



防蝕工程

期刊網址：<http://www.anticorr.org.tw>



310 不銹鋼的高溫循環氧化行為研究 High Temperature Cyclic Oxidation Behavior of 310 Stainless Steel

馬祥宸¹、蔡文達^{*1}、張君華²

Hsiang-Cheng Ma¹, Wen-Ta Tsai^{*1}, Jun-Hua Chang²

中文摘要

本研究探討 310 不銹鋼在 800-1100 °C 溫度範圍的高溫氧化及在反覆循環升降溫條件下熱循環氧化性質。氧化試驗是在管型高溫爐中進行，量測在不同溫度與持溫時間下的氧化增重，以了解氧化速率的變化。高溫試驗後的試片，以 SEM 及 EDS 觀察腐蝕後表面及橫截面的影像、微觀組織與腐蝕產物的化學成分。實驗結果顯示，310 不銹鋼呈現拋物線擴散機制的氧化行為，氧化速率隨著持溫時間增加而降低。氧化腐蝕後的表面形貌隨著溫度及持溫時間不同而有所改變：橫截面的影像及分析結果顯示氧化層外層由 Cr₂O₃ 所組成，在氧化層與基材交接處及基材內部有 SiO₂ 的內氧化情形發生。在 1000 °C 下 10 個週期的循環氧化試驗結果顯示氧化銹皮的附著性良好。

關鍵詞：AISI 310 不銹鋼、高溫氧化、循環氧化。

Abstract

In this study, high temperature oxidation and cyclic oxidation behaviors of 310 stainless steel (SS) in the temperature range of 800 – 1100 °C were explored. High temperature oxidation tests were conducted in a tube furnace. The weight gains were measured at different time interval and at specific temperatures with various heating conditions. Post SEM/EDS examinations were also performed for surface morphology, cross-section microstructure and chemical composition analyses. The experimental results showed that 310 SS exhibits a diffusion-controlled parabolic oxidation mechanism, while the oxidation rate decreases with increasing holding time. A significant change in scale surface morphology associated with different types of oxide formation was observed. The cross-section SEM images reveal that the scales mainly exhibit a single Cr-rich oxide layer at the temperature range studied. Internal oxidation with the formation of SiO₂ was also observed. Satisfactory adhesion of the scale to the substrate was found for cyclic oxidation at 1000 °C.

Keywords: AISI 310 Stainless Steel, High Temperature Oxidation, Cyclic Oxidation.

收到日期：2018 年 07 月 26 日

修訂日期：2018 年 12 月 22 日

接受日期：2019 年 05 月 01 日

¹ 國立成功大學材料科學及工程學系

¹ Department of materials science and engineering, National Cheng Kung University

² 華新麗華公司特殊鋼事業部

² Walsin LihWa Corporation, Specialty Steel Business Group

*聯絡作者：wttsai@mail.ncku.edu.tw

1. 前言

310不銹鋼為高鉻、鎳含量之沃斯田鐵系不銹鋼，除了具有良好的機械強度及加工性外，其高鉻含量（約 25 wt%）使其比常用的沃斯田體系不銹鋼（如 304 不銹鋼等）有更佳的耐蝕性質。因此，310 不銹鋼除了常用於腐蝕較為嚴苛的水溶液中，更常作為在高溫氣體環境中操作設備的結構材料，如石化工業、火力及核能發電等之熱交換器、鍋爐部件、滲碳爐等。在高溫下操作的設備經常會遭遇升溫－降溫的熱循環，在溫度反覆變動的情況下，不銹鋼基材與其表面銹皮的熱脹冷縮以及相變化，對於耐蝕性質的影響是值得關切的議題。因此，本研究針對 310 不銹鋼在高溫氣體環境中且在反覆升溫/降溫的條件下，其循環氧化性質加以探討。並且與恆溫氧化進行比較，以瞭解使用條件差異對於此一不銹鋼高溫操作壽命的關係，另一方面也可掌握材料化學成分與微觀組織對於高溫氧化的影響。

2. 實驗方法

2.1 恆溫氧化試驗

2.1.1 試驗材料

本試驗所使用材料為華新麗華公司所提供的沃斯田鐵系310不銹鋼棒(直徑為5.99 mm，長40 cm)，成分如表1。

表 1 310 不銹鋼成分表。

Table1 Chemical Composition of 310 stainless steel.

Element	Ni	Cr	C	Si	Mn	P	S	Fe
Concentration (wt%)	19.07	24.56	0.05	0.91	0.61	0.02	0.001	Bal.

2.1.2 試驗前準備

將試片裁切成1 cm接著利用SiC砂紙研磨表面至 # 1200號數，利用螺旋測微儀量測長度及直

徑，以計算總表面積，之後分別將試片放入丙酮跟酒精震盪，將試片吹乾後，將其放入氧化鋁坩鍋，並利用5位數電子天秤(單位為公克)量測其重量，最後放進管型高溫爐進行高溫氧化試驗。

2.1.3 氧化試驗

將試片放進管型高溫爐，並進行持溫高溫氧化試驗，透過不同持溫時間，得知不同持溫時間的重量變化及氧化速率。

2.2 循環氧化試驗

2.2.1 試片準備

本次進行循環氧化試驗的試片與前述進行恆溫氧化的試片處理相同。

2.2.2 氧化試驗

將試片放進管型高溫爐，並將其在高溫(1000 °C)中持溫1小時，之後進行水淬，冷卻後從水浴中取出，經乾燥秤重後，再置入高溫爐中持溫1小時。將上述步驟重複循環10次。

2.3 高溫氧化物分析

試驗結束後，利用掃描式電子顯微鏡(SEM)進行試片表面觀察，以及能量散射光譜儀(EDS)進行成分分析。隨後將試片以樹脂進行冷鑲埋，將其加以研磨拋光後，再利用SEM 和EDS 進行氧化層橫截面之顯微組織觀察及化學成分分析。

3. 實驗結果與討論

3.1 原材料顯微組織分析

利用H₂O:HCl:HNO₃=1:1:1的蝕刻液浸蝕1分鐘後，310不銹鋼的金相如圖1所示。由圖中可得知310不銹鋼呈現等軸晶的特徵，並且夾雜著雙晶結構。經過量測後，310不銹鋼的平均晶粒尺寸約為55 μm。

3.2 恆溫氧化試驗

3.2.1 於不同持溫溫度下 310 不銹鋼的高溫氧化行為

由圖2可以分別看到在800, 900, 1000 °C不同持溫時間下的重量變化, 由圖可得知800, 900, 1000 °C的曲線都呈現拋物線型, 而呈現拋物線型代表反應速率決定因素是由離子擴散為主^[1-2]。由圖2也可得知隨著持溫時間的增加, 重量變化也隨之增加, 而氧化速率則是隨著持溫時間的增加而逐漸降低, 這是由於310不銹鋼在高溫氧化下, 會形成一層緻密的保護層, 隨著持溫時間的增加具有保護性的氧化層也隨之增厚, 因此氧化速率

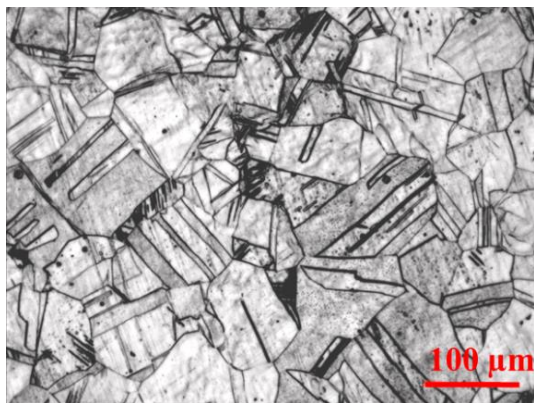


圖 1 310 不銹鋼金相組織。
Figure 1 Metallograph of 310 SS.

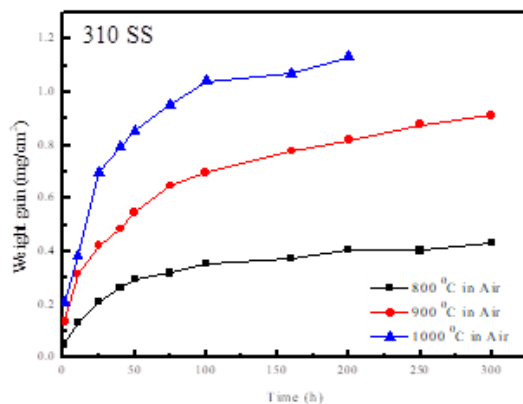


圖 2 310 不銹鋼在 800, 900, 1000 °C 空氣中的氧化增重圖。
Figure 2 Weight gains of 310 SS after oxidation in air at 800, 900, and 1000 °C, respectively.

隨著時間下降。圖2也顯示隨著溫度的增加, 氧化增重也隨之增加, 根據阿瑞尼士方程式: $k=k_0*\exp(-Q/RT)$, 其中k為氧化速率常數; 當溫度越高, 離子擴散速率越快, 因此氧化速率也就越快。

3.2.2 氧化機構探討

從圖2中可得知, 310不銹鋼在800, 900, 1000 °C下皆屬於拋物線型, 因此符合拋物線型公式, $X^2=K_p*t+C$, 其中 K_p (parabolic rate constant)為拋物線氧化速率常數。從圖3-2的數據以及拋物線公式, 可以求得800, 900, 1000 °C的 K_p 值, 分別為: 1.26×10^{-5} 、 5.33×10^{-5} 、及 9.70×10^{-5} ($\text{mg}^2\text{cm}^{-4}\text{min}^{-1}$), 可以看到隨著溫度增加 K_p 值也隨之增加。利用所得到在800, 900, 1000°C的 K_p 值取對數對溫度倒數做圖(如圖3), 則可求得其斜率為Q(反應活化能)為117.2kJ/mole。但由圖3可看到在高溫區900~1000 °C和800~900°C之間有斜率似乎有轉折現象, 可能在此兩溫度區間有不同的反應機制。

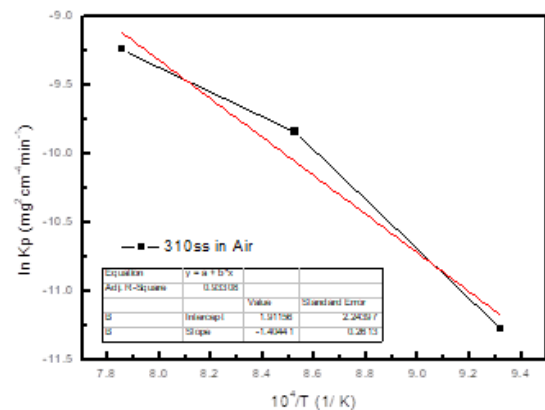


圖 3 310 不銹鋼拋物線速率常數與溫度倒數之關係圖。
Figure 3 Effect of temperature on oxidation parabolic rate constant of 310 SS.

3.2.3 表面氧化物形貌及成分分析

(1) 於 800, 900 °C 下的表面氧化物形貌:

圖 4(a)、(b)分別為在 800, 900 °C 持溫 50 小

時的表面氧化物的形貌，由圖 4 可看到 800、900 °C 持溫 50 小時的表面形貌相似，皆有片狀的 Cr_2O_3 生成，在其間則有 Cr 和 Mn 所組成的顆粒較細的尖晶石結構 $(\text{Cr, Mn})_3\text{O}_4$ ，如圖 4 (a) 中位置 1 和 2 的 EDS 分析結果所示。X 光繞射分析結果 (圖 5) 亦顯示表面氧化物是由 Cr_2O_3 和 $(\text{Cr, Mn})_3\text{O}_4$ 所組成。

(2) 於 1000 °C 下的表面氧化物形貌：
當溫度提升至 1000 °C 時，表面氧化物形貌 (圖 6) 與 800 和 900 °C 的結果有明顯不同，原本片狀的 Cr_2O_3 結構消失，取而代之的是呈現等軸狀顆粒的氧化物。由 EDS 分析結果可得知，這些等軸狀氧化物是由含 (Mn、Cr) 或 (Mn、Cr、Fe) 所形成的尖晶石結構所組成。

3.2.4 氧化物橫截面形貌及成分分析

圖 7(a)、(b) 和 (c) 分別為 800、900 和 1000 °C 持溫 50 小時下的氧化層橫截面 SEM 影像。由實驗結果得知在 800、900 °C 持溫 50 小時，氧化層厚度分別為 1.2 μm 、4.5 μm ；於 1000 °C 氧化 50 小時後，氧化物即有 6 μm 的厚度，由 SEM 影像可發現三者的氧化層形貌相似。

更進一步以 EDS Linescan 加以分析氧化層的化學組成，可以得知氧化層中 Cr 和 O 的濃度梯度不明顯，幾乎維持固定濃度，可推測其主要成分為氧化鉻 (Cr_2O_3)。如文獻所述^[3-4]，氧化鉻屬於 p-type 型，是鉻離子由基材內部向外擴散與氧離子結合所形成，所以氧化腐蝕產物是在銹皮與空氣接觸的界面累積增厚。由於氧化鉻屬於缺陷密度低之緻密的氧化層，因此具有保護性，使得氧化速率能隨著持溫時間增加而減少。另外，由於氧化鉻的緻密性良好，不銹鋼中其他合金元素氧化後的離子不易在此緻密氧化鉻層中往外擴散，所以 EDS 分析結果顯示尖晶石成分中的元素 (如 Mn 離子等) 在銹皮表層的濃度低。

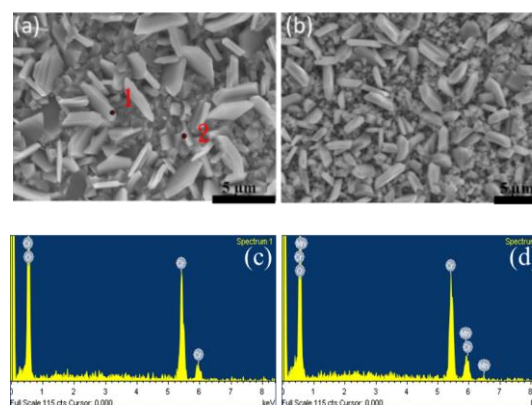


圖 4 SEM 影像顯示 310 不銹鋼分別在 (a)800 °C 及 (b)900 °C 空氣中氧化 50 小時後的表面形貌；(c) 及 (d) 分別為圖 (a) 中 1 和 2 兩點位置的 EDS 元素分析結果。

Figure 4 SEM surface images of 310 SS after oxidation at (a) 800, and (b) 900 °C in air for 50 hours; corresponding EDS results (c) and (d) for points 1 and 2, respectively, in Fig. 4(a).

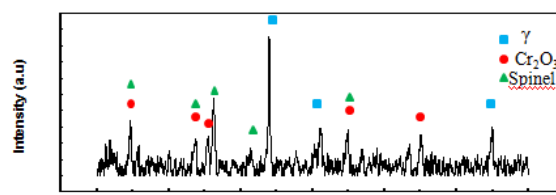


圖 5 在 800 °C 空氣中氧化 50 小時後 310 不銹鋼表面 XRD 分析結果。

Figure 5 X-ray diffraction pattern of 310 SS after oxidation in air at 800 °C for 50 hours.

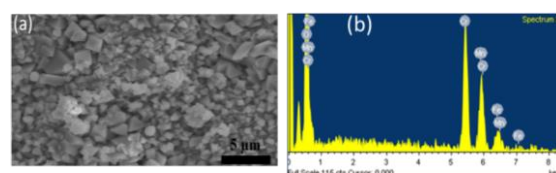


圖 6 310 不銹鋼在 1000 °C 空氣中下氧化 50 小時後，(a) 表面 SEM 影像形貌，及 (b) EDS 成分分析結果。

Figure 6 (a) SEM surface image of 310 SS after oxidation in air for 50 hours, (b) corresponding EDS result.

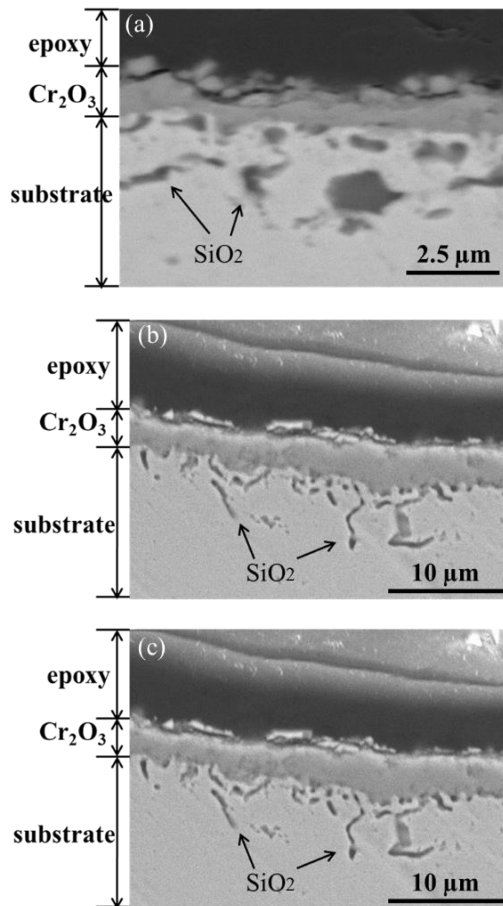


圖 7 310 不銹鋼分別在(a)800 °C，(b)900 °C，和 (c)1000 °C 空氣中氧化 50 小時後，表面氧化層橫截面 SEM 影像。
Figure 7 Near surface SEM cross section images of 310 SS after oxidation in air for 50 hours, (a) 800, (b) 900, and (c) 1000 oC.

除了 Cr_2O_3 和尖晶石所組成的外層銹皮之外，氧化後試片橫截面影像顯示在銹層與基材界面，以及在其下之基材中有不連續的黑色影像。經過 EDS mapping 分析結果顯示其主要成分為氧化矽，如圖8所顯示。在310不銹鋼中，矽含量只約1 wt%，但是其與氧的結合力高於氧化鉻，且所形成的氧化矽屬於n-type的氧化物，所以氧化矽是經由氧離子透過為氧化層往內擴散在銹層與基材界面形成內氧化的結果，進一步經過蝕刻發現這些內氧化的氧化矽，主要是沿著晶界所生成，此乃由於晶界擴散的活化能較低^[5-7]所致。

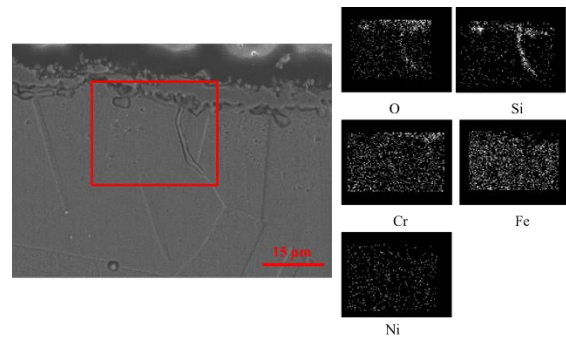


圖 8 310 不銹鋼在 1000 °C 空氣中氧化 50 小時後表面附近橫截面 SEM 影像及 EDS Mapping 分析結果。
Figure 8 SEM cross section image and EDS mapping of 310 SS in the region near specimen surface, after oxidation in air at 1000 oC for 50 hours.

3.3 循環氧化試驗

在800、900、1000及1100 °C 溫度下進行循環氧化試驗的結果示於圖9。由圖中可見每經過1個小時循環後的重量增加變化情形。在800和900°C 經過10次循環後(約10小時)的重量增加，與其分別在恆溫氧化試驗10小時的重量變化量皆無顯著差異。而由SEM巨觀影像觀察，則可發現經過10次循環氧化後，表面並沒有發生銹皮脫落的現象，這顯示在800、900 °C 時，310不銹鋼皆有良好抗熱衝擊的能力。

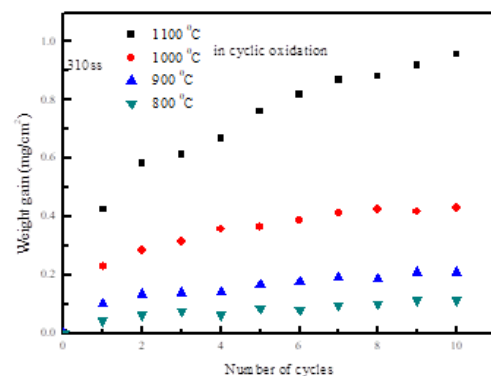


圖 9 310 不銹鋼在不同溫度的空氣中循環氧化增重比較結果。
Figure 9 Cyclic oxidation weight gains of 310 SS in air at various temperature.

而在1000、1100 °C經過10次循環後(約10小時)，其重量增加量則比恆溫氧化試驗10小時的結果為高。由SEM巨觀影像觀察，在1000 °C經過10次循環氧化後，也無觀察到銹皮脫落的現象，與在800、900 °C所觀察結果相似。在1100 °C經過10次循環氧化後，表面氧化層則有些微脫落現象，如圖10所示。EDS化學成分分析結果可知經過1100 °C/10次循環氧化後，其橫截面氧化物也由(Mn,Cr,Fe)₃O₄和Cr₂O₃所組成；另外由圖11可看到氧化層厚度約為6 μm，且其形貌也與恆溫氧化試驗相似。

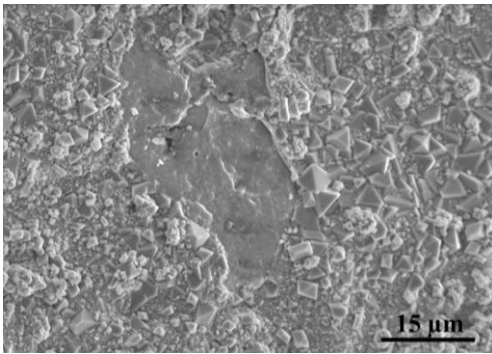


圖 10 在 1100 °C 空氣中循環氧化 10 小時後表面剝落的 SEM 影像。

Figure 10 SEM image showing spalling of oxide on the surface of 310 SS after oxidation in air at 1100 °C for 10 hours.

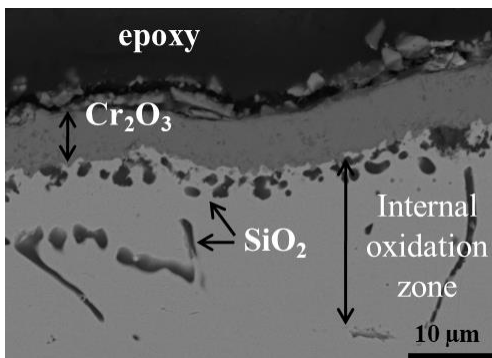


圖 11 在 1100 °C 空氣中循環氧化 10 小時後氧化層橫截面的 SEM 影像。

Figure 11 Near surface SEM cross section image of 310 SS after oxidation in air at 1100 °C for 10 hours.

4. 結論

1. 310 不銹鋼在高溫氧化試驗下隨著溫度增加或持溫時間增長，氧化增重也跟著增加，而其氧化增重與時間的關係大致符合拋物線模式，即 $(\Delta W)^2 = Kpt + C$ 。在 800、900 及 1000 °C 的 Kp 值分別為 1.26×10^{-5} 、 5.33×10^{-5} 及 9.70×10^{-5} ($\text{mg}^2\text{cm}^{-4}\text{min}^{-1}$)。
2. 310 不銹鋼經 800 °C、900 °C 高溫氧化後，表面由片狀的 Cr₂O₃ 與顆粒較細含 Mn、Cr 的尖晶石氧化物所組成。而經過 1000 °C 氧化後，表面 Cr₂O₃ 由片狀轉為塊狀形貌，結晶優選方向減弱，而含 Mn、Cr 的尖晶石氧化物的含量則有增加的趨勢。
3. 橫截面 SEM 影相分析結果顯示氧化層的厚度增加亦符合拋物線定律，並隨著溫度升高（800 ~ 1100 °C）而提升其氧化速率，SEM/EDS 分析結果發現基材內部靠近銹皮界面處有 SiO₂ 生成，顯示內氧化的特徵。
4. 循環氧化試驗結果顯示，在 800 和 900 °C 的氧化增重及氧化速率與恆溫氧化試驗的結果沒有顯著的差異。在 1000 和 1100 °C 時，循環氧化速率則較恆溫氧化速率略高。不論在 800、900 或 1000 °C 進行循環氧化，試片表面銹皮皆沒有剝落的現象發生，顯示銹皮的附著性良好，抗熱衝擊性能佳。

參考文獻

- [1] Denny A. Jones, in: Principles and Prevention of Corrosion, 2nd Ed. (Macmillan Publishing Company, New York, USA, 1992) p.419.
- [2] A. S. Khanna, in: Introduction to High Temperature Oxidation and Corrosion (ASM International, Ohio, USA, 2002) pp.7-17.
- [3] "The Initial Oxidation of Type 430 Stainless Steel in O₂-H₂O-N₂ Atmospheres at 1273 K", I.

- Saeki, H. Konno, and R. Furuichi, *Corrosion Science*, 38 (1996) pp.19-31.
- [4] “The Effect of Surface Additives on the Oxidation of Chromia-Forming Alloys”, M. Landkof, A. V. Levy, D. H. Boone, R. Gray, and E. Yaniv, *Corrosion-NACE*, 41 (1985) pp.344.
- [5] “High-Temperature Oxidation of Co-10 w/o Cr Alloys, I. Microstructure of Oxide Scales”, P. Kofstad and A. Z. Hed, *J. Electrochem. Soc.*, 116 (1969) p.224.
- [6] “High-Temperature Oxidation of Co-10 w/o Cr Alloys, II. Oxidation Kinetics”, P. Kofstad and A. Z. Hed, *J. Electrochem. Soc.*, 116 (1969) p.229.
- [7] P. Kofstad, in: *High Temperature Corrosion*, (Elsevier Applied Science, London, 1988).