

## 含矽不銹鋼之高溫塵化性質研究

張家豪、蔡文達\*

### A study on High Temperature Metal Dusting Behavior of Siliconized Stainless Steel

Chia-Hao Chang, Wen-Ta Tsai\*

#### 摘 要

本研究以包覆擴散製程對 AISI 304 不銹鋼施以矽化處理，在其表面製作含矽不銹鋼擴散披覆層，探討此擴散披覆層對於高溫塵化之影響。將未施以表面研磨或經過表面研磨之矽化不銹鋼分別置入管形爐中，通入 CO-CO<sub>2</sub> 混合氣體，在 700°C 之溫度下，進行 500 小時長時間暴露試驗。試驗結果發現，在高溫及高碳勢的混合氣體中曝露後，未施以表面研磨之矽化不銹鋼表面可觀察到大量的碳沈積，而在其下的金屬層表面則有蝕孔生成。此蝕孔的生成是發生塵化反應的結果。至於經過表面研磨後之矽化不銹鋼，在曝露試驗後，其碳沈積現象較輕微，且金屬表面無蝕孔生成。

關鍵字：包覆擴散製程；不銹鋼；高溫塵化；表面矽化。

#### ABSTRACT

The high temperature metal dusting behaviors of siliconized AISI 304 stainless steels in mixed CO/CO<sub>2</sub> atmosphere at 700°C were investigated. Siliconization was achieved by performing pack cementation treatment. The experimental results showed that a thick carbon deposit was found on the specimen surface of each of the as-pack treated siliconized stainless steels after exposing in high temperature and high carbon activity gas atmosphere. Under the deposit, pits resulting from metal dusting reaction were found on the metal surface. By grinding off the surface compound formed during pack cementation, less carbon was deposited on the surface of the siliconized stainless steels. No pits were found on the metal surface of such specimens.

Key words: Pack cementation process; Stainless steel; Metal dusting; Surface siliconization.

## 1. 前言

塵化 (metal dusting) 為一種特殊的碳化現象，主要發生在溫度為  $400^{\circ}\text{C} \sim 800^{\circ}\text{C}$  且含有高碳勢  $a_c$  (carbon activity)  $> 1$  的氣氛環境中。塵化現象的發生往往導致結構材料無預警的損壞，嚴重影響結構的安全性，為工業界最近十年來開始才認知及重視的一種高溫腐蝕問題。文獻中<sup>[1-10]</sup>指出，塵化現象容易發生在具有高碳勢環境的工業或製程中，例如，石油化學工業、煤焦工廠、核電廠、焚化爐等工業，以及甲烷重組、觸媒裂解、氨氣製程等製程。根據文獻資料<sup>[11]</sup>，碳鋼及耐熱合金（耐熱鋼、不銹鋼及鎳基合金等）皆有發生塵化侵蝕之事例，塵化發生所造成的外觀與孔蝕相似，材料發生塵化之後，容易發生損壞而導致意外發生。因此，耐熱合金的塵化性質對於材料壽命評估及新材料開發而言，相當值得加以研究及探討。

耐熱合金具有耐高溫腐蝕性質主要取決於：耐熱合金在高溫環境中，合金表面與環境中的氧反應生成穩定、緻密、高附著性且具保護性的氧化物層來隔絕環境與基材的接觸，通常耐熱合金含有較高的鉻、矽、鋁元素，這些元素可在高溫環境中迅速形成  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等具有保護性的氧化物。

文獻中<sup>[6,11-15]</sup>指出，在鐵基及鎳基合金中，高溫塵化的抵抗性皆受合金元素影響，而合金元素包含 Cr、Ni、Mn、Si、Al 等。其中矽 (Si) 的添加，有助於在材料表面生成鈍化膜，鈍化膜的存在可以阻礙碳的吸附，有效地延緩塵化的發生。Strauss 等人<sup>[16]</sup>指出在合金 Fe-20Cr-32Ni 中添加矽有助於促進  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的生成，有效地延緩塵化的發生達 1500 小時以上，提高材料的塵化抵抗能力。事實上，早在 1970 年代，學者 Hochman<sup>[4]</sup>即提出可藉由合金設計  $(\% \text{Cr}) + 2(\% \text{Si}) > 24\%$  的方式來提高材料的高溫塵化抵抗性。

Young<sup>[17]</sup>指出，矽能夠有效地改善材料抗塵化的能力在於矽對於碳在材料中的溶解度 (solubility) 及擴散度 (diffusivity) 的影響，提高矽含量能夠有效地降低碳的溶解度及擴散速率。而高矽含量的不銹鋼因其較高的矽含量使得材料脆性增加而限制其實

用性，為了避免因矽的添加而影響材料的機械性質，可以利用表面改質的技術如包覆擴散 (pack cementation)，使材料表面生成矽含量較高的表面披覆層，形成擴散阻絕層，以增加材料的高溫塵化抵抗性。

本研究即是以包覆擴散製程對 AISI 304 及 316 不銹鋼施以表面矽化處理，於其表面形成含矽的不銹鋼擴散披覆層。觀察及研究此披覆層，探討其在含碳氣氛中的塵化現象。進而探討矽化披覆層對於不銹鋼之高溫塵化性質的影響，以作為抗塵化之表面改質的參考依據。

## 2. 實驗方法

### 2.1 材料準備

本研究使用材料為市售 AISI 304 不銹鋼經包覆矽化處理 (pack siliconization) 後，所得之自製含矽披覆層之 AISI 304 不銹鋼。並在進行暴露試驗前，將試片以 #1000 SiC 砂紙分別試片表面施以研磨及未研磨之前處理。

### 2.2 包覆矽化處理

包覆矽化處理步驟為以天平稱取適當重量比例 (7% NaF + 15%  $\text{Si}_3\text{N}_4$  + 78%  $\text{SiO}_2$ ) 之化學原料粉末<sup>[18]</sup>，用研钵加以研磨使粉末均勻混合後放入船型氧化鋁坩鍋中，同時將經切割、鑽孔之 304 不銹鋼試片，先以碳化矽 (SiC) 砂紙將表面研磨至 #1000，再以丙酮震盪清洗試片後置入坩鍋中。使混合均勻之化學原料粉末完全覆蓋試片後，蓋上坩鍋蓋置入管形爐內進行  $1000^{\circ}\text{C}/10\text{hr}$  熱處理，並持續通入  $\text{N}_2$  保護。

### 2.3 高溫塵化試驗

本實驗利用在管型爐中持續通入含碳氣氛的方式，進行高溫塵化試驗。將試片用白金絲懸掛於氧化鋁載具上，隨即放入管型爐內進行高溫塵化試驗。以每分鐘  $40^{\circ}\text{C}$  的升溫速率升至所需的溫度  $700$

℃，在升溫過程中持續通入預設比例的 CO 及 CO<sub>2</sub> 混合氣體，其比例為 CO/CO<sub>2</sub>=100/1 進行 500 小時高溫塵化試驗。經熱力學計算後，混合氣氛在平衡狀態下碳勢 ( $a_c$ ) 為 133.65 及氧分壓 ( $P_{O_2}$ ) 為  $5.33 \times 10^{-26}$  atm。

## 2.4 表面觀察及分析

矽化及塵化試驗後所得之試片，以掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) 觀察其表面及氧化物的形態，並使用能量分佈光譜儀 (Energy Dispersion Spectrometer, EDS) 進行氧化物化學組成分析。

## 2.5 結構分析

AISI 304 不銹鋼、表面矽化不銹鋼及經塵化試驗後之表面矽化不銹鋼，以 X 光繞射分析 (X-ray Diffraction, XRD) 鑑別其相結構，所使用之分析儀器為 Rigaku D/MAX Ⅲ 型 X 光繞射儀。

## 2.6 橫截面之顯微組織觀察及成份分析

為了解經矽化處理之不銹鋼試片在經過高溫塵化試驗後，試片橫截面之顯微組織變化及成份分佈情形，將部分試片經切割、鑲埋、研磨及拋光後，以觀察試片截面之金相組織，再利用 EDS 進行橫截面成份線掃描分析及成份點分析。為避免橫截面試片之製作過程中表面反應層剝落，試片先以鋁箔包覆後，在於空氣中以乾式方式切割，然後在樹脂中進行鑲埋。鑲埋後之試片再以 SiC 砂紙研磨至 #1000 的粗度，其後再以 SEM 或 EDS 分析。

## 3. 結果與討論

### 3.1 表面矽化不銹鋼分析

304 不銹鋼經過包覆擴散矽化處理後，以 SEM 觀察試片表面及利用 EDS 做成分點分析，其結果如圖 1 所示。由圖 1(a) 觀察得知，試片表面有顆粒狀

的反應產物生成，而矽化處理前已將試片研磨至 #1000 SiC 砂紙，經矽化處理之試片表面並無研磨刮痕存在，此乃試片表面被矽化生成反應物披覆所致，即為包覆擴散矽化所產生之表面反應層。由圖 1(b) 之 EDS 成分點分析結果顯示，表面產物主要以矽、鉻、鐵及氧元素為主，且表面矽含量為 5.6wt%，推判含有矽化物及殘留矽化粉末混合物。

表面矽化 304 不銹鋼在經以 #1000 碳化矽砂紙之適度研磨後，移除表面因矽化處理而生成的氧化銹皮，以 SEM 進行表面觀察及表面成分分析。其表面以 SEM 觀察的結果如圖 2(a) 所示，圖 2(b) 為矽化不銹鋼經研磨後表面經 EDS 分析結果，其矽含量為 1.3wt%，而 304 不銹鋼基材經 EDS 分析結果顯示矽含量為 0.46wt%，可看出矽化試片表面確實有矽化層存在而達到矽化效果。在後述之矽化不銹鋼，若表面經過研磨後再進行塵化試驗之試片，同樣以上述步驟小心研磨，並以 EDS 分析以確定其 Si 含量。

以 SEM 觀察 304 表面矽化不銹鋼試片的橫截面微觀組織，並利用 EDS 做成分，其結果如圖 3 所示。由圖 3(a) 之橫截面觀察可以看出，經矽化後之試片表面明顯可見存有一層反應層，經 EDS 分析可知其主要以含 Fe、Cr、Ni、Si 等元素。經 EDS 分析結果得知矽含量分佈由表面至基材逐一遞減，如圖 3(b) 所示。

### 3.2 塵化暴露試驗表面觀察

表面未經研磨之表面矽化 304 不銹鋼經恆溫塵化試驗後，以 SEM 進行試片表面形態觀察其結果如圖 4 所示。由圖 4(a) 之觀察及圖 4(b) 的 EDS 分析結果得知，試片表面沉積物組成以碳素為主，XRD 分析此沉積碳素具有石墨態的結構，如圖 5 所示，而部分石墨呈纖維狀的組織。

圖 (b) 為包覆擴散處理後殘留在表面的反應物及銹皮研磨去除後之試片，經塵化試驗後之 SEM 表面形態觀察。由圖 6(a) 觀察得知，試片表面沈澱物分佈不均勻。以 EDS 進行不同區域之點分析，分析結果如圖 6(b) 及 (c) 所示，可得知點 A 處為積碳覆

蓋區，而點 B 處為則未有偵測到碳元素。

### 3.3 結構分析

矽化 304 不銹鋼於塵化試驗前後，以 X 光繞射進行試片表面結構及產物分析，分析結果如圖 7 所示。圖中繞射曲線 a 為 304 原材之繞射結果，曲線 b 及 d 分別為表面未經研磨及經研磨之矽化 304 不銹鋼的繞射結果，未經研磨之矽化 304 不銹鋼表面主要為六方晶系之  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  及尖晶石結構之  $(\text{Mn,Cr,Fe})_3\text{O}_4$ 。矽化處理後之 304 不銹鋼以 #1000SiC 砂紙研磨移除表面的矽化反應殘留物後，主要分析到基材及少量殘留反應物的繞射峰。可看出在表面未經研磨及經研磨之矽化 304 不銹鋼繞射結果中， $\alpha$  相繞射峰皆有增強的現象。因為矽元素是不銹鋼中  $\alpha$  相的穩定元素，當沃斯田體系不銹鋼中之矽含量增加時，會促成  $\alpha$  相的生成。在圖 7 之繞射圖形 d 有強度很高之  $\alpha$  相繞射峰出現，顯示矽化處理確實使 304 不銹鋼之矽含量增加，亦即本研究採用的包覆擴散處理，可以有效達到矽化的效果。

圖 7 中繞射曲線 c 為表面未經研磨之矽化 304 不銹鋼經  $\text{CO}/\text{CO}_2$  氣氛暴露試驗後的繞射結果，與曲線 b 加以對照比較，可以明顯看到石墨繞射峰 (F) 的存在，而曲線 c 中的  $\text{SiO}_2$  繞射峰強度則降低許多，應為試片表面覆蓋石墨所造成的。圖 7 中繞射曲線 e 為表面經研磨之矽化 304 不銹鋼經暴露試驗後的繞射結果，與曲線 d 加以對照比較，可以看到經暴露試驗後試片表面存有  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  及  $(\text{Mn,Cr,Fe})_3\text{O}_4$  等產物，但相對於曲線 c 的  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  及  $(\text{Mn,Cr,Fe})_3\text{O}_4$  的繞射峰強度有較低的強度。同樣曲線 e 中也有石墨繞射峰 (F) 的存在，但其強度則較曲線 c 中的石墨繞射峰為弱，推判與試片表面的碳沉積量有關。表面未經研磨之 304 矽化不銹鋼碳沉積量較經研磨之 304 矽化不銹鋼為多，具有較強的繞射峰強度。

### 3.4 橫截面觀察及分析結果

表面矽化 304 不銹鋼試片經塵化試驗後，以

SEM 觀察試片橫截面之微觀組織，其結果如圖 8 所示。圖 8(a) 為表面未經研磨矽化不銹鋼試片經試驗後之橫截面微觀組織，可觀察到蝕孔 (pitting) 的存在，於試片表面上方觀察到有石墨碳沉積，蝕孔形態為半圓形，半圓形內的產物經 EDS 分析結果得知主要以碳元素為主，也可分析到少量的 Fe、Cr、Ni、O 等元素；圖 8(b) 為矽化不銹鋼表面經 #1000 號砂紙研磨進行試驗後之截面微觀組織，相較於圖 (a) 之形態觀察，並未觀察到蝕孔的存在而石墨碳沉積層也較未研磨試片為薄。由上述兩圖加以比較可初步得知，表面經研磨處理後之矽化 304 不銹鋼相對於未經研磨之試片具有較佳的抗塵化性。圖 9 為表面未經研磨試片之蝕孔位置的背反電子影像 (backscattered electron image)，圖 9(a) 中可看出在界面處有兩層作用層存在，以 EDS 分析外層 (位置 A) 的化學成分，結果如圖 9(b) 所示，含有 Fe、Cr、Ni、O、C、Si 等元素，其中含有高比例的氧元素可得知此作用層為氧化層；而內層 (位置 B) 的分析結果如圖 9(c) 所示，含有 Fe、Cr、Ni、O、C、Si 等元素，與位置 A 的分析結果加以比較，氧含量比例降低而碳含量增加，可得知內層有碳化物存在。

由矽化 304 不銹鋼經暴露試驗後所得的截面形態觀察，在溫度  $700^\circ\text{C}/500$  小時的暴露試驗中，表面未經研磨的矽化試片有觀察到蝕孔的發生，而研磨試片則未觀察到蝕孔的存在。造成此差異性的可能原因為，表面未經研磨的矽化試片表面為多孔性，增加與氣氛接觸的表面積有利於  $\text{CO}$  氣體的分解及碳沉積，而表現出較高的高溫塵化敏感性。

此外，在發生蝕孔的位置可觀察到內外兩層的反應層，靠近基材的內層為碳擴散進入材料所形成的碳化層，而外層則是環境中的氧與材料發生作用產生的氧化層，因碳的擴散速率較氧為快且環境的碳勢較氧勢為大，所以形成內層為碳化層外層為氧化層的蝕孔形態。

## 4. 結論

1. 在經過 500 小時  $700^\circ\text{C}$  的  $\text{CO}/\text{CO}_2$  混合氣氛暴露

試驗後，表面矽化不銹鋼試片表面均有石墨結構態的碳沉積。表面未研磨之表面矽化 304 不銹鋼試片表面的碳沉積量較表面經研磨之試片為多。

2. 在 CO/CO<sub>2</sub> 混合氣氛暴露試驗中，表面經 # 1000 SiC 砂紙研磨之表面矽化 304 不銹鋼試片，較表面未研磨之表面矽化 304 不銹鋼有較佳的塵化抵抗性。
3. 由表面矽化 304 不銹鋼經暴露試驗後所得的截面形態觀察，在溫度 700℃ 的暴露試驗中，表面未經研磨的表面矽化試片有觀察到蝕孔的發生。而研磨試片部分則未觀察到蝕孔的存在。
4. 在材料發生蝕孔位置之橫截面觀察，皆可以觀察到內外兩層的反應層，內層為碳擴散進入材料所形成的碳化層，而外層則是環境中的氧與材料發生作用產生的氧化層，因碳的擴散速率較氧為快且環境的碳勢較氧勢為大，所以形成內層為碳化層外層為氧化層的蝕孔形態。

## 致謝

本文是國科會專題研究計畫 NSC89-2216-E-006-042 的後續研究成果。

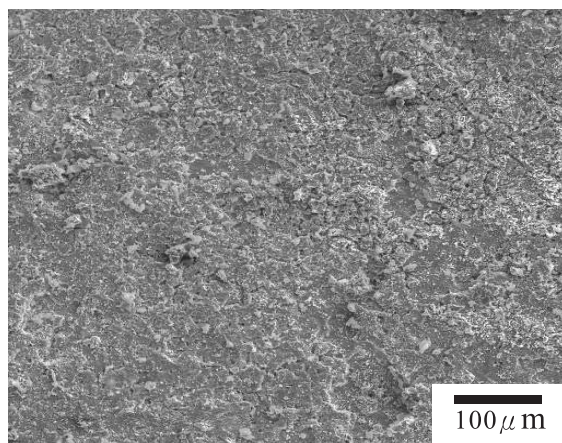
## 參考文獻

1. W. B. Hoyt and R. H. Caughey, Corrosion, 15 (1959) pp. 627t~630t.
2. P. A. Lefrancois and W. B. Hoyt, Corrosion, 19 (1963) pp. 360t~368t.
3. R. F. Hochman, "Basic Studies of Metal Deterioration in Carbonaceous Atmospheres at Elevated Temperatures", Proc. 4<sup>th</sup> Int. Congress Metal Corrosion, Ed. by N. E. Hamner (Houston, Texas: NACE, 1972) pp. 258-263.
4. R. F. Hochman, "Catastrophic Deterioration of High-Temperature Alloys in Carbonaceous Atmospheres", in Proc. Symp. High-Temperature Alloys with Emphasis on Environmental Effects, Eds. By Z. A. Foroulis and F. S. Pettit (Pennington, NJ: The electrochemical Society, 1977) pp.715~732.
5. H. J. Grabke, R. Krajak, E.M. Muller -Lorenz, and S. Strauss, Materials and Corrosion, 47 (1996) pp. 495~504.
6. M. L. Holland and H. J. de Bruyn, The International Journal of Pressure Vessels and Piping, 66 Issue.1~3 (1996) pp. 125~133.
7. K. L. Baumert and J. J. Hoffman, Materials Performance, 37 (1998) pp. 60~64.
8. H. J. Grabke, Corrosion, 51 (1995) pp. 711~720.
9. F. Dettenwanger, D. Grotmann, H. Friedrich, E. Berghf-Hasselbacher, M. Schorr, and M. Schutze, Materials and Corrosion, 50 (1999) pp. 289~293.
10. T. Shibasaki, K. Takemura, T. Mohri, and H. Hashimoto, Ammonia Technical manual, 36 (1996) pp. 165~179.
11. H.J. Grabke, R. Krajak, and J.C. Nava Paz, Corrosion Science, 35 (1993) pp. 1141~1150.
12. H.J. Grabke, E.M. Muller Lorenz, Materials and Corrosion, 49 (1998) 317~320.
13. D. Monceau, E. M. Muller-Lorenz, and H. J. Grabke, Materials Science Forum, 251~254 (1997) pp. 665~670.
14. S. Strauss and H.J. Grabke, Materials and Corrosion, 49 (1998) pp. 321~327.
15. D. C. Agarwal, Ulrich Brill, CORROSION 2000, No.521, Orlando, Florida, USA 2000 3.26~31.
16. S. Strauss and H. J. Grabke, Materials and Corrosion, 49 (1998) pp. 321~327.
17. D. J. Young, "High Temperature Corrosion in reducing Gas", The 10th Asia Pacific Corrosion Control Conference, No. K1, pp. 27~31 Bali, Indonesia, 1997 Oct.
18. Wen-Ta Tsai and Hung-Wen Hsu, US Patent 6,428,849 B1 (2002).

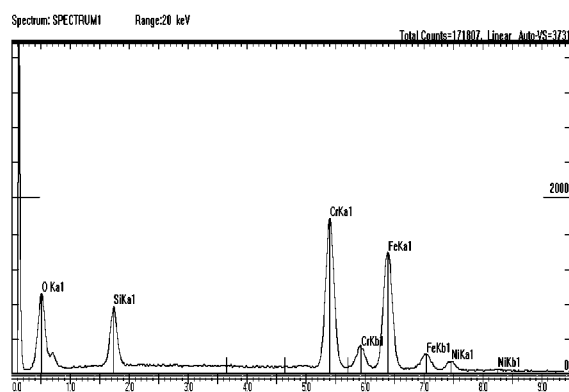
收到日期：2003 年 7 月 10 日

修訂日期：2003 年 11 月 5 日

接受日期：2003 年 12 月 5 日



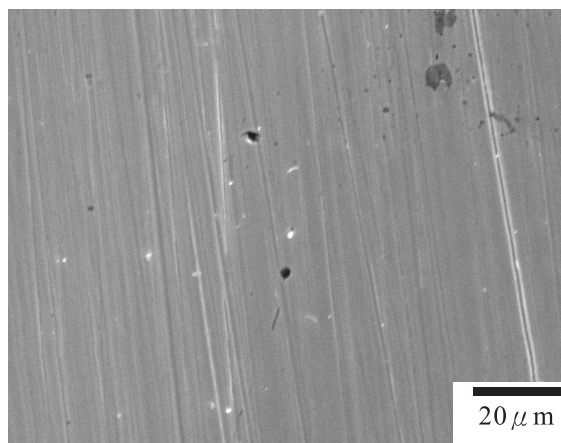
(a)



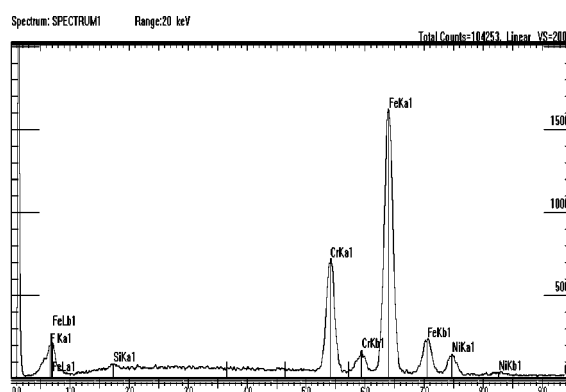
(b)

圖1. AISI 304 不銹鋼在經過包覆擴散矽化處理後表面 SEM 觀察，(a) 試片表面未研磨之表面形態，(b) 試片表面之 EDS 成分分析。

Fig.1 SEM micrograph of the surface morphology of AISI 304 SS after pack siliconization process, (a) Surface morphology of as-siliconized specimen, (b) EDS analyze result.



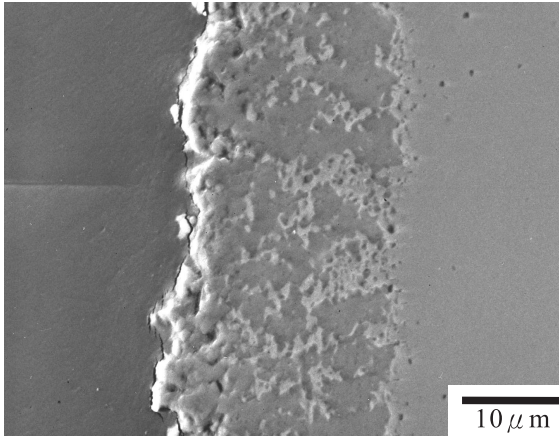
(a)



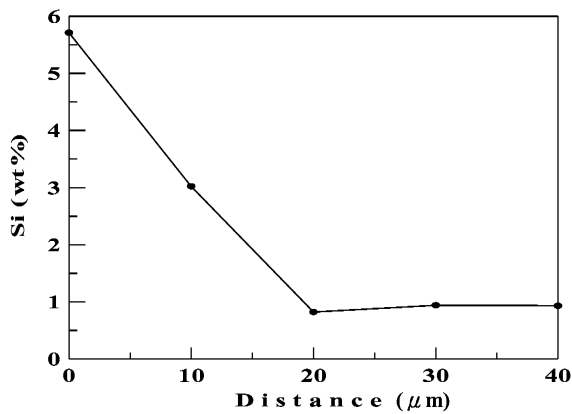
(b)

圖2. AISI 304 矽化不銹鋼在經包覆擴散矽化處理後且經 #1000 號 SiC 砂紙研磨後之表面SEM 觀察，(a) 表面形態，(b) EDS 成分分析。

Fig.2 SEM micrograph of the surface morphology of AISI 304 SS after pack siliconization process and ground-siliconized specimen, (a) Surface morphology (b) EDS analyze result.



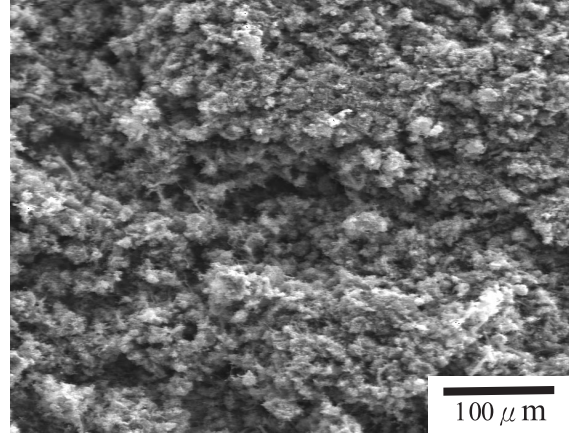
(a)



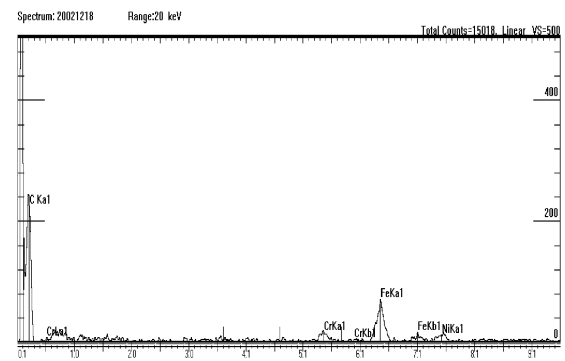
(b)

圖3. 經過矽化處理之 AISI 304 不銹鋼試片的橫截面觀察，(a) 試片截面微觀組織觀察，(b) 矽含量變化曲線。

Fig.3 Cross-sectional micrograph of as-siliconized AISI 304 SS, (a) morphology of cross-section micrograph, (b) relationship between silicon content and distance.



(a)



(b)

圖4. 表面未經研磨之矽化 304 不銹鋼於磨化試驗後，試片表面觀察及成分分析，(a) 表面觀察，(b) EDS 成分分析。

Fig.4 Surface examinations of as-siliconized 304 SS after test (a) surface morphology, (b) EDS result.

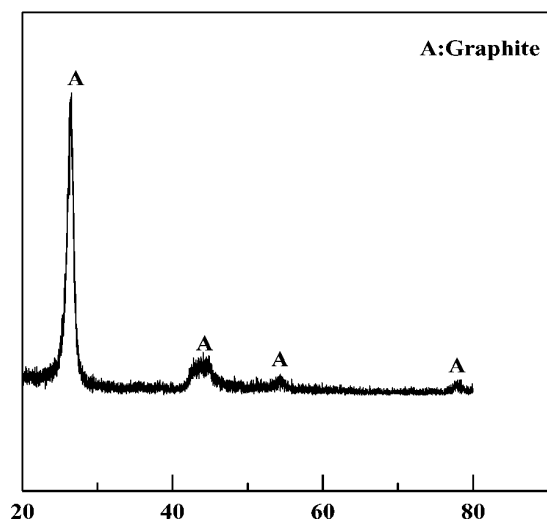
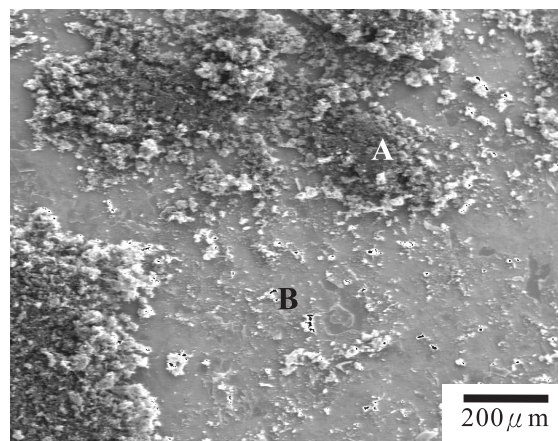
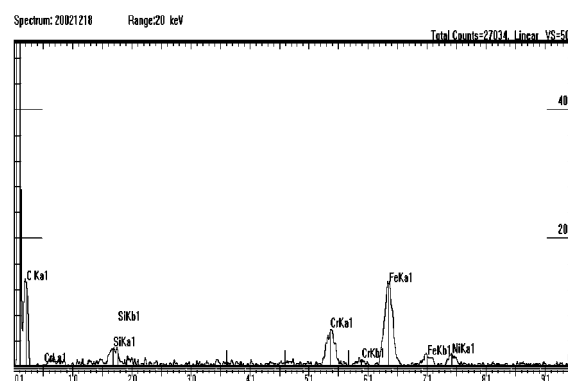


圖5. 表面未經研磨之矽化 304 不銹鋼於塵化暴露試驗後，試片表面沉積物 XRD 分析結果。

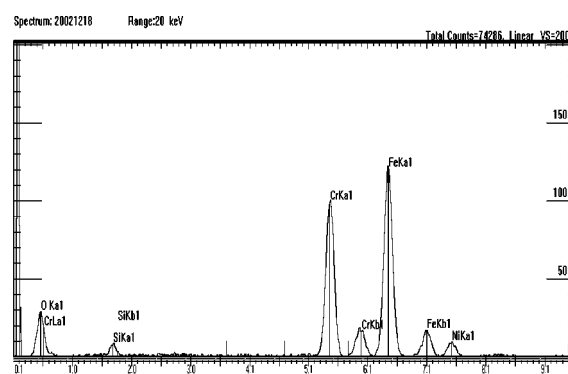
Fig.5 XRD pattern for the surface deposit of siliconized 304 SS after exposure test.



(a)



(b)



(c)

圖6. 表面經研磨之矽化 304 不銹鋼於塵化試驗後，試片表面觀察及成分分析，(a) 表面觀察，(b) 圖 (a) 中點 A 之 EDS 點分析，(c) 圖 (a) 中點 B 之 EDS 點分析。

Fig.6 Surface examinations of as-siliconized 304 SS after test, (a) surface morphology, (b) EDS result for spot A marked in (a), (c) EDS result for spot B marked in (a).



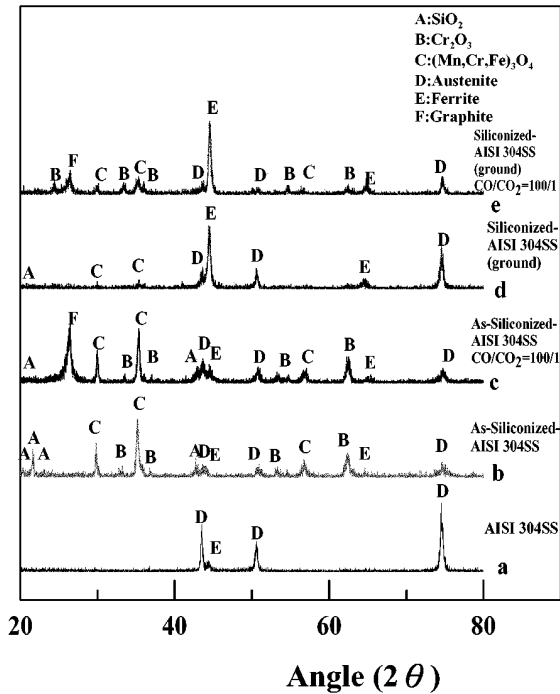


圖7. 不銹鋼經塵化試驗後之 X 光繞射圖形，a：304 不銹鋼基材，b：未經研磨之矽化不銹鋼，c：未研磨之矽化不銹鋼經試驗後，d：經研磨之矽化不銹鋼經試驗後，e：經研磨之矽化不銹鋼經試驗後。

Fig.7 XRD patterns for the specimens after test: (a) as-received 304 SS matrix, (b) as-siliconized 304 SS, (c) ground-siliconized 304 SS, (d) as-siliconized 304 SS after exposures test, (e) as-siliconized 304 SS after exposures test.

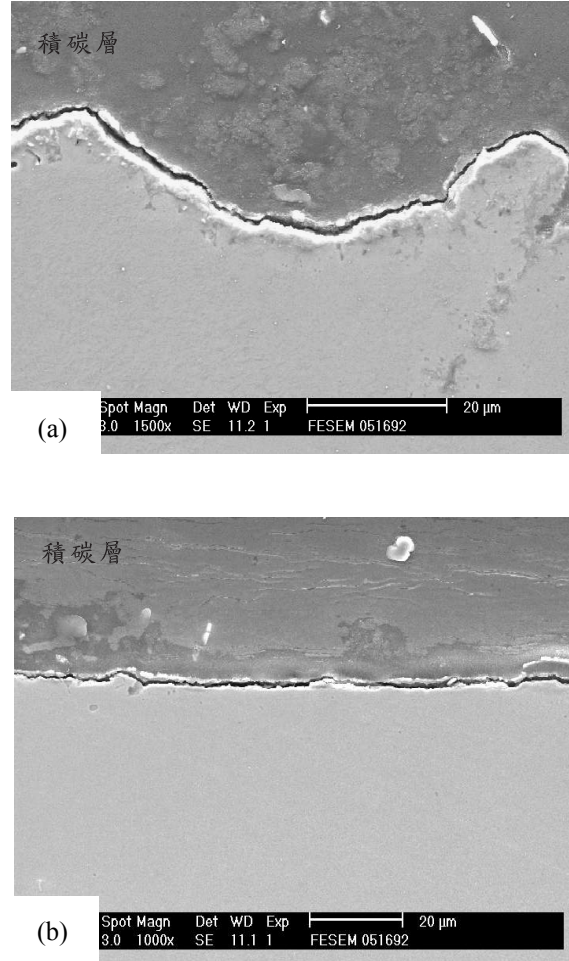


圖8. 包覆擴散處理之 AISI 304 不銹鋼經塵化試驗後，試片截面微觀組織形態，(a) 表面未經研磨之矽化不銹鋼，(b) 表面經研磨之矽化不銹鋼。

Fig.8 Cross-sectional micrograph of siliconized 304 SS aftertest, (a) morphology of as-siliconized 304 SS, (b) morphology of ground-siliconized 304 SS.

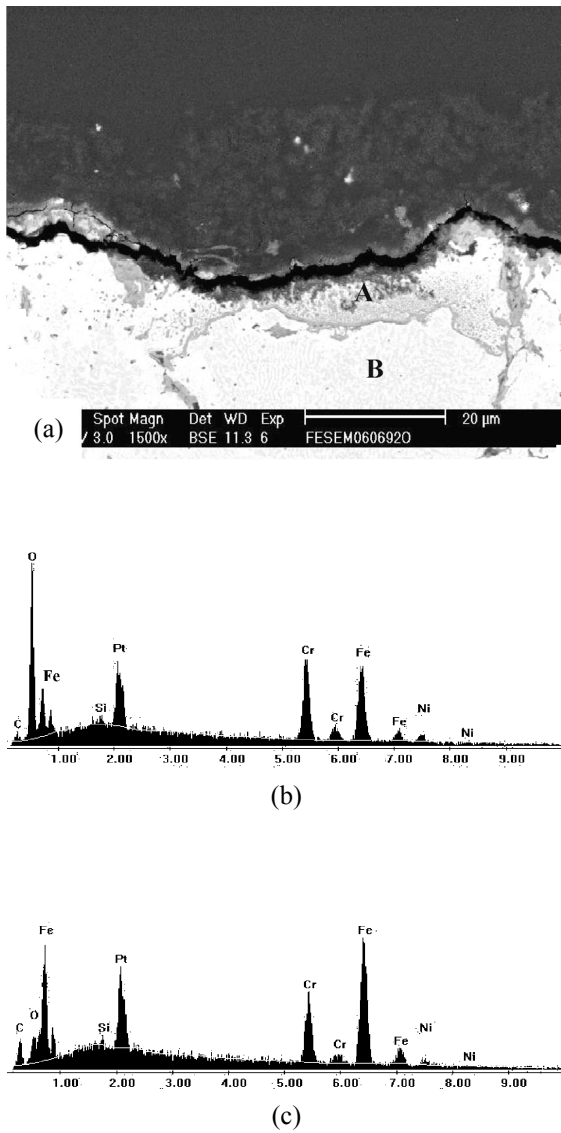


圖9. 表面未經研磨經之矽化 304 不銹鋼於塵化試驗後，試片截面微觀組織形態放大圖，(a) 背反電子影像，(b) 圖 (a) 中 A 之 EDS 分析，(c) 圖 (a) 中 B 之 EDS 分析。

Fig.9 Cross-sectional micrograph of as-siliconized 304 SS after exposure test, (a) BEI image of pitting (b) EDS result for spot A marked in (a), (c) EDS result for spot B marked in (a).