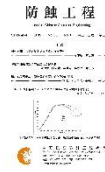




防蝕工程學會

防蝕工程

期刊網址：<http://www.anticorr.org.tw>



10.6376/JCCE.201909_33(3).0001

低合金鋼在含硫氣氛中之高溫腐蝕行為研究 High Temperature Corrosion Behavior of Low Alloy Steel in Sulfur-containing Atmosphere

吳正翔¹、蔡文達^{*1}

Cheng-Shiang Wu¹, Wen-Ta Tsai^{*1}

中文摘要

本研究探討 TSTMA213-T11 低合金鋼管材在 980 °C 含硫之氣氛中的腐蝕行為，藉由分析腐蝕產物的化學組成及微觀組織以瞭解腐蝕機制。試片於 980 °C 之管型爐中，不同濃度硫/氧混和氣氛下持溫不同時間後取出進行分析。系統之含硫氣氛以加熱含硫鋼罐產生硫蒸氣並以氮氣為載體將硫蒸氣通入高溫管型爐中。結果顯示，試片於高溫空氣和不同硫分壓氣氛中試驗，其腐蝕動力學皆遵循拋物線定律，且隨環境中硫分壓的提高，試片單位時間增重也隨之上升。SEM/EDS 分析結果顯示，試片在含硫環境氧化 20 分鐘後，銹層內層出現硫、氧化物混合層。銹層從表面經過微量逐步研磨後，其 XRD 分析結果也顯示銹層內層呈現層狀交錯之分佈的狀態，而 FeS 存在於銹層內部。

關鍵詞：低合金鋼、高溫腐蝕、含硫氣氛、硫化反應。

Abstract

High temperature corrosion behavior of ASTM A213-T11 low alloy steel in sulfur-containing atmosphere with different partial pressure at 980 °C was studied. Corrosion test was conducted in a tube furnace purged with sulfur vapor-containing gas. The sulfur vapor was generated through heating up a steel container and simultaneously purged with nitrogen gas into the tube furnace. By altering the temperature of sulfur-containing can, sulfur partial pressure of system could be controlled. Both in air and in low sulfur partial pressure mixed gases, the corrosion rate is governed by parabolic law and increased with increasing sulfur partial pressure. Cross section SEM/EDS examination showed that the scale exhibited layered-structure while the inner layer was in porous form. XRD analyses with successive surface corrosion product grinding revealed that FeS was formed in the inner scale in laminar structure.

收到日期：107 年 05 月 07 日

修訂日期：108 年 07 月 20 日

接受日期：108 年 08 月 30 日

¹ 國立成功大學材料科學與工程學系

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

*聯絡作者：wtsai@mail.ncku.edu.tw

Keywords: low alloy steel; high temperature corrosion; sulfur-containing atmosphere; sulfidation.

1. 前言

石化產業中許多製程單元，其結構材料常處在高溫環境下，且操作氣氛中常含有腐蝕性氣體，發生高溫腐蝕是不可避免的^[1-3]。視操作環境不同，高溫腐蝕可以分成許多不同的形式，包括：氧化、硫化、碳化、氮化、鹵化、融鹽腐蝕、沈積腐蝕或塵化等。由於原油成分複雜，提煉過程中常有SO₂和H₂S等腐蝕氣體產生，使結構材料容易發生氧化與硫化的問題。由文獻^[4-5]可知，在相同溫度及分壓下，金屬之硫化速率約比氧化速率快上10²~10⁵倍。此外，在含有硫元素的氣氛中，金屬經高溫腐蝕後所產生的硫化物其熔點通常很低，如：FeS之共晶溫度為985°C、Ni₃S₂之共晶溫度為645°C等^[6]。當材料在高於共晶點溫度之環境下使用時，硫化物發生液化，除了大幅影響機械強度外，在液態的硫化腐蝕產物之離子擴散速率大幅上升，使腐蝕速率快速增加，降低材料使用壽命。因此，在同時含有硫、氧環境下材料的高溫腐蝕現象非常值得關注。另外，使用在高溫單元的結構材料種類繁多，從成本及加工製作其對高溫腐蝕的抵抗能力有因為合金元素的不同而有差異。在本研究中乃針對應用於重油煤裂單元之一氧化碳鍋爐的熱交換管材料A231-T11合金鋼，探討其在高溫（980°C）操作環境中之氧化、硫化的敏感性，並嘗試瞭解氣體化學成分對此一材料高溫氧化/硫化的影響，以便此一鍋爐操作（氣氛控制）條件最佳化的參考。

2. 實驗步驟

2.1 試片前處理

本實驗所使用之材料為ASTM A213-T11之低合金鋼，其成分經輝光放電儀（Glow Discharge Spectrometer, GDS）分析如表1，材料取自實際應

用於產線之破損熱交換管。經切割成小塊後，以SiC砂紙研磨成平板狀，尺寸約為12 mm x 10 mm x 2mm。接著繼續使用砂紙研磨表面至#1200，供後續實驗使用。

表1 爐管基材成分(wt%)。
Table1 Composition(wt%) of testing tube.

化學元素	Fe	C	Si	Mn	P
wt%	Bal.	0.07	0.48 ±0.01	0.39 ±0.01	0.005 ±0.001
化學元素	S	Ni	Cr	Mo	Cu
wt%	0.006 ±0.001	0.04	0.96 ±0.01	0.50 ±0.01	0.12

2.2 高溫氧化試驗

試片經量測尺寸及重量後，以氧化鋁坩堝承載並放入管型爐中，利用機械幫浦抽氣至約1 x 10⁻² atm，然後通入氮氣至一大氣壓；重複上述步驟二次純化氣氛後進行高溫氧化試驗，此時爐中總壓為一大氣壓，氧分壓估計低於2.1 x 10⁻² atm。試片在980°C分別持溫10、20、60、120分鐘後取出，紀錄重量變化。部分試片以#800之砂紙對試片進行逐層研磨後，以XRD分析其各層成分。此外，為觀察試片之橫截面，試片經鑲埋後以水砂紙研磨至#4000並拋光，並以掃描式電子顯微鏡（Scanning Electron Microscopy, SEM）觀察其橫截面形貌，並以附掛之量散光譜儀（Energy Dispersive spectroscopy, EDS）分析其化學組成。

2.3 高溫硫化試驗

將前述試片切割成3mm x 2mm x 10mm之尺寸，以水砂紙研磨至#1200後，與5 wt%之純硫粉末共

同填入管徑為5 mm之石英管內並進行真空封管，其內部壓力約為 10^{-5} atm。封管完成後將試片放入管型爐中，實驗溫度為980°C，持溫10 min後取出。取出試片後，以XRD分析其表面產物成分，接著試片經鑲埋、研磨至#4000並拋光後對其橫截面進行元素mapping以了解其元素分佈。

2.4 高溫硫/氧化試驗

系統之含硫氣氛由外接鋼罐提供，鋼罐內置純硫粉末，加熱使其氣化並藉氮氣為載體填充進管型爐中，並藉調整溫度以控制實驗所需之硫分壓。實驗裝置如圖 1 所示，而溫度與硫分壓之關係如表 2 所示。

試片經測量尺寸與重量後，以氧化鋁坩堝承載並放入管型爐中，此時將管型爐接上套頭使系統封閉，以氮氣稀釋並淨化爐內氣氛後，通入含硫的混合氣體。混合氣體中之硫之分壓分別控制在約 1×10^{-4} 及 1×10^{-2} atm。在此兩種混合氣體中於980°C持溫10、20、60、120分鐘後，將試片取出秤重。部分試片以#800之砂紙對其表面銹皮進行逐層微量研磨後，利用XRD分析以了解銹層中各層之成分。此外，為了解試片之銹層橫截面形貌及元素分佈試片經鑲埋、研磨並拋光後以SEM觀察其橫截面形貌，並以EDS對其進行元素分析。

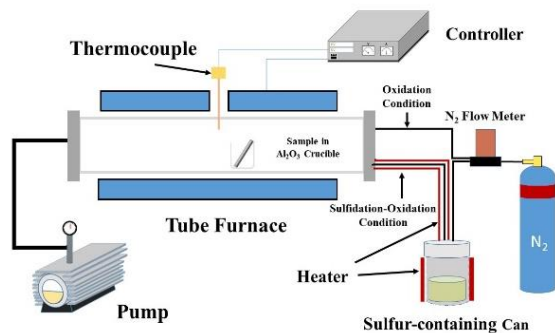


圖 1 高溫氧化/硫氧化實驗裝置示意圖。
Figure 1 Schematic diagram of high temperature oxidation/sulfidation-oxidation test.

表 2 硫分壓與溫度之關係。

Table 2 Relationship between temperature and sulfur partial pressure.

溫度 (°C)	硫蒸氣壓 P_{S_2} (atm)
134	10^{-4}
180	10^{-3}
238	10^{-2}

3. 結果與討論

3.1 腐蝕動力學分析

圖2為ASTM A213-T11低合金鋼試片在不同氣體環境中，於980°C下其單位面積增重與時間的關係圖，結果顯示於純氧化及較低硫分壓 (1×10^{-4} atm) 之氧/硫混合氣體中之腐蝕行為遵守拋物線定律，顯示離子在固態銹層中的擴散是腐蝕產物增重的速率控制步驟。在此兩種氣氛中，其腐蝕速率大致相同。但當環境中之硫分壓升至 1×10^{-2} atm時，腐蝕增重則明顯上升。

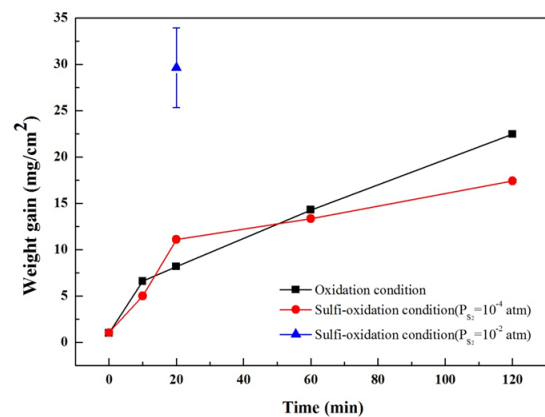


圖 2 A231-T11 低合金鋼於含不同硫分壓之稀釋氧氣氛中，在 980 °C之重量變化與時間關係圖。

Figure 2 Variation of weight change with time of A231-T11 low alloy steel exposed in dilute oxygen atmosphere containing different sulfur pressure at 980 °C.

3.2 純氧化試驗銹層分析結果

圖3(a)為試片於980°C下經氧化20分鐘後之銹層橫截面，從影像上可見氧化銹皮呈現層狀的結

構。將此銹皮從表面逐步仔細研磨，並進行XRD繞射分析，其結果示於圖3(b)。從此X光繞射圖譜可見，氧化銹皮從表面至金屬基材介面間的化學組成（或氧化物的種類）逐漸演化，最外層氧化

物為 Fe_2O_3 ，而中層氧化物則以 Fe_3O_4 為主。而鄰近基材處之氧化層則含有 Cr_2O_3 、 SiO_2 或尖晶石相。EDS分析結果大致與逐層研磨後之XRD分析結果相符。

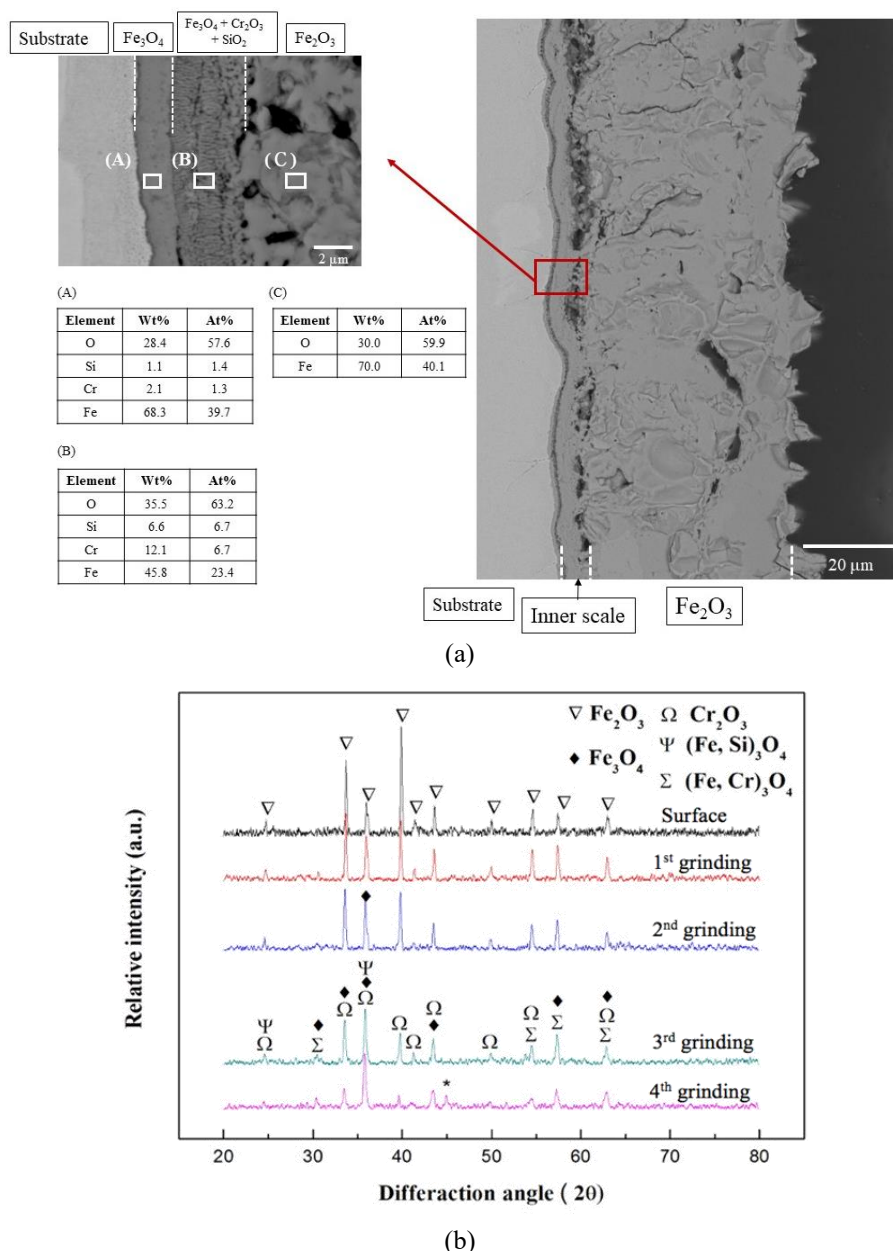


圖 3 A231-T11 低合金鋼於稀釋之氧氣氣中，於 980°C 持溫 20 分鐘，(a) 銹層橫截面 SEM 影像及銹層 EDS 分析結果，(b) 銹皮經逐層研磨後之 XRD 分析結果。

Figure 3 (a) Cross section SEM image and EDS results, (b) XRD patterns of scale after successive grinding, for A231-T11 low alloy steel after oxidation in dilute oxygen atmosphere at 980°C for 20 min.

3.3 純硫化試驗銹層分析結果

將 ASTM A213-T11 低合金鋼試片與 5 wt% 硫

粉同時置入以幫浦抽氣後之石英管內加熱至 980°C 並持溫 10 分鐘後，其銹皮橫截面 SEM 影像和 EDS

分析結果示於圖4(a)。從EDS分析結果，可見此腐蝕銹皮明顯呈現層狀組織。此一試片的表面XRD繞射圖譜則示於於圖4(b)，顯示表面主要為FeS。

從SEM影像、EDS和XRD分析結果，此一試片經過硫化反應後之三明治層狀組織結構亦標示於圖4(a)。

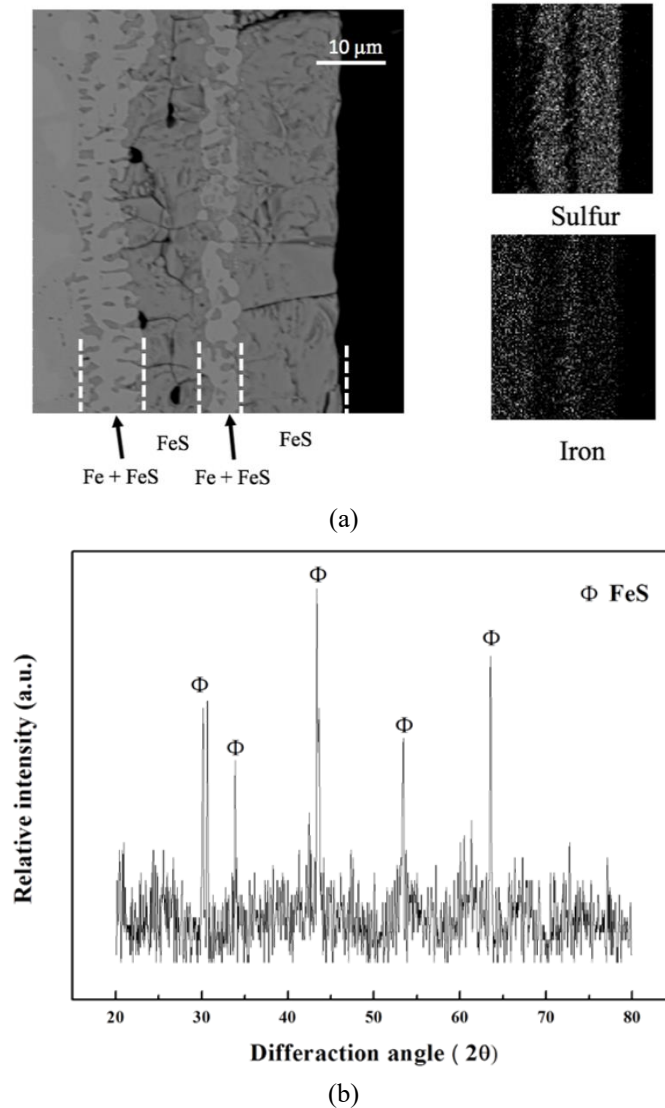


圖 4 A231-T11 低合金鋼經 980°C 硫化後之(a) 銹層橫截面 SEM 影像與 EDS 元素分佈分析結果，(b) 表面 XRD 分析結果。

Figure 4 (a) Cross section SEM image and EDS mappings of Fe and S elements in scale (b) XRD pattern of scale formed on A231-T11 low alloy steel after sulfidation at 980°C.

3.4 硫氧化試驗銹層分析結果

ASTM A213-T11 低合金鋼在硫分壓約 1×10^{-4} atm 的混合氣氛中於 980°C 持溫 20 分鐘後，取出經鑲埋、研磨並拋光後之橫截面 SEM 影像如圖 5(a) 所示，其厚度約 60 μm ，並呈層狀結構。EDS 分析

結果顯示，硫元素主要存在於銹皮/基材介面處，而外層主要為氧化鐵。銹皮經仔細逐層研磨並以 XRD 進行分析，其結果如圖 5(b) 所示，外層氧化物為 Fe_2O_3 ，而中層以 Fe_3O_4 為主，而內層除了 FeO 之外，還有 Cr_2O_3 、 SiO_2 、 $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{O}_4$ 、 $(\text{Fe}, \text{Si})_3\text{O}_4$ 及

FeS等相存在 因為此試驗氣氛含有較低的硫分壓 後銹皮增後主要以氧化為主。
 (P_{S_2}) = 2.1×10^{-2} atm，初期發生硫化反應後，隨

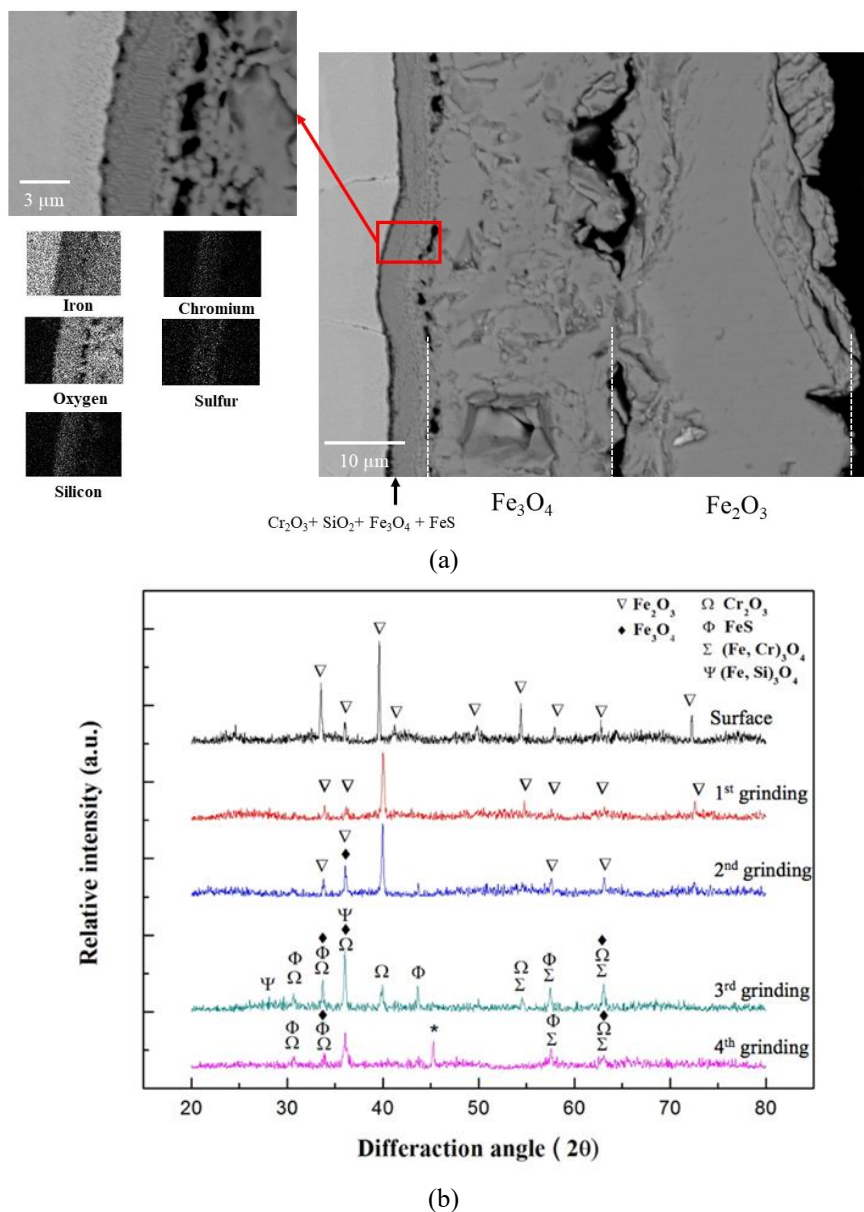


圖 5 A231-T11 低合金鋼於含 1×10^{-4} atm 硫分壓之稀釋氧氣中，於 $980^\circ C$ 於持溫 20 分鐘，(a) 銹層橫截面 SEM 影像及銹層內層 EDS 元素分佈結果，(b) 銹皮逐層研磨 XRD 分析結果。

Figure 5 (a) Cross section SEM image of scale and EDS mapping for Fe and S elements in inner scale, (b) XRD patterns of scale after successive grinding, for A231-T11 low alloy steel after oxidation at $980^\circ C$ for 20 min in dilute oxygen atmosphere containing sulfur with 1×10^{-4} atm.

在較高的硫分壓下(約 1×10^{-2} atm) 於 $980^\circ C$ 持溫 20 分鐘後將試片取出，經鑲埋、研磨及拋光後以 SEM 觀察其橫截面，其結果如圖 6(a)所示，

其層狀組織與圖 5(a)相似。銹皮/基材界面處 EDSEMapping 分析結果顯示硫元素於此區域呈層狀分佈，且層與層之間有所間隔，與純硫化的結

果（如圖 4(a)）類似。銹皮逐層 XRD 分析結果示於圖 6(a)，可發現外、中兩段銹層與在較低硫分壓之氣氛中試驗之試片相同，但內層銹層則有 FeO。

比較上述兩試驗條件，可發現硫化層均出現於氧化層內層，當硫分壓增高時，含硫化物之內

層厚度增加，且呈多孔狀，有助於鐵離子往外擴散，因此其腐蝕速率較快，如圖1所示。換言之，在含有硫分壓的混合氣體（或空氣）中，控制並降低硫分壓，有助於減緩ASTM A213-T11低合金鋼之高溫腐蝕速率。

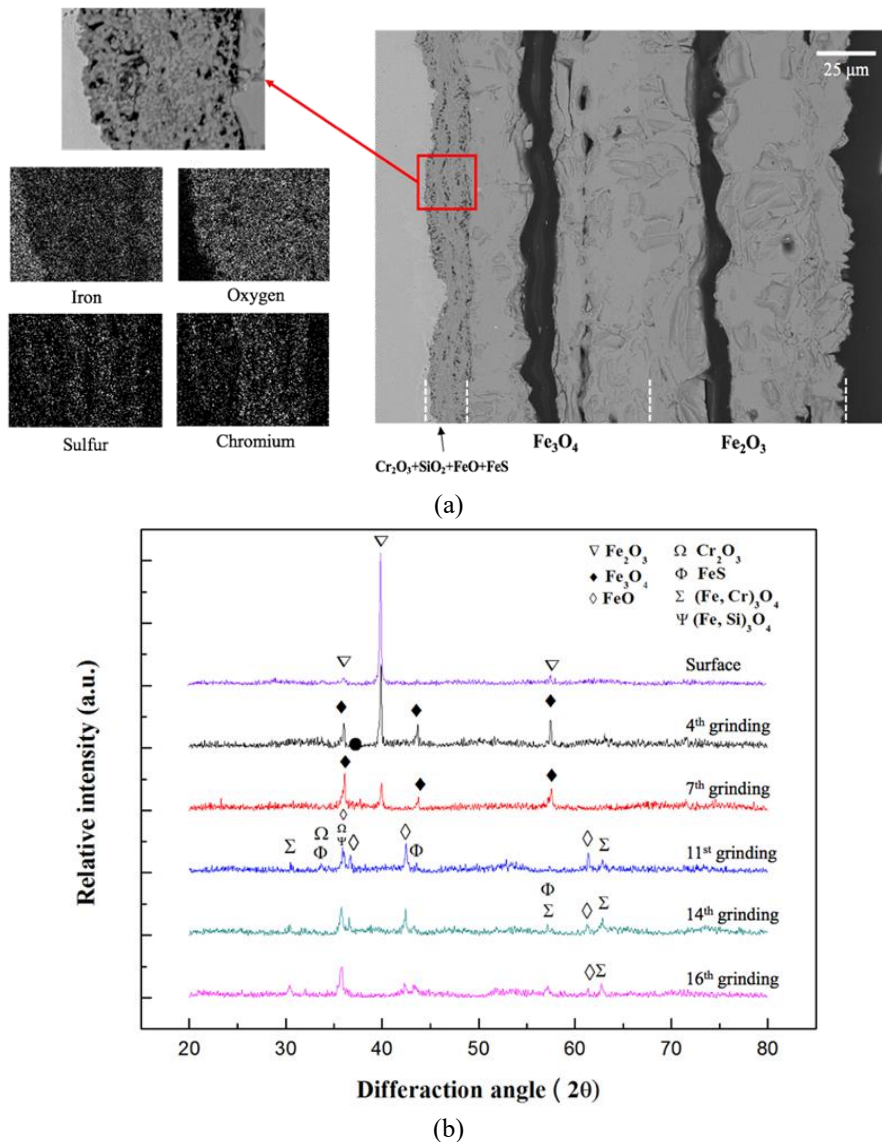


圖 6 A231-T11 低合金鋼於含 1×10^{-2} atm 硫分壓之稀釋氧氣中，於 980°C 於試驗條件 III 下持溫 20 分鐘之(a) 銹層橫截面 SEM 影像及銹層內層 EDS 元素分佈結果，(b) 銹皮逐層研磨之 XRD 分析結果。

Figure 6 (a) Cross section SEM image of scale and EDS mapping for Fe and S elements in inner scale, (b) XRD patterns of scale after successive grinding, for A231-T11 low alloy steel after oxidation at 980°C for 20 min in dilute oxygen atmosphere containing sulfur with 1×10^{-2} atm.

4. 結論

1. 於 980°C 下，在以氬氣稀釋之含氧及硫的混合氣體中，ASTM A213-T11 低合金鋼之腐蝕速率隨硫分壓之增加而加速。
2. 純硫化試驗中腐蝕銹皮呈硫化物-鐵-硫化物之三明治結構。
3. 在含氧氣之氣氛中，腐蝕銹皮呈層狀組織，外層為 Fe_2O_3 ，其次為 Fe_3O_4 而內層則含有 Cr_2O_3 、 SiO_2 及尖晶石相。在含硫之氣氛中，銹皮也呈層狀結構，但是其內層除了 Cr_2O_3 、 SiO_2 及尖晶石相之外，還有 FeS 生成；在硫分壓較高時 ($\sim 1 \times 10^{-2} \text{ atm}$)，在內層銹皮中也發現有 FeO 相存在。

參考文獻

- [1] "Assessing corrosion in oil refining and petrochemical processing", R. C. John, A. D. Pelton, A. L. Young, W. T. Thompson, I. G. Wright and T. M. Besmann., Materials research, Vol. 7, (2004) pp.163-173.
- [2] G. Y. Lai, in: High-temperature corrosion and materials applications. (ASM international, OH, USA, 2007)
- [3] "High-temperature corrosion in mixed gas environments.", D. J. Young and S. Watson., Oxidation of Metals, vol.44, (1995) pp. 239-264.
- [4] "Defect and transport properties of sulfides and sulfidation of metals.", S. Mrowec and K. Przybylski., High Temperature Materials and Processes, Vol. 6, (1984) pp.1-80.
- [5] "Review of the high-temperature oxidation of iron and carbon steels in air or oxygen.", R. Y. Chen and W. Y. D. Yeun., Oxidation of metals, Vol. 59, (2002) pp. 433-468.
- [6] D. J. Young, in: High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals. (Elsevier Applied Science, Sydney, 2016).