴重影響合金的使用壽命<sup>(1-5)</sup>。對海洋性氣候而言，大氣環境中除了相對濕度(relative humidity)較高外，更含有大量

\* 國立台灣科技大學機械工程技術系

Department of Mechanical Engineering, National Taiwan University of Science and Technology, Taipei, Taiwan, R.O.C.

表 1 合金之主要化學成分(wt%)

Table 1 Chemical compositions of testing alloys. (wt%)

Alloy	C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	Mo	Fe
STP A24	0.06	0.36	0.47	2.34	—	0.01	1.00	bal.
STP A26	0.09	0.36	0.40	8.25	0.04	0.01	0.93	bal.

且細微的氯化鈉粒子，不論是直接沉積或與燃油中  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  混合，對在高溫下作業的機具具極大的腐蝕性。以台灣地區為例，本島是屬於亞熱帶性海島型氣候，常年處於高溫高濕的環境，月平均相對濕度幾乎都在 80% 以上<sup>(6)</sup>。因此，關於抗高溫腐蝕合金材料的選擇與研究實不容忽視。

目前台灣面臨的垃圾處理問題，以興建垃圾焚化爐來解決，乃是國內積極進行中的環保產業。廢棄物一般可分民生廢棄物及事業廢棄物，其組成與燃燒氣氛差異很大，故垃圾焚化爐之壽命，受垃圾組成差異之影響頗巨，但台灣地區的民生廢棄物，以廚餘類佔多數，垃圾之化學組成中，水分佔相當大的比例<sup>(7)</sup>。所以垃圾於焚化爐燃燒所產生的水蒸汽，對焚化爐的影響不可忽視。

一般而言，金屬鹵化物具低熔點、高揮發特性，導致保護性氧化皮膜之破壞或甚至無法生成，使得在此高溫氣氛應用之金屬受到嚴重的腐蝕；而先前針對含氯氣氛中的腐蝕環境如  $\text{Cl}_2\text{-Ar}$ ， $\text{Cl}_2\text{-O}_2\text{-Ar}$  以及  $\text{HCl-O}_2$  的高溫腐蝕機構<sup>(8-10)</sup>研究指出，在抗高溫腐蝕的兩大保護性皮膜系統  $\text{Al}_2\text{O}_3$  及  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ，兩者的抗高溫氧化性皆非常優良，但在高溫氯化環境中， $\text{Al}_2\text{O}_3$  比  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  有較佳的抗蝕性。在含水蒸氣氣氛中 Cohen 和 Caplan<sup>(11)</sup>指出水蒸汽的作用，取決於合金元素的種類和腐蝕皮膜之組成，水蒸汽會導致 302 不銹鋼的加速腐蝕，但對 446 不銹鋼則相反；然而，對 410 不銹鋼和 430 不銹鋼的作用幾乎可以忽略。

在焚化爐汽電共生設備的熱交換管(heat-exchange tubes)，或發電廠中的鍋爐過熱管(superheater tubes)，常以 CNS 5806〔配管用合金鋼

管〕之 STP A24 及 STP A26 為材料，而發電效率及其壽命都以爐管之耐熱溫度為指標。因此本研究選擇 STP A24 及 STP A26 合金為材料，於氯化鈉及高溫水蒸汽之環境中，探討各合金之形成氧化物及高溫腐蝕特性。

## 二、實驗方法

本研究使用之 STP A24、和 A26 之主要化學成分經分光儀鑑定，結果如表 1 所示。兩式材料係購自經退火後之無縫鋼管，其厚度均為 10mm。首先將鋼管經砂輪切割機切割成片狀後，經滾軋機壓延至約 3mm 之板片，並置於 930°C 鹽浴爐內 25 分鐘，然後空冷。試片尺寸為 15mm × 12mm。為量測材料腐蝕深度、試片原始厚度的平行度須特別要求，本研究以精密磨床研磨作為加工方式。試片完成磨床加工後，先量測試片原始厚度並記錄之，試片原始厚度( $T_0$ )的量測，為使用數位式分厘卡，隨機量取 5 點後，求其平均值，其一般性量測誤差約  $\pm 5\mu\text{m}$ 。

腐蝕試驗之氯化鈉噴覆量為  $2\text{mg}/\text{cm}^2$ ，並以乾燥空氣與 10% $\text{H}_2\text{O}$  及 50% $\text{H}_2\text{O}$  作比較。各試驗皆是先使爐溫到達設定溫度後再置入試片之方式進行，並立即通入必要之水蒸汽氣氛。試片之方向與管狀爐之軸向平行，使氣氛於整批試片中均勻分布，持溫 24 小時後，取出試片於空氣中自然冷卻。當試片冷卻至室溫後，即可進行各種分析。

合金腐蝕特性以金屬損失(metal loss)作評估，實施方式依 ASTM G54 之規定。此外，由於 FeO 於 570°C 以下為不安定相，為了探討 FeO 的形成，部份試片於持溫 24 小時後，立刻進行淬火，

抑制 FeO 轉換成 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>，再利用 X 光繞射儀分析 FeO。

### 三、實驗結果

#### 1. STP A24

##### (1) 腐蝕皮膜形態

於三種氣氛下，經 450°C、24 小時之氯化鈉高溫腐蝕後，試片表面均仍殘留大量未熔化之氯化鈉顆粒，其中以乾燥空氣者為最多。外層腐蝕皮膜相當薄，呈現局部性的藍黑色及微紅色，冷卻後整片皮膜成翹曲掀起。腐蝕皮膜為內含孔洞之多孔性皮膜，經 X 光繞射鑑定分析，除了殘留氯化鈉之外，其主要生成物為 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>。

然而經 600°C、24 小時氯化鈉高溫腐蝕後之試片，其表面殘留未熔化之氯化鈉顆粒，以 50% 水蒸汽最少，乾燥空氣最多。外層腐蝕皮膜為鬆散的深紅色或藍黑色，腐蝕皮膜表面局部凸出，部份於冷卻時發生剝落。而 0% 及 10% 水蒸汽之腐蝕皮膜呈現多層結構，為存有空隙及孔洞存在之多孔性皮膜。50% 水蒸汽之腐蝕皮膜最厚，經 X 光繞射鑑定分析，除了殘留氯化鈉之外，其外層主要生成物為 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，內層主要為 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>。

當高溫腐蝕溫度為 750°C，經 24 小時之氯化鈉高溫腐蝕後，試片表面已無殘留未熔化之氯化鈉顆粒。外層腐蝕皮膜呈現深紅色或藍黑色凸出狀，部份於冷卻時發生剝落，剝落後之底材呈現黑色，其截面金相如圖 1 所示，乾燥空氣之腐蝕皮膜最薄，且皮膜為單層結構，冷卻後，皮膜與基材之間存在著空隙，顯示其結合性不好。10% 水蒸汽及 50% 水蒸汽之腐蝕皮膜呈現多層結構，為存有空隙及孔洞之多孔性皮膜；外層的孔洞較大，內層較緻密。經 X 光繞射鑑定分析，外層主要生成物為 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，及少量的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>，中間層主要為

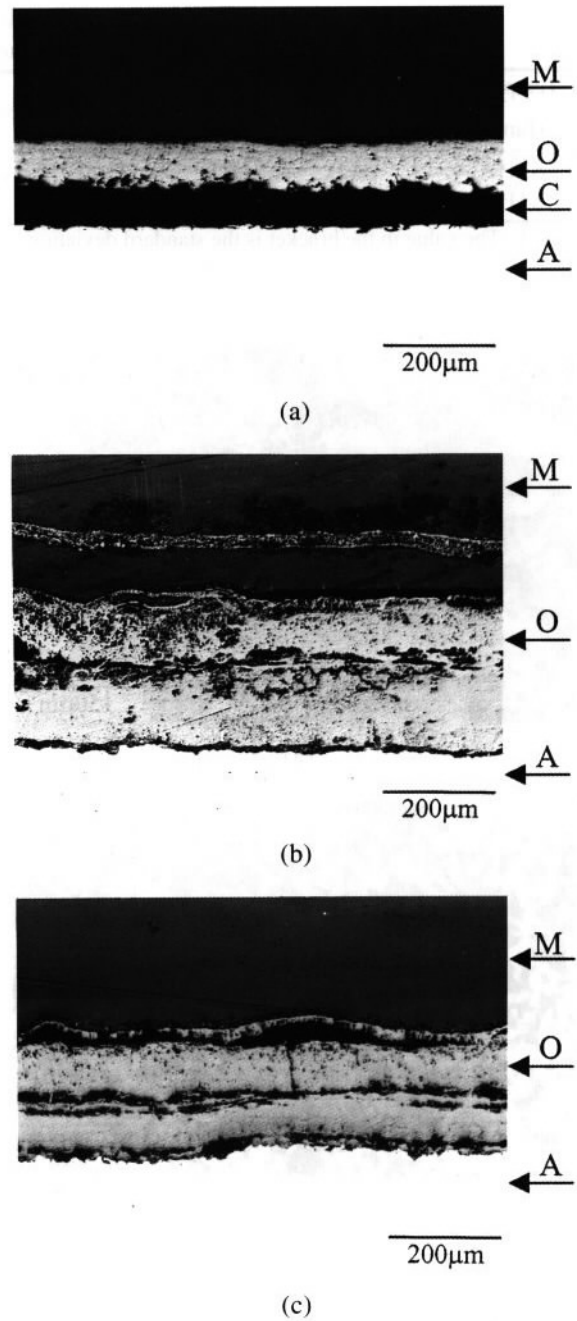


圖 1 STP A24 合金於 750°C 之高溫腐蝕橫截面金相，水蒸汽氣氛：(a) 0%，(b) 10%，(c) 50%。(標記 M：鑲埋材料，O：氧化皮膜，C：裂縫，A：合金基材)。

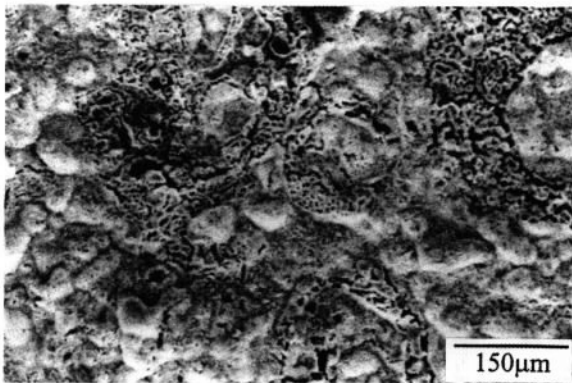
Fig. 1 The cross-sectional metallographs of STP A24 at 750°C in humidity atmospheres: (a) 0%, (b) 10%, (c) 50%. (M: Mounting material, O: Oxide scale, C: Crack, A: Alloy matrix).

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、FeO，內層主要為 FeO 及其基材；乾燥空氣之皮膜內層有少量的 FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。高溫腐蝕後立刻

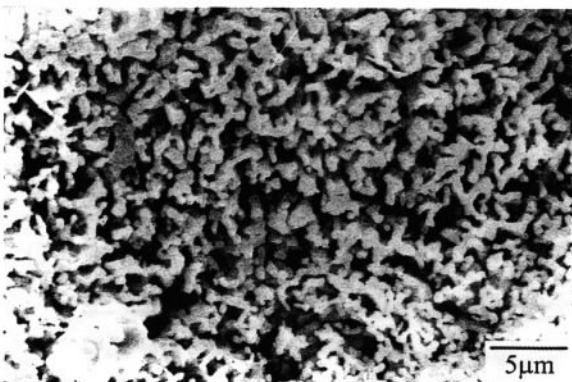
表 2 合金經 24 小時高溫腐蝕後之金屬損失深度( $\mu\text{m}$ )Table 2 The metal losses of alloys after high temperature corrosion for 24 hours. ( $\mu\text{m}$ )

Temperature Humidity	450°C			600°C			750°C		
	0%	10%	50%	0%	10%	50%	0%	10%	50%
STP A24	18(5)	18(5)	23(4)	51(8)	35(4)	68(8)	67(8)	131(9)	129(8)
STP A26	11(2)	10(3)	12(2)	34(8)	36(4)	33(10)	59(11)	53(8)	51(8)

Remark: The value in the bracket is the standard deviation.



(a)



(b)

圖 2 STP A24 合金於 750°C 之高溫腐蝕，腐蝕皮膜最外層之表面 SEI 形態。水蒸汽氣氛：(a) 0%，(b) 10%。

Fig. 2 The SEI of the outer surface appearance of STP A24 at 750°C in humidity atmospheres: (a) 0%, (b) 10%.

淬火，三種氣氛中皆可發現 FeO 之存在。

圖 2(a) 為 STP A24 合金於 750°C 經 24 小時高溫腐蝕後，腐蝕皮膜最外層之 SEI 影像，腐蝕皮膜表面有起泡 (blistering)，使表面呈現高低起伏，並且表面呈現鬆散多孔狀之組織。圖 2(b) 為 10% 水

蒸汽之腐蝕皮膜外層表面形態，呈現多孔質之珊瑚礁組織。

## (2) 金屬損失深度

STP A24 合金經噴覆氯化鈉  $2\text{mg}/\text{cm}^2$ ，於 450°C、600°C、750°C 不同氣氛下，經 24 小時高溫腐蝕後，量測其金屬損失深度及其標準差，每個參數做三個試片，然後再求其平均值及標準差，金屬損失深度量測結果如表 2 及圖 3 所示，金屬損失深度隨溫度增加而增加。於 450°C 各氣氛下，金屬損失深度並無明顯變化。溫度 600°C 時，0% 水蒸汽氣氛之金屬損失深度為  $50.7\mu\text{m}$ ，然而，10% 水蒸汽氣氛之金屬損失深度為  $35.3\mu\text{m}$ ，但是，於 50% 水蒸汽氣氛之金屬損失深度反而增加至  $67.8\mu\text{m}$ 。於 750°C 時，含水蒸汽的氣氛，其金屬損失深度明顯地增加，而於 10%、50% 水蒸汽氣氛中，兩者之金屬損失深度幾乎相同。綜合而言，STPA 24 合金之金屬損失深度深受水蒸汽與溫度影響，除此之外，水蒸汽與溫度之間的配合，亦影響其金屬損失深度。

## 2. STP A26

### (1) 腐蝕皮膜形態

於 450°C 三種氣氛下經 24 小時之氯化鈉高溫腐蝕後，試片表面仍然殘留大量未溶化之氯化鈉顆粒。外層腐蝕皮膜的量很少，且呈現局部性的藍黑色及微紅色，冷卻後整片皮膜成翹曲掀起。

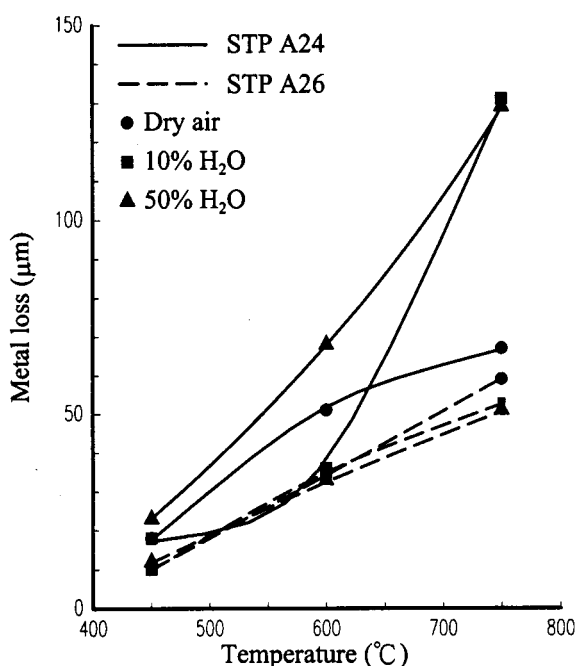


圖 3 合金經 24 小時高溫腐蝕後之金屬損失深度。  
Fig. 3 The metal losses of alloys after high temperature corrosion for 24 hours.

腐蝕皮膜內含大量孔洞，為鬆散之多孔性皮膜。經 X 光繞射鑑定分析，除了殘留氯化鈉之外，主要生成物為  $Fe_2O_3$ 、 $Fe_3O_4$  及少量的  $FeCr_2O_4$ 。

試片經 600°C、24 小時氯化鈉之高溫腐蝕，表面均殘留未熔化之氯化鈉顆粒，以乾燥空氣最多，50% 水蒸汽最少。外層腐蝕皮膜為深紅色及藍黑色，腐蝕皮膜表面局部凸出，部份於冷卻時發生剝落，剝落後之底材呈現局部性淡黃綠色。此外腐蝕皮膜為多層結構，並有空隙存在。且腐蝕皮膜外側雖為多孔洞，但內側卻為組織較緻密皮膜並附著於基材上，顯示有水蒸汽之腐蝕皮膜與基材結合性較為良好。經 X 光繞射分析，除了殘留氯化鈉外，其外層主要生成物為  $Fe_2O_3$ ，內層則為  $Fe_3O_4$  及少量的  $FeCr_2O_4$ 。

當高溫腐蝕溫度為 750°C 經 24 小時之氯化鈉高溫腐蝕後，試片表面已無殘留未熔化之氯化鈉顆粒。外層腐蝕皮膜呈現深紅色或藍黑色凸出狀，部份於冷卻時發生剝落，剝落後之底材呈現淡黃

綠色，橫截面金相如圖 4 所示，腐蝕皮膜為多層結構，並有空隙及孔洞存在之多孔性皮膜。腐蝕皮膜經 X 光繞射分析，其外層主要生成物為  $Fe_2O_3$ ，及少量的  $Fe_3O_4$ ，中間層主要為  $Fe_3O_4$ 、 $Cr_2O_3$ ，內層主要為  $FeCr_2O_4$  及其基材。高溫腐蝕後立刻淬火，三種氣氛中均無  $FeO$  之存在，顯示 STP A26 合金於三種氣氛，並沒有  $FeO$  的形成。

STP A26 合金於 750°C 經 24 小時高溫腐蝕後，腐蝕皮膜最外層形態類似 STP A24 於 750°C，呈現鬆散多孔質之組織。圖 5(a) 為 STP A26 合金腐蝕皮膜最內層之 SEI 影像，顯示大量收縮龜裂現象。其腐蝕皮膜上層薄薄一層，經 EDS 分析為含鉻的氧化物，而腐蝕皮膜下層，如圖 5(b) 所示，在皮膜下層之表面，有如蜂窩狀之組織，每個蜂窩於垂直方向延伸呈現柱狀組織。

## (2) 金屬損失深度

STP A26 合金經噴覆氯化鈉  $2mg/cm^2$ ，於 450°C、600°C、750°C 各氣氛下經 24 小時高溫腐蝕後之各個金屬損失深度如表 2 及圖 3 所示。一般而言，金屬損失深度會隨溫度上升而增加，但與氣氛中之水蒸汽含量之關係並不顯著。

## 四、討 論

### 1. 氯化鈉在水蒸氣環境下之高溫腐蝕

氯化鈉水蒸汽之高溫腐蝕，依腐蝕源可分成二方面，一為氯化鈉所造成合金的腐蝕，另一方面為水蒸汽對合金影響，而氯化鈉與水蒸汽間之相互影響也必須予以考慮。

Shinata<sup>(12,13)</sup>指出，雖然  $NaCl$  的熔點為 801°C，但由於  $NaCl$  與  $Na_2CrO_4$  於 577°C 形成低熔點共晶，因此於氯化鈉熔點以下，或低濃度的  $NaCl$ ，仍會導致鉻金屬的加速腐蝕。另外，Ihara<sup>(14)</sup>表示， $Fe-Cr$  合金於含  $HCl-O_2$  混合氣氛，當溫

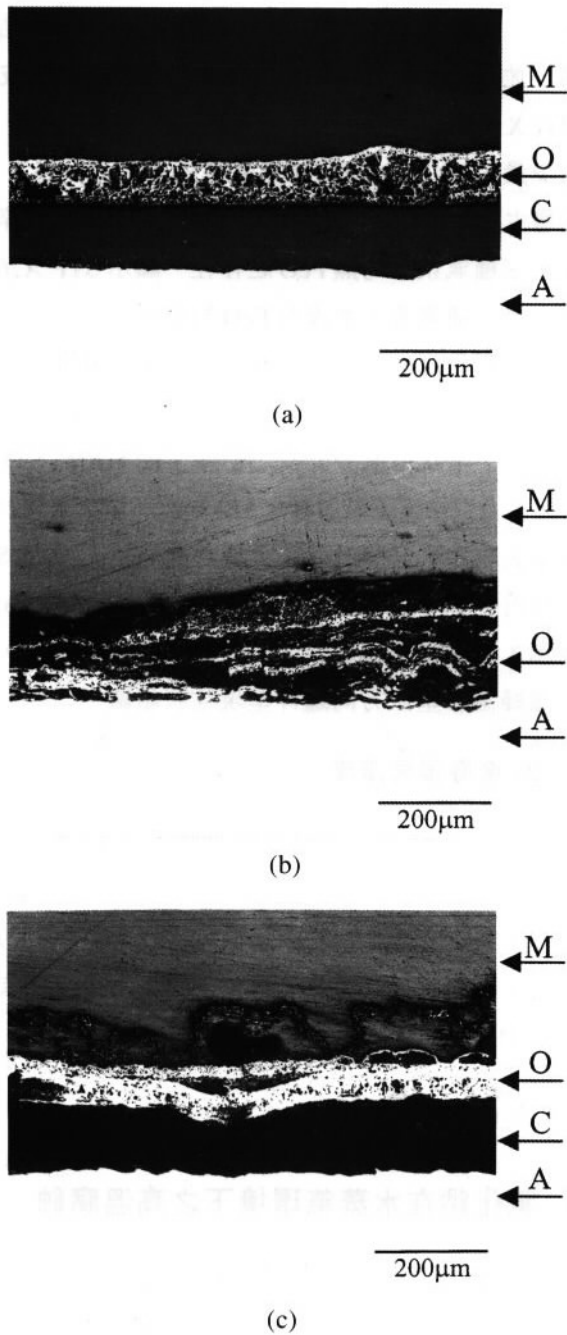


圖 4 STP A26 合金於 750°C 之高溫腐蝕橫截面金相，水蒸汽氣氛：(a) 0%，(b) 10%，(c) 50%。(M：鑲埋材料，O：氧化皮膜，C：裂縫，A：合金基材)  
 Fig. 4 The cross-sectional metallographs of STP A26 at 750°C in humidity atmospheres: (a) 0%, (b) 10%, (c) 50%. (M: Mounting material, O: Oxide scale, C: Crack, A: Alloy matrix)

度低於 427°C 時，含 13%Cr 以上的 Fe-Cr 合金中，可生成具保護性的氧化皮膜抑制腐蝕，若合金的

鉻含量增加或氣氛中的氧含量增加，可生成保護性皮膜之溫度隨之增加，故如圖 3 所見，呈現此一結果。

先前之研究指出<sup>(15)</sup>，當溫度足以產生 NaCl 熱腐蝕時，可區分為 NaCl 仍存在時，由氯化所主導之初始階段，以及 NaCl 已耗盡後，由氯化/再氧化循環反應所主導之成長期。但在本研究中，由於水蒸汽與 NaCl 的作用，造成 NaCl 或熱腐蝕產生的氯化物，隨著流動氣氛中的水蒸汽流出，使得 NaCl 耗盡後，腐蝕源變成以水蒸汽解離成的氧氣及 H<sub>2</sub> 為主，腐蝕反應以氧化為主導。

## 2. 水蒸汽之作用

### (1) NaCl 殘留量

在乾燥空氣下，試片於 450°C、600°C 經 24 小時高溫腐蝕後，試片表面上仍殘留大量的 NaCl。但由於 NaCl 與水蒸汽的親和力很強會發生潮解，因此試片表面的 NaCl 容易被流動之水蒸汽帶走，所以試片表面的 NaCl 殘留量，會隨著水蒸汽的增加而減少，並以 50% H<sub>2</sub>O 的氣氛殘留最少。另一方面，NaCl 與合金反應生成的 FeCl<sub>2</sub>、FeCl<sub>3</sub>、CrCl<sub>2</sub>、CrCl<sub>3</sub> 和 Cl<sub>2</sub>，其飽和蒸汽壓隨著溫度之增加而提高，也愈容易揮發<sup>(15,16)</sup>，因此於 600°C 經 24 小時高溫腐蝕後，試片上 NaCl 的殘留量明顯地減少。當溫度提高至 750°C 時，即使是在乾燥空氣中，試片上也已無殘留的 NaCl，顯示除潮解流失之外，已有更多的 NaCl 與合金反應。即，一部份的 NaCl 與合金反應後生成氯化物，隨流動氣氛流出；另一部份則在未與合金反應前，就被氣氛中的流動水蒸汽帶走。

### (2) 腐蝕皮膜結構

Fujii 和 Meussner<sup>(17)</sup>指出，Fe-Cr 合金在含水蒸汽的氣氛中，合金的腐蝕必然以解離機構進行，



且不易形成富 Cr 的保護性皮膜。合金在乾燥空氣之氣氛，經 24 小時高溫腐蝕後，如圖 1(a) 所示，腐蝕皮膜為單層之多孔性皮膜。若在含有水蒸汽時，如圖 1(b)、及(c)所見，腐蝕皮膜呈現二層以上之多孔質組織，並且有空隙存於層與層之間。就本研究之腐蝕機制而言，腐蝕初期經由 NaCl 的氯化反應，在合金表面產生顆粒狀的不連續氧化物<sup>(15)</sup>，反應產生之氯化物或氯氣，隨流動氣氛流出，使合金表面的 NaCl 減少或甚至沒有殘留。而後反應轉為氧化主導，依典型的解離機構，氣氛中的水蒸汽，由皮膜之孔洞向內擴散至合金表面，將合金氧化並釋出 H<sub>2</sub>，隨氧化皮膜之增厚，皮膜的塑性變形能力減弱，最後終使金屬與氧化皮膜失去接觸，而產生間隙。H<sub>2</sub> 溶入皮膜中向內擴散至皮膜之內側，在該處還原 FeO，形成的 H<sub>2</sub>O 向空隙內擴散，再與合金氧化。在皮膜內側被還原之 Fe 離子，向外擴散至皮膜外側生成 FeO。由於 H<sub>2</sub> 不斷地運載氧氣至空隙，空隙內的氧分壓增加，使空隙內之合金氧化，在空隙內的合金表面元素全部暴露於氧氣中，使合金不易發生選擇性氧化<sup>(17)</sup>，故在含水汽之氣氛中不易形成保護性的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 皮膜，而形成 Fe<sub>x</sub>Cr<sub>2-x</sub>O<sub>3</sub> 皮膜。

合金於含水蒸汽的氣氛高溫腐蝕，在間隙內，如圖 5 所見，合金之內層氧化物以柱狀成長，有利於金屬離子以固體擴散方式，沿連接的柱狀氧化物，向外擴散，在皮膜最外側或上層皮膜處氧化。氧化速率的增加直接造成金屬損失之增加，因此，如圖 3 所見，合金在含水汽之氣氛中呈現較大的金屬損失量。

### (3) 金屬損失深度

如圖 5(b) 所見，在空隙中氧化物以解離方式長成柱狀，長到與空隙上面氧化層接觸時，氧化層與合金基材便得以連接，使空隙內的固體擴散路徑局部復活，使氧化速率增加。而氧化速率的增

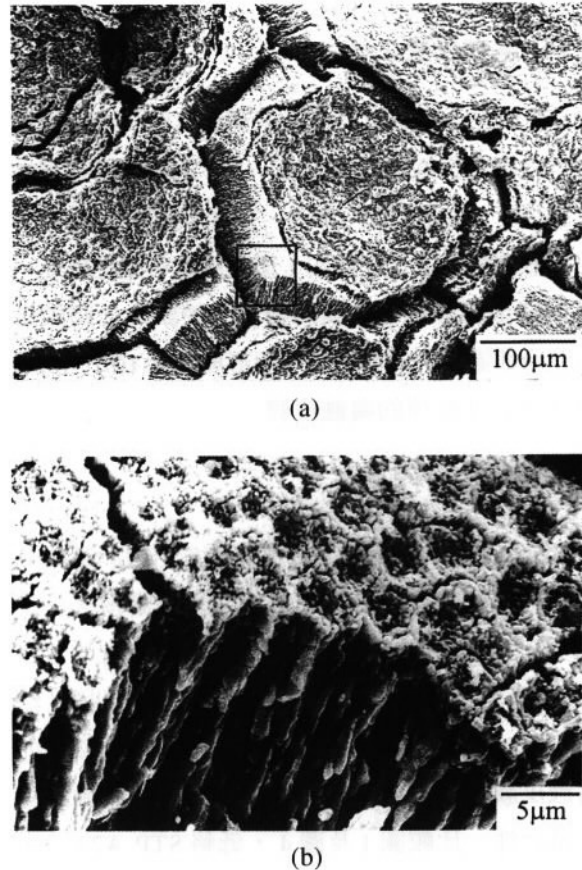


圖 5 (a) STP A26 合金於 750°C 之高溫腐蝕，腐蝕皮膜最內層之表面 SEI 形態，(b) 圖(a) 標示區域之高倍放大。

Fig. 5 (a) The SEI of the inner surface appearance of STP A26 at 750°C in 50% humidity atmosphere, (b) the high magnification of the selected region designated in (a).

加直接造成金屬損失之增加，如圖 3 所示，合金在含水蒸汽的氣氛中便呈現較大的金屬損失，所以二式合金在有水蒸汽氣氛出現，金屬損失深度便會增加。另外，Fujii 和 Meussner<sup>(17)</sup> 指出，於水蒸汽氣氛，合金之氧化速率大致與 (P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>)<sup>1/2</sup> 成比例，因此，在本研究中以 50% H<sub>2</sub>O 氣氛之金屬損失深度最為嚴重。

綜合而言，在水蒸汽氣氛以解離機構釋出的氫會溶入皮膜內，提高皮膜之塑性。另外，柱狀氧化物與基材之連接，亦會增加金屬離子之固體擴散路徑，而導致金屬損失深度的增加。

#### (4) 腐蝕皮膜之結合性

由於在含有水蒸汽氣氛之高溫腐蝕，合金以解離方式將合金氧化並釋出  $H_2$ ， $H_2$  則溶入多孔洞之皮膜內。Tuck<sup>(18)</sup> 等人表示，在含水蒸汽氣氛中，由於氫溶解於氧化皮膜內，使皮膜之可塑性提高，可保持金屬與氧化皮膜的結合，使試片之腐蝕皮膜在冷卻過程中不易剝落，而形成如圖 1(b)、(c) 所見之結合性較佳的腐蝕皮膜。

### 3. 鉻含量之作用

表 2 及圖 3 顯示於 450 及 600°C，由於富鉻氧化物的形成隨著鉻含量之增加而使金屬損失深度減少，且較不受水蒸汽之作用。相對地，含鉻 2.25wt% 之 STP A24 於含水蒸汽之環境，則因含鉻量不足，以致金屬損失深度呈現急遽之增加。如腐蝕皮膜結合性之討論，水蒸汽有助於腐蝕皮膜之結合性。比較圖 1 及圖 4，低鉻 STP A24 於水蒸汽環境之氧化皮膜化結合性優於高鉻之 STP A26，顯示 9wt% 之鉻對水蒸汽具阻抗之能力。因此，STP A26 之金屬損失深度較不受水蒸汽之作用，如圖 3 所示。

### 4. 溫度之作用

由於  $NaCl-Na_2CrO_4$  於 577°C 有共晶點，將造成反應形式上的改變<sup>(12)</sup>，因此腐蝕環境溫度在 450°C~750°C 間，氯化鈉高溫腐蝕機制隨  $NaCl$  存在的型態改變，當溫度為 450°C 時，並不發生氯化鈉熱腐蝕，故金屬損失深度並沒有明顯的變化。但在 600°C 及 750°C 將會形成低共晶點，導致腐蝕加速。另一方面，隨著溫度增加， $PO_2/P_{H_2O}$  之比也隨之增加<sup>(19)</sup>，故如表 2 所示，於 750°C 時，10% $H_2O$  的金屬損失深度與 50% $H_2O$  的金屬損失深度非常接近。隨著溫度增加，水蒸汽的量對腐蝕的作用變小。綜合而言，當溫度升高至  $NaCl-$

$Na_2CrO_4$  共晶點時，將導致合金的加速腐蝕，水蒸汽之效應相對地變小，但水蒸汽存在之作用，深受合金含鉻量多寡之影響。

## 五、結 論

1. STP A24 及 STP A26 二式合金於氯化鈉流動水蒸汽氣氛之高溫腐蝕，由於水蒸汽與  $NaCl$  的作用，造成  $NaCl$  及 / 或熱腐蝕產生的氯化物，隨著流動氣氛中的水蒸汽流出，使得  $NaCl$  耗盡後，腐蝕源以水蒸汽為主。
2. 二式合金在含水蒸汽的氣氛中，以解離機構進行腐蝕，產生二層以上且含空隙之多孔質腐蝕皮膜，在空隙內之合金氧化物以柱狀成長，而柱狀氧化物與基材之局部連接，可以增加金屬離子之固體擴散路徑。水蒸汽氣氛解離機構釋出的  $H_2$  似應會溶入皮膜內，使皮膜之塑性提高，增加皮膜與合金之接合面積。由於這兩種效應的加成作用，導致腐蝕速率的增加。
3. 當氣氛中存在水蒸汽時，無法有效地生成  $Cr_2O_3$ ，而成為  $Fe_xCr_{2-x}O_3$  鐵鉻互溶之氧化物。惟合金中較高的鉻含量，在以單純氧化為主導之反應，仍可提高合金之耐蝕能力。
4. 當溫度升高至足以產生融點共晶點時，會導致合金加速腐蝕，使氣氛中水蒸汽之含量對腐蝕的作用相對地變小。

## 誌 謝

本研究承蒙國科會計畫編號 NSC 87-2216-E011-028 經費補助，特此致謝。

## 參考文獻

1. Y. N. Chang and F. I. Wei ; J. Mater. Sci., 26 (1991) 3693.
2. P. Elliott , A. A. Ansari , and R. Nabovi ; Corr. Sci., 44 (1988) 544.
3. G. Y. Lai ; J. Metals., 43 (1991) 54.



4. S. Ahila, V. M. Radhakrishn, and S. Ramakrishna Iyer; J. Mater. Sci., 12 (1993) 1191.
5. G. Y. Lai , M. F. Rothman , S. Baranow, and R. Bhna. Herchenroed-er; J. Metals. July (1983) 24.
6. 中央氣象局，台灣地區各氣象站月平均相對濕度統計表，民國 85 年。
7. 行政院環境保護署，焚化爐二次公害污染排放標準研訂，民國 77 年。
8. Y. Ihara, H. Ohgame, and K. Hashimoto; Trans. Jan. Inst. Metals., 25 (1984) 96.
9. C. M. Schillmoller; Chem. Eng. March (1980) 161.
10. N. S. Jacobson; Oxid. Met., 26 (1986) 157.
11. D. Caplan and M. Cohen; Corr., 15 (1959) 57.
12. Y. Ihara , Hideji Ohgame, and Kazutaka. Sakiyama ; Corr. Sci., 21 (1981) 805.
13. Y. Shinata , M. Hara , and T. Nakagawa ; Trans. Jan. Inst. Metals., 32 (1991) 969.
14. Y. Ihara , H. Ohgame , and K. Hashimoto ; Trans. Jan. Inst. Metals., 25 (1984) 96.
15. 王朝正、涂宗漢，防蝕工程，第九卷第四期 (1995) 225 。
16. O. Kub and E. II. Erans , Metallurgical Thermo-chemistry , Pergamion , New York (1958) 225.
17. C. T. Fujii and R. A. Meussner ; J. Electrochem. Soc., 111 (1964) 1215.
18. C. W. Tuck , M. Odgers and K. Sachs ; Corr. Sci., 9 (1969) 271.
19. J. P. Tu ; Corr., 53 (1997) 365.