



防蝕工程學會

防蝕工程

期刊網址：<http://www.anticorr.org.tw>



10.6376/JCCE.202103\_35(1).0004

## 復熱器管腐蝕破損原因分析 Failure Cause Analysis of Air Recuperator Tubes

陳國銘<sup>\*1</sup>、吳興練<sup>1</sup>

K. M. Chen<sup>\*1</sup>, H. L. Wu<sup>1</sup>

### 中文摘要

某廠加熱爐的復熱器於 2019 年 1 月歲修時進行檢修，發現復熱器管熱風管及冷風管皆有斷裂，冷風管在端板與管口交接處腐蝕破損嚴重，為了解該復熱器之破損原因以改善其使用壽命，乃進行該復熱器之破損原因分析。

研究分析方法包括外觀觀察、spark 成分分析、截面微硬度量測、草酸電解試驗、金相光學顯微鏡觀察、破斷面掃描式電子顯微鏡/能量散佈光譜儀觀察分析、腐蝕生成物分析等。

經分析結果研判，復熱器熱風管斷裂之主要原因為材質中 C 含量高或 Ti 添加量不足，導致在高溫下發生敏化，以及由於局部滲碳導致晶界碳化物明顯析出，在外界之 S 腐蝕因子侵入晶界造成沿晶腐蝕，最後導致斷裂；而冷風管斷裂主要原因研判為原來材質之組織異常所造成；端板交接處之冷風管腐蝕破損主要原因為硫酸露點腐蝕所引起。為延長設備使用壽命及避免類似狀況再發生，提出改善建議。

**關鍵詞：**復熱器、沿晶腐蝕、露點腐蝕。

### Abstract

The exhaust gas recuperator of the heating furnace of a factory was maintained annually in January 2019. It was found that both the hot air tube and the cold air tube of the recuperator were fractured and the cold air tubes were seriously damaged at the intersection of the end plate and the pipe joint. In order to understand the failure causes of the recuperator and to improve its service life, some analysis study was conducted.

For speculating the failure cause, investigations and studies were performed. They were appearance examination, material composition analysis, hardness test, electrolytic etching in oxalic acid solution, metallography analysis, surface SEM/EDS analysis and corrosion products analysis etc..

收到日期：108 年 10 月 10 日

修訂日期：109 年 03 月 06 日

接受日期：109 年 03 月 13 日

<sup>1</sup> 中鋼公司綠能與系統整合研究發展處產品應用技術組

<sup>1</sup> Green Energy & System Integration Research & Development Department China Steel Corporation

\*聯絡作者：140475@mail.csc.com.tw

According to the analysis results, it was speculated that the main failure cause for the breakage of the hot air tube was that the content of C in the material was higher and the amount of Ti was insufficient, this would result in material sensitization at high temperature, which combination with the precipitation of grain boundary carbides due to local carburization and the intrusion of S element from outside. They altogether caused intergranular corrosion of the hot air tube and led to fracture eventually. The main failure cause of the fractured cold air tube was caused by the abnormality of the original material; the main cause of corrosion of the cold air tubes at the junction of the end plate was caused by sulfuric acid dew point corrosion. Some suggestions for improvement and extending the service life of the equipment and to avoid similar situations were proposed.

**Keywords:** Recuperator; Intergranular Corrosion; Dew-point corrosion.

## 1. 前言

某公司線材廠的加熱爐使用 COG(焦爐氣)做為燃料，燃燒後之廢氣在排放前由三座復熱器進行廢熱回收。復熱器於 99 年 4 月建置，使用已近 9 年，於 2019 年 1 月歲修時吊出檢修，發現復熱器管熱風管及冷風管皆有斷裂，另外冷風管在端板與管口交接處破損嚴重，為了解該復熱器之損壞原因以改善其使用壽命，乃進行該復熱器之破損原因分析。

## 2. 實驗方法

為分析復熱器破損原因，使用之分析方法如下，包括：

- A. 復熱器資料蒐集與現場破損設備觀察：包括設備材質、操作溫度、設備破裂外觀、數量及位置等。
- B. 破損樣品外觀觀察：對於所取之破損件樣品以肉眼及低倍率顯微鏡觀察其破損狀況。
- C. 成分分析：以 spark(輝光分析儀)進行復熱器樣品之成分分析，了解是否符合規範值。
- D. 截面微硬度量測：以微硬度計量測分析截面之微硬度，探討材質是否有劣化。
- E. 草酸電解試驗：測試不銹鋼材質之復熱器管是否發生敏化現象。
- F. 截面 OM 與 SEM 金相觀察分析：分析復熱器管破損截面之金相組織與各種析出物組成元素，以研究是否有組織劣化與析出等相關現象。

- G. 破斷面及內壁表面之 SEM/EDS 分析：以 SEM/EDS 進行破斷面、表面之觀察分析，微觀上探討破裂之特徵、表面腐蝕型態與存在之腐蝕因子等。
- H. 腐蝕沉積物 SEM/EDS 及 XRD 分析：分析表面腐蝕生成物或沉積物組成，以協助研判可能發生腐蝕及其型態。
- I. 綜合分析結果進行破損原因之判斷及提出改善建議。

## 3. 結果與討論

### 3.1 設備資料與現場破損狀況

線材廠加熱爐及復熱器配置圖如圖 1 所示。COG 經加熱爐燃燒後經由煙道通過設置的 3 座復熱器進行熱回收後至煙囪排放。廢氣在進入復熱器前溫度約在 620~640°C 之間，經復熱器回收後溫度下降至 200~240°C 廢氣中水汽含量約 10.5%，SO<sub>2</sub> 含量約 45ppm。圖 2 為復熱器外觀，主要由直管形式的冷風管與 S 形管形式的熱風管所組成，冷風管 17 排每排 32 支，材質為 EN ST37.0；熱風管分別由 8 排材質 EN 1.4510 及 8 排材質 EN1.4570 組成，每排同樣 32 支。冷風管與熱風管之外徑及厚度皆為 44.5 及 2.6 mm，長度約 3.5m。冷空氣由冷風管管口進入，吸收熱量後由熱風管出來，廢氣則由復熱器之熱風管殼側進入，冷風管殼側出來，如圖 2 之標示。

復熱器經檢查後發現熱風管及冷風管有斷裂

狀況。另外冷風管在端板處三座總共有 161 支有破損狀況，從端板管口處即可看到破穿狀況，如圖 3 所示。

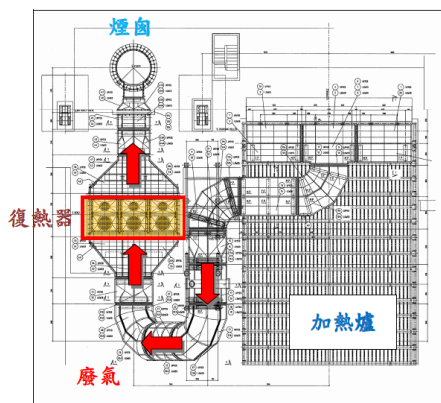


圖 1 線材廠復熱器之配置圖。  
Figure 1 Schematic diagram of the recuperator position of the exhaust gas flow process in the wire factory.

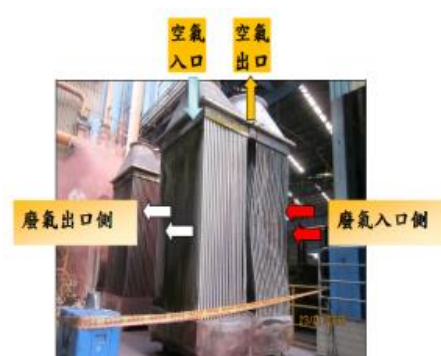


圖 2 復熱器外觀與空氣、廢氣流向。  
Figure 2 The appearance of recuperator and flow direction of air and exhaust gas.)

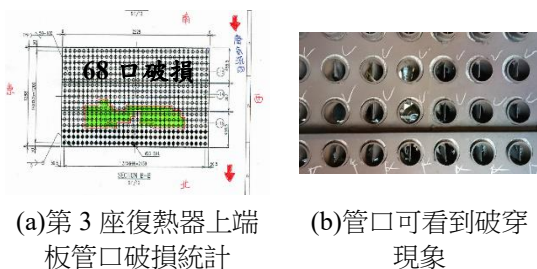


圖 3 復熱器檢修後斷裂破損狀況。  
Figure 3 The damage conditions of the recuperator(a)68 damage tubes of the third recuperator, (b) breakage can be seen from inlet.

### 3.2 外觀觀察

為了解復熱器管腐蝕破損及沉積等狀況，對整座設備進行初步勘察。圖 4 為破損復熱器整座實物外觀。圖 4(a)左邊為熱風管，右邊為冷風管。圖 4(b)顯示管外壁高溫氧化皮呈現層片狀剝離現象，表面凹凸不平之氧化層代表層狀剝落現象反覆發生，此一現象代表此管材在廢氣環境下抗氧化性較差，使得底材不斷氧化。有可能是材質本身組成問題，亦有可能是材質受高溫劣化所導致。

圖 4(c)、(d)為冷風管外壁表面，主要為沉積一層黃綠色沉積物，端板處有很多之沉積物堆積，因為溫度不高，管材沒有明顯高溫氧化皮剝落現象，研判可能是類似露點腐蝕問題，須進一步證實。

熱風管斷裂之破損件外觀如圖 5 所示，其外壁氧化層呈現剝落狀況，除了破孔外，並有周向裂縫，破孔周圍及裂縫都沒有明顯變形現象，屬於脆性破裂現象，推測應該非外力作用所造成。

斷裂之冷風管破損件如圖 6 所示，由於未全部斷開，現場乃以鋸切方式分開。其斷口亦無明顯變形現象，外壁有黃綠色之沉積物附著。

圖 7 為冷風管與端板交接處之破損件，破損處呈現不規則之腐蝕減薄外觀，壁厚即使已經很薄也沒有變形現象，明顯沒有外力作用因素。外壁附著一層相當厚的黃綠色沉積物，由其外觀研判應是腐蝕所造成。

### 3.3 成分分析

取熱風管與冷風管部份材料經打平及表面研磨去除氧化層後，以 spark 進行成分分析，其結果如表 1 所示。該設備之設計規範指出熱風管使用之材質為 DIN 1.4510，屬於肥粒鐵系不銹鋼。表 1 列出規範值<sup>[1]</sup>與分析值，可看出除 C、Ti 外，其他元素皆符合規範值。

冷風管使用的材質為 DIN ST37.0<sup>[2]</sup>，與

ASTM A53 相當，經分析結果顯示成份符合規範值。

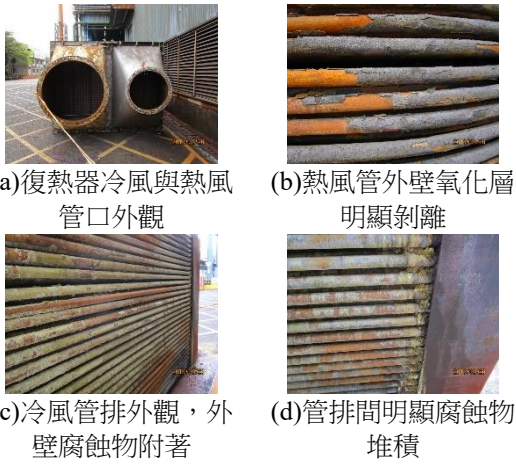


圖 4 復熱器現場外觀狀況。  
Figure 4 The tubes appearance of the recuperator on site(a)the whole recuperator, (b)exfoliation of oxide of hot air tubes, (c)the rows of cold air tubes, and corrosion products deposited, (d)the accumulated corrosion product.

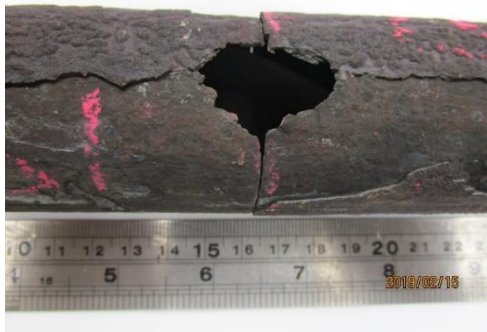


圖 5 熱風管樣品外觀。  
Figure 5 The appearance of the fracture hot air tube sample.

表 1 材質分析結果(wt%)。  
Table1 The analysis results of Chemical composition of tubes(wt%).

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ti	N
熱風管分析值	0.051	0.504	0.283	0.023	0.001	16.24	0.303	0.025
DIN 1.4510 規範值	0.05	1.00	1.00	0.04	0.0015	16~18	4(C+N) +0.2	-
冷風管分析值	0.094	0.01	0.686	0.02	0.007	-	-	-
DIN ST37.0 規範值	0.17	-	-	0.04	0.04	-	-	-



圖 6 斷裂之冷風管樣品外觀。  
Figure 6 The appearance of the fracture cold air tube sample.

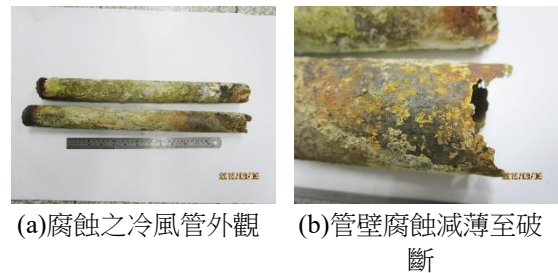


圖 7 腐蝕之冷風管樣品外觀。  
Figure 7 The appearance of the corroded cold air tubes sample(a)appearance, (b)wall thickness thinning by corrosion.

### 3.4 截面硬度量測結果

取熱風管破斷面截面、冷風管破斷面截面與腐蝕減薄冷風管截面進行微硬度量測，結果如表 2 所示。熱風管從外壁至內壁其微硬度值在 HV183~210，依照文獻資料 DIN 1.4510 其硬度值應 ≤ HV183<sup>[1]</sup>，而量測值皆在 HV183 以上，顯示熱風管材已有變化，推測可能在使用過程中因材

質劣化導致其硬度偏高。

表 2 中兩種冷風管截面硬度呈現較大之差異，由於設計規範中冷風管僅有一種材質 DIN ST37.0，相當於 ASTM A53 Gr.B，在此設備中同樣材料確呈現兩種不同範圍之硬度值，顯示原始使用之冷風管材質在製造過程可能存在問題。

表 2 截面硬度量測結果(HV)。

Table2 The hardness measurement results of cross sections.

	外壁 ←————→ 內壁				
熱風管截面(DIN 1.4510)	203	183	202	210	202
破斷冷風管截面(DIN ST37.0)	103	111	109	104	98
腐蝕冷風管截面(DIN ST37.0)	173	172	165	176	179

### 3.5 草酸電解試驗

為測試不銹鋼材質是否有敏化現象，取離破斷面較遠處之截面，以 ASTM A763-W 草酸電解試驗方法進行試驗。試驗前先以 OM 觀察拋光面狀況，草酸電解後再以 OM 觀察晶界是否有溝渠狀(Ditch structure)。圖 9 為草酸電解前拋光面之 OM 觀察圖，顯示在外壁有約 130μm 寬的沿晶腐蝕區域，觀察蝕刻前金相主要目的在區別草酸電解後所呈現之溝渠狀組織和沿晶腐蝕範圍。

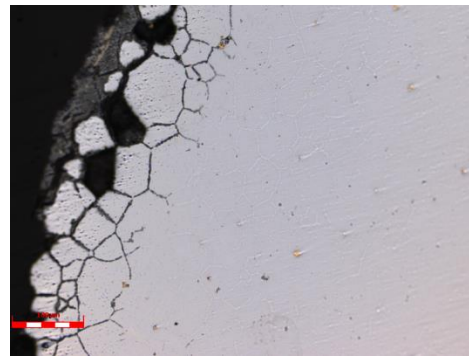


圖 9 熱風管截面草酸電解前 OM 觀察圖。  
Figure 9 The optical metallograph of section of the hot air tube before etching.

圖 10 為熱風管截面之草酸電解試驗結果，顯示其具有溝渠狀組織(Ditch structure)，說明熱風管使用之不銹鋼材質存在敏化現象。

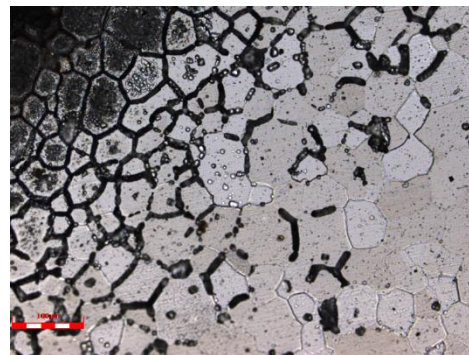


圖 10 熱風管截面草酸電解後 OM 觀察圖。  
Figure 10 The optical metallograph of section of the hot air tube after electrolytic etching in oxalic solution.

### 3.6 破斷面觀察

#### 3.6.1 熱風管破斷面

為了解熱風管破裂之機制，乃取其部份破斷面以 SEM 進行觀察。結果如圖 11 所示，可看到在破斷面上局部呈現沿晶破裂面，說明熱風管之破裂與晶界之劣化有關。其他部份破斷面則呈現脆性破斷現象，無明顯變形現象，說明與過負載沒有關係。

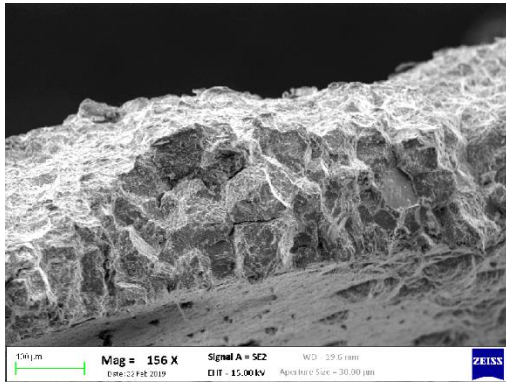


圖 11 熱風管破斷面 SEM 觀察顯示局部沿晶破裂現象。  
Figure 11 The SEM micrograph of fracture surface of the hot air tube, which shows intergranular crack.

### 3.6.2 冷風管破斷面

取斷裂之冷風管局部破斷面以 SEM 進行觀察，結果如圖 12 所示，圖中可發現在整個破斷面上附著一層沉積物，對沉積物局部區域進行 EDS 分析，顯示含有 O、S、Na、Mg、Fe、K、Ca、Si 等元素，除了 Fe 以外，其他元素應來自於燃燒廢氣。

酸洗去除破斷面上的沉積物，再以 SEM 進行觀察，結果如圖 13 所示，可發現其破斷面並不平整，有局部沿晶破裂區域並混合凹凸表面，表面已在沉積物腐蝕下磨除一些破斷特徵，特別是疲勞紋特徵。由破斷面除觀察到局部沿晶外，並無法明確指出斷裂機制。

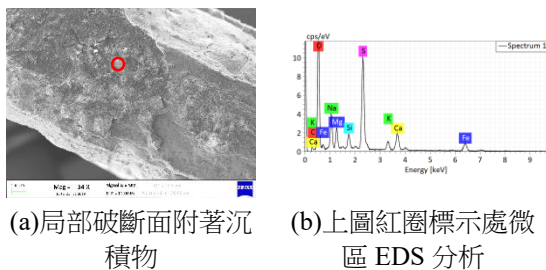


圖 12 冷風管破斷面 SEM/EDS 觀察分析。  
Figure 12 The SEM micrograph and EDS analysis result of fracture surface of the cold air tube (a) deposit on the fracture surface, (b) EDS analysis results of the deposit.

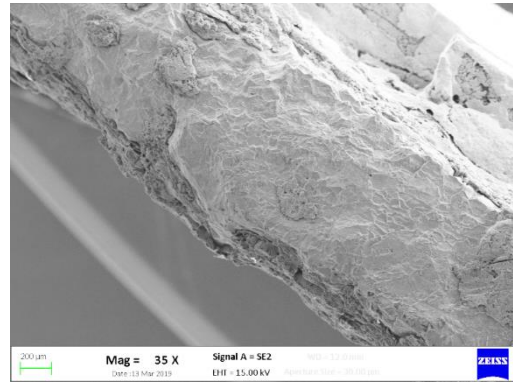


圖 13 冷風管破斷面酸洗後之 SEM 觀察圖。  
Figure 13 The SEM micrographs of fracture surface of the cold air tube after pickling.

## 3.7 截面 OM 金相觀察與 SEM/EDS 分析

### 3.7.1 熱風管截面光學顯微鏡(OM)金相觀察

取熱風管破裂處截面經蝕刻後進行觀察，如圖 14 所示。外壁呈現參差不齊，並有明顯沿晶腐蝕現象，局部晶粒已有明顯脫落。晶粒內部可觀察到橘紅色方形之 TiN 散佈，主要為添加 Ti 元素與 N 反應所形成，TiN 之形成會減少與碳結合之有效 Ti 含量。晶粒內與晶界有明顯析出物(圖 14(b))，這些析出物研判應為  $M_{23}C_6$  碳化物。由上述對熱風管金相觀察，顯示熱風管外壁已發生明顯的沿晶腐蝕現象，晶界有嚴重的析出物存在，顯示熱風管材質在高溫下發生明顯的劣化現象。

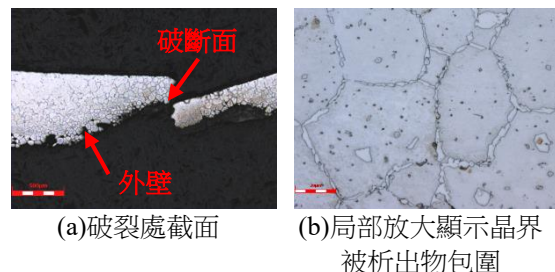


圖 14 熱風管破損處截面 OM 圖。  
Figure 14 The optical metallographs of section of the fractured hot air tube (a) section of fracture site, (b) precipitation at the grain boundary.

### 3.7.2 熱風管截面 SEM/EDS 顯微鏡觀察

為了解熱風管外壁沿晶腐蝕之腐蝕因子為何，乃取經研磨拋光但尚未蝕刻的截面試片進行 SEM/EDS 分析觀察，在外壁處可發現腐蝕明顯深入底材，並沿著晶界向內部蔓延。圖 15(a)為沿晶腐蝕 SEM 圖，對圖中標示之紅圈進行 EDS 分析，結果如圖 15(b)，可明顯地看到含有非常明顯的 S，顯示熱風管之腐蝕明顯因 S 元素從晶界侵入所造成的。

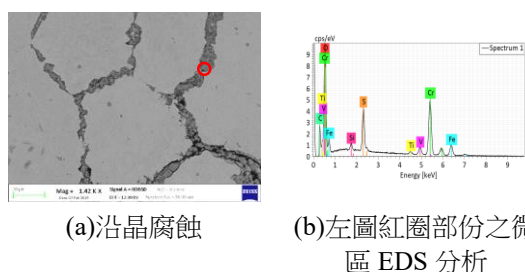


圖 15 熱風管破裂處截面蝕刻前之 SEM/EDS 分析。

Figure 15 The SEM micrograph and EDS analysis result of section of the fractured hot air tube before etching (a) intergranular corrosion, (b) EDS analysis result of the red circle area.

上述試片經以鹽酸硝酸水蝕刻後再進行 SEM/EDS 觀察，結果如圖 16 所示。圖 16(a)為晶界析出狀況，整個截面析出物在晶界析出而呈現網狀，對圖 16(a)紅圈處進行 EDS 分析，結果如圖 16(b)所示，主要含有 Cr、Fe、C 三種元素，研判應為 Cr 與 Fe 的碳化物，一般為  $(Fe, Cr)_{23}C_6$ ，此一碳化物沿晶析出將造成晶界貧鉻現象，降低晶界之耐蝕性，因此腐蝕因子將沿晶界入侵，造成沿晶腐蝕。晶粒內部同樣有大小不等顆粒析出，經對析出物進行局部分析，顯示析出物有些是  $M_{23}C_6$ ，有些是  $Ti(CN)$ 。由上述對蝕刻後之熱風管截面晶界與晶內析出物分析結果，研判晶界析出以  $(Fe, Cr)_{23}C_6$  為主，晶內則有  $(Fe, Cr)_{23}C_6$  及

$Ti(CN)$ ，其中  $Ti(CN)$  為材料在固溶化處理及穩定化處理時生成，晶界與晶內析出之  $(Fe, Cr)_{23}C_6$  由於愈靠外壁愈明顯且析出物愈粗大。

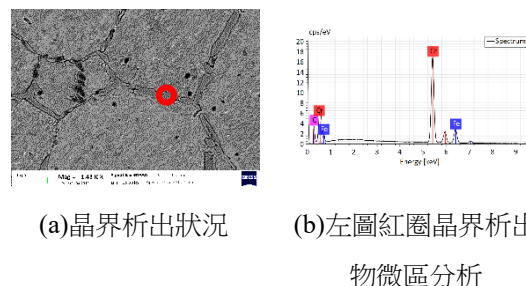


圖 16 熱風管破裂處截面蝕刻後之 SEM/EDS 分析。

Figure 16 The SEM micrograph and EDS analysis result of section of the fractured hot air tube after etching. (a) precipitation at grain boundary, (b) EDS analysis result of precipitation.

### 3.7.3 冷風管截面 OM 金相觀察

#### 3.7.3.1 斷裂之冷風管

為了解斷裂冷風管之顯微組織是否與斷裂有關係，乃取破口處之縱向截面進行金相觀察，結果如圖 17 所示，圖中可看出其組織為肥粒鐵與波來鐵，但其晶粒呈現異常粗大及混晶現象，局部晶粒大小可達到 0.5~1mm，另外外壁每一處之晶界幾乎都有微裂縫，研判可能因晶粒粗大化造成晶界雜質濃度變高，晶界弱化及耐蝕性變差，在腐蝕因子與溫度變化下發生微裂縫。

由於此斷裂冷風管在線上並未完全斷裂，現場人員乃用鋸切方式切割連結部份，為避免因熱影響造成組織異常而判斷錯誤，乃再取離斷口約 5 cm 距離之橫截面進行金相分析，結果與圖 17 相同，同樣顯示混晶與粗大晶粒。此一分析說明此斷裂冷風管之材質從設備開始運轉時即不正常。

#### 3.7.3.2 腐蝕減薄之冷風管

腐蝕減薄之冷風管主要集中在管口與管板交接處，為分析其組織狀況，乃取腐蝕減薄之冷風

管縱向截面進行 OM 金相觀察，其結果如圖 18 所示，顯示腐蝕減薄冷風管之組織為正常之肥粒鐵+波來鐵，外壁僅呈現被侵蝕成凹凸不平，組織並沒有劣化，主要是冷風管受熱溫度不高，不會造成組織之劣化，因此研判冷風管之腐蝕減薄應單純由於外界腐蝕因子所造成，與組織劣化無關。

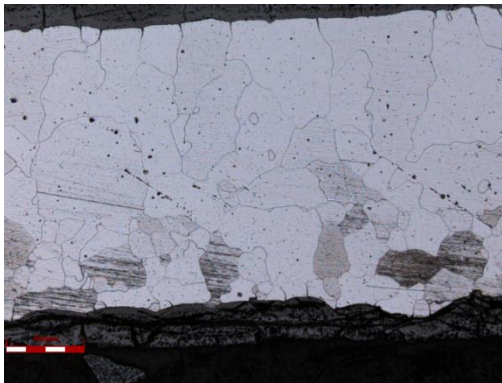


圖 17 冷風管破裂處縱向截面 OM 觀察圖。  
Figure 17 The optical metallograph of longitudinal section of the fractured cold air tube.

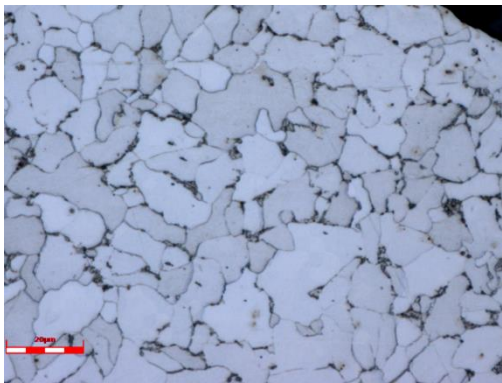


圖 18 腐蝕減薄冷風管截面 OM 金相觀察圖。  
Figure 18 The optical metallograph of section of corroded cold air tube.

### 3.8 外壁氧化層與腐蝕物分析

#### 3.8.1 熱風管外壁

熱風管外壁因高溫氧化造成成片之氧化層剝落，取剝落之氧化層研磨成粉狀後分別以 SEM/EDS 及 XRD 進行分析。SEM/EDS 分析結果顯示主要含有 Fe、O、Cr、C、S、Si、Na 等元素，XRD 分析及鑑定結果顯示可鑑別之化合物為

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ，兩者皆為底材在高溫下氧化物。除此之外元素分析結果尚含有明顯的 S 元素。

#### 3.8.2 冷風管外壁腐蝕生成物

從現場設備勘察可看到冷風管外壁佈滿一層黃綠色的腐蝕生成物或沉積物附著，分析其組成應有助於研判與冷風管腐蝕減薄相關之腐蝕機制。因此刮取冷風管腐蝕破損件外壁附著物，以 SEM/EDS、XRD 分析，其結果如圖 19、20 所示。圖 19 為 SEM/EDS 分析結果，顯示主要含有 Fe、S、O 三種元素，及少量的 Na、Ca、Mg、Si，圖 20 為 XRD 分析鑑定結果，顯示可鑑別之化合物主要為  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。

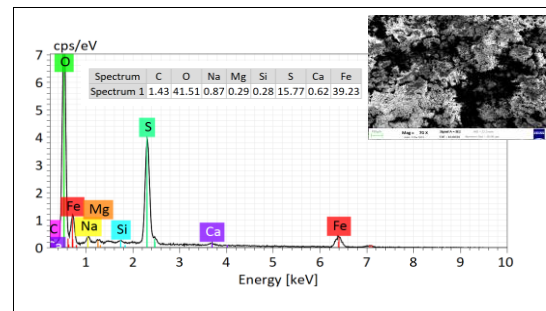


圖 19 冷風管外壁腐蝕沉積物 SEM/EDS 分析結果。  
Figure 19 SEM/EDS analysis result of the deposit on the outer surface of cold air tubes.

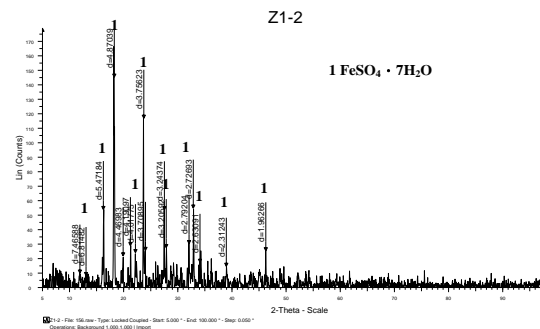


圖 20 冷風管外壁腐蝕沉積物 XRD 分析鑑定結果。  
Figure 20 XRD analysis and peaks identified result of the deposit on the outer surface of cold air tubes.



## 4. 綜合分析結果與原因推論

### 4.1 熱風管

熱風管材質為 DIN 1.4510 接近 AISI 437 加鈦的中鉻型肥粒鐵系不銹鋼。其斷裂破損件外壁氧化層呈現剝落狀況，破孔周圍及裂縫都沒有明顯變形現象，屬於脆性破裂現象，推測應該非過負載所造成；材質分析結果顯示除 C、Ti 外，其他元素皆符合規範值，而 C 含量已稍微超出最高極限值，Ti 元素主要用來做為穩定化元素，經計算結果其值應 $\geq 0.504\%$ ，但分析值僅有  $0.303\%$ ，明顯不足，對於抑制材質碳化物析出能力可能有所不足；熱風管截面微硬度值在 HV183~210，皆在 HV183 以上，顯示熱風管材已有變化；草酸電解試驗結果，顯示其具有溝渠狀組織 (Ditch structure)，說明熱風管材質可能存在敏化現象。一般低碳( $<0.03\%$ )不銹鋼及添加 Ti、Nb 穩定化元素之不銹鋼較不易發生敏化現象，但 Ti、Nb 添加量要足夠；熱風管破斷面上局部呈現沿晶破裂現象，說明熱風管之破裂與晶界之劣化有關；破裂處截面在晶粒內與晶界處有明顯析出物，分析顯示其為 $(Fe,Cr)_{23}C_6$ 碳化物 表明熱風管材質在高溫下發生劣化現象，另外截面金相觀察到晶界與晶內析出之 $(Fe,Cr)_{23}C_6$ 愈靠外壁愈明顯且析出物粗大，由上述分析研判可能有兩種狀況會造成 $(Fe,Cr)_{23}C_6$ 析出，一為材料固溶的碳，另外一種是因燃燒不完全導致局部缺氧，造成滲碳現象。截面試片 SEM/EDS 分析觀察結果發現腐蝕明顯深入底材，並沿著晶界向內部蔓延，並有明顯的 S 元素存在；熱風管外壁成片剝落之氧化層，可鑑別之化合物為  $Fe_2O_3$ 、 $FeCr_2O_4$ ，兩者皆為底材在高溫下氧化物。除此之外元素分析結果尚含有明顯的 S，此 S 元素的來源為 COG 氣體，可能與底材發生硫化反應，或者從晶界處深入內部發生腐蝕作用。由上述分析結果推測熱風管之斷裂為沿晶腐蝕所造成，材質的敏化及廢氣中 S 為造成沿晶腐蝕原因，而

材質因外界碳滲入造成碳含量過高加上原來 Ti 添加量已不足，研判為造成熱風管在高溫下使用發生敏化主要原因。

敏化(Sensitization)為不銹鋼在  $450\sim 850^\circ C$  溫度範圍加熱時 C 會與 Cr 結合生成碳化鉻 ( $Fe,Cr$ ) $_{23}C_6$  析出在晶體邊界，因此晶界附近的 Cr 含量大減，成為貧 Cr 區(Cr depletion zone)<sup>[3]</sup>，如圖 21 所示，其耐腐蝕性會降低，對腐蝕環境特別敏感，故稱為敏化現象。影響不銹鋼敏化之因素包括不銹鋼組成分、晶粒大小、形變等。其中以不銹鋼中 C 含量影響最為顯著，一般低碳等級不銹鋼 ( $<0.03\%$ )或加 Ti 或 Nb 穩定化不銹鋼較不會發生敏化現象，但所加入的穩定化元素量要足夠。

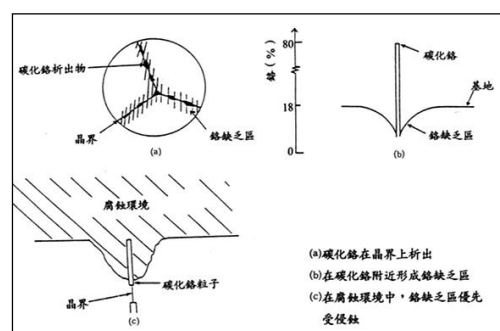


圖 21 敏化發生之示意圖。

Figure 21 The schematic diagram of sensitization.

### 4.2 斷裂冷風管

斷裂之冷風管無明顯變形現象，外壁有黃綠色之沉積物附著；材質經分析結果顯示成分符合規範值；截面硬度量測結果顯示硬度異常低下；破斷面所顯示的破裂形態為局部沿晶破裂；組織為肥粒鐵與波來鐵，但其晶粒呈現異常粗大及混晶現象，局部晶粒大小可達到  $0.5\sim 1mm$ ，另外外壁每一處之晶界幾乎都有微裂縫，研判可能因晶粒粗大化造成晶界雜質濃度變高，晶界弱化及耐蝕性變差。上述分析說明此斷裂冷風管之材質一開始就有問題，粗大的晶粒會惡化材質之韌性，造成雜質在晶界集中，進一步誘發晶界腐

蝕，後續在缺口應力集中狀態下斷裂，因此此冷風管斷裂之原因應為材質異常所造成。

### 4.3 腐蝕減薄的冷風管

腐蝕破損處主要發生在端板與管口交接處，該處為冷空氣入口溫度最低。廢氣中水汽含量約 10.5%，SO<sub>2</sub> 含量約 45ppm；破損處呈現不規則之腐蝕減薄外觀，外壁附著一層相當厚的黃綠色沉積物，由其外觀研判應是腐蝕所造成的。截面硬度量測結果尚在合理範圍內；金相組織為正常之肥粒鐵+波來鐵，外壁呈現被侵蝕成凹凸不平狀態，因此減薄破損應單純由於外界腐蝕因子所造成，與組織劣化無關。外壁腐蝕生成物組成經鑑別主要化合物為 FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O，此一化合物主要是底材與硫酸反應而來。硫酸來自於 COG 燃燒後生成的硫氧化物與水反應產生。由於在端板與冷風管交接處溫度最低，因此硫酸在此處冷凝之傾向最大，並與底材反應生成硫酸鐵化合物。腐蝕生成物含有大量的硫酸鐵為硫酸露點腐蝕最佳證明。

露點腐蝕主要發生在酸的露點溫度以下，由於廢氣中 SO<sub>3</sub> 與 H<sub>2</sub>O 結合產生 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>，因此硫酸露點溫度隨著廢氣中水分含量與 SO<sub>3</sub> 濃度不同而有所差異，圖 22<sup>[4]</sup>為不同水分含量與不同 SO<sub>3</sub> 濃度之露點趨勢圖，SO<sub>3</sub> 濃度愈高及水分含量愈多其露點溫度愈高，亦即在較高的溫度下就會有硫酸液體冷凝出來。本案中因不知道 SO<sub>3</sub> 含量，因此無法估算露點溫度。

對於耐硫酸露點腐蝕之材料，文獻中有許多探討，圖 23<sup>[5]</sup>為實驗室中以硫酸溶液對不同合金進行的腐蝕浸泡試驗結果，可看到以 S-TEN1、S-TEN2 耐硫酸露點腐蝕鋼之腐蝕速率最低，不銹鋼腐蝕速率反而大於低合金鋼或碳鋼。腐蝕速率最高發生在硫酸濃度 40~60%間，但對於線上使用之材質除了酸濃度外尚有其他影響因素，包括曝露

時間、廢氣成分、腐蝕產物的存在、灰份、溫度循環、氯化物含量等，都會影響材質的耐露點腐蝕能力。

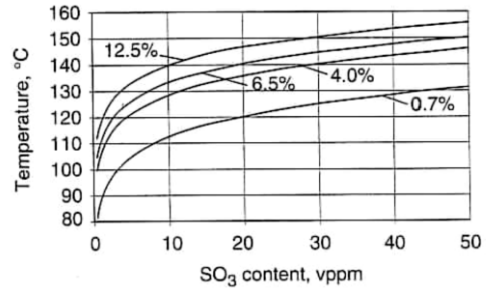


圖 22 不同水分含量與不同 SO<sub>3</sub> 濃度之露點趨勢圖<sup>[4]</sup>。

Figure 22 Dew-point behavior of SO<sub>3</sub> at various water contents in the gas.

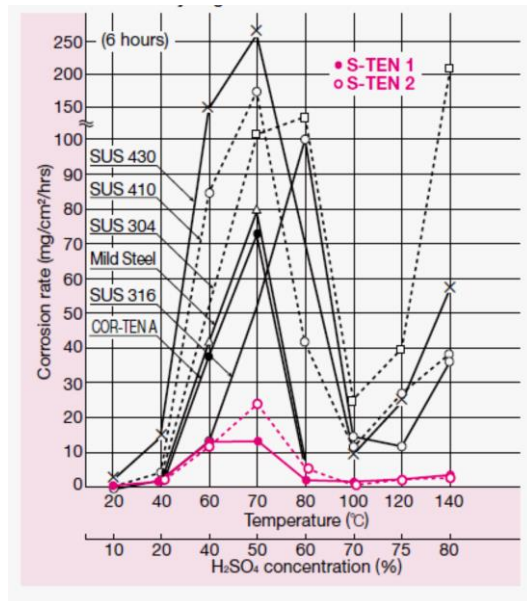


圖 23 不同材質在硫酸溶液中之腐蝕速率趨勢圖<sup>[5]</sup>。

Figure 23 The corrosion rate test results of various materials immersed in sulfuric acid.

## 5. 結論與建議

經分析結果研判，復熱器熱風管斷裂之主要原因為材質中 C 含量高或 Ti 添加量不足，導致在高溫下發生敏化，以及由於局部滲碳導致晶界碳化物明顯析出，在外界之 S 腐蝕因子侵入晶界造成沿晶腐蝕，最後導致斷裂；而冷風管斷裂主要

原因研判為原來材質之組織異常所造成；在端板交接處之冷風管腐蝕破損主要因為硫酸露點腐蝕所引起。

為改善並避免類似狀況再發生，幾點建議如下：

- 1.新設備之熱風管材質建議應取樣進行成分、組織等分析；必要時進行不銹鋼材質的敏化試驗。
- 2.熱風管材質可考慮換用 321 不銹鋼或是鎳基合金 800H，但其價格較貴。
- 3.新設備之冷風管材質建議應取樣進行材質、組織與硬度等分析，以確認品質。
- 4.冷風管材質建議應更換為耐硫酸露點腐蝕鋼。
- 5.定修時以非破壞方式檢查冷風管之缺陷或減薄狀況，並進行定期追蹤。

### 參考文獻

- [1] “Moda 439/4510 EN 1.4510, ASTM TYPE 439 / UNS S43035 產品說明書”, Outokumpu(2020)。
- [2] 石家庄鼎盛管道有限公司，取自 <http://www.rspipe.com/>。
- [3] Jones, Denny A, in: Principles and prevention of corrosion. (Macmillan, New York, 1997) p.291~292.
- [4] "Components Susceptible to Dew-Point Corrosion. ASM Handbook Volume 13C.", Cox, W., W. Huijbregts, and R. Leferink., Corrosion: Environments and Industries (2006), pp.491-496.
- [5] “Sulfuric Acid and Hydrochloric Acid Dew-point Corrosion-resistant Steel, S-TEM™”, Nippon Steel & Sumitomo Metal Technical Document(2007).