

出國報告（出國類別：實習）

研習超臨界水質與材料試驗與評估技術

服務機關：台灣電力公司

姓名職稱：張書維 化學工程師

派赴國家：美國

出國期間：102年6月15日至6月24日

報告日期：102年8月23日

行政院及所屬各機關出國報告提要

出國報告名稱：研習超臨界水質與材料試驗與評估技術

頁數 46 含附件：是 否

出國計畫主辦機關/聯絡人/電話：台電 人資處/陳德隆/ (02) 2366-7685

出國人員姓名/服務機關/單位/職稱/電話

張書維/台灣電力公司/綜合研究所/化學工程師/ (02) 8078-2252

出國類別：1 考察 2 進修 3 研究 4 實習 5 其他

出國期間：102 年 6 月 15 日至 6 月 24 日

出國地區：美國

報告日期：102 年 8 月 23 日

分類號/目

關鍵詞：超臨界、高溫氧化、氧化動力學、氧化層脫落、整合模型

內容摘要：(二百至三百字)

因應政府降低發電系統碳排放的環保政策與本公司進行中更新再生電廠計劃之需求，派員赴美國 ORNL 研習超臨界水質與材料試驗與評估技術，並參訪 EPRI 研習並討論關於超超臨界機組材料性質及焊接技術，研習所得可配合本公司因應未來新建超臨界燃煤電廠之研究需求，從中建立自主運轉、維護、試驗甚至研發等相關技術之目標。燃煤電廠鍋爐材料的高溫氧化層結垢與脫落問題存在已久，而根據 EPRI 調查結果顯示，此問題增加電廠維護的成本也減低了運轉可靠度，ORNL 針對此議題投入不少實證試驗，目前本所建置超臨界水質與材料試驗設備已可模擬超臨界電廠之水化學環境，未來研究可朝此方向循序漸進。EPRI 與 ORNL 合作建立可預測氧化層脫落與控制之整合模型，目前已完成 9 組基本行為模組的計算，初步估算出三種鍋爐常用鋼材氧化層的臨界厚度與時間，此整合模型將持續發展，後續將與更多的實證試驗、電廠運轉紀錄等實際結果比對，導入更多假設前提以符合真實情況。關於整合模型的發展與結果本公司可持續追蹤，影響整合模型預測結果的關鍵變數若能了解，將有助於未來新建電廠的運轉維護。

本文電子檔已傳至出國報告資訊網 (<http://open.nat.gov.tw/reportwork>)

目 錄

出國報告書審核表-----	1
出國報告提要-----	2
目 錄-----	3
圖目錄-----	4
第一章 前言-----	6
1.1 任務之起源-----	6
1.2 任務之目標-----	6
1.3 行程與內容-----	7
第二章 心得報告-----	8
2.1 火力電廠鍋爐材料高溫氧化議題-----	8
2.1.1 鍋爐材料高溫氧化機制-熱力學-----	10
2.1.2 鍋爐材料高溫氧化機制-動力學-----	14
2.1.3 鍋爐材料高溫氧化與脫落對電廠的衝擊影響-----	15
2.2 超超臨界材料蒸氣氧化試驗設備以及材料分析試驗技術--	17
2.2.1 高溫蒸氣氧化試驗-----	18
2.2.2 高溫循環氧化試驗-----	19
2.2.3 高溫高壓蒸氣氧化試驗-----	21
2.2.4 其他高溫試驗設備與安全考量-----	24
2.2.5 材料分析試驗技術-----	27
2.3 材料氧化層脫落機制與研究-----	29
2.3.1 肥粒鐵系合金鋼材的高溫氧化層生長與脫落-----	30
2.3.2 建立可預測氧化層脫落與控制之整合模型-----	32
2.4 超超臨界機組材料性質及焊接技術-----	40
第三章 感想與建議-----	44

圖目錄

圖 2-1	高溫蒸氣氧分壓及鐵氧化物熱力學平衡圖-----	12
圖 2-2	蒸氣氧分壓隨溫度和外加溶氧之變化曲線-----	13
圖 2-3	EPRI 調查氧化層脫落對洩水管路之影響-----	15
圖 2-4	EPRI 調查氧化層脫落對汽機閥之影響-----	16
圖 2-5	EPRI 調查氧化層脫落對汽機葉片之影響-----	16
圖 2-6	單位面積質量隨時間變化的氧化動力學曲線-----	17
圖 2-7	高溫蒸氣氧化試驗設備-----	18
圖 2-8	高溫循環氧化試驗設備-----	20
圖 2-9	高溫循環氧化試驗試片吊掛與懸吊系統-----	20
圖 2-10	高溫高壓蒸氣氧化試驗設備與置具-----	21
圖 2-11	珠擊 304H 合金高溫高壓蒸氣氧化試驗結果-時間效應-----	22
圖 2-12	珠擊 304H 合金高溫高壓蒸氣氧化試驗結果-幾何形狀-----	23
圖 2-13	含硫化物氣氛條件高溫試驗設備-----	24
圖 2-14	生質燃料高溫腐蝕試驗設備-----	25
圖 2-15	氫氣氣氛條件高溫試驗設備-----	25
圖 2-16	高溫實驗室氫氣偵測器與整合式溫度監控顯示面板-----	26
圖 2-17	介面聚焦式離子束顯微鏡(FIB)-----	27
圖 2-18	氧化層局部脫落過程示意圖-----	29
圖 2-19	特定合金與氧化物熱膨脹係數隨溫度變化分布圖-----	31
圖 2-20	典型肥粒鐵系合金鋼材氧化層生長情形-----	32
圖 2-21	典型肥粒鐵系合金鋼材氧化層成長機制-----	32
圖 2-22	典型肥粒鐵系合金鋼材氧化層脫落機制-----	33

圖 2-23	整合模型的組織示意圖-----	34
圖 2-24	The “Armitt” Diagram -----	35
圖 2-25	經修正過後的 The “Armitt” Diagram -----	35
圖 2-25	氧化層厚度與應變之關係-----	37
圖 2-27	單位面積彈性應變與氧化層厚度之關係-----	37
圖 2-28	熱膨脹係數與溫度關係(T22、T91 和 TP347 alloy)-----	38
圖 2-29	模擬計算 T22、T91 和 TP347 三種鍋爐常用鋼材行為結果	38
圖 2-30	TP347 鋼粗晶粒與細晶粒的氧化速率比較-----	40
圖 2-31	TP347H 鋼材氧化層厚度與時間的關係模擬結果-----	41
圖 2-32	職與 ORNL 研究組長合影-----	42
圖 2-33	異種金屬焊接易破壞位置之分區示意圖-----	42
圖 2-34	焊接材料機械性質量測-----	43
圖 2-35	覆焊技術與設備-----	43
圖 2-36	壓力潛變試驗樣品-----	44
圖 2-37	自動焊接試驗設備-----	44
圖 2-38	自動微硬度測試設備與焊道硬度測試樣品-----	44

第一章 前言

1.1 任務之起源

依據「國家節能減碳總計畫」之工作項目「低碳能源系統改造」，方案導向為發展低污染、安全、自主及永續之低碳能源系統，促使能源消費合理成長，減少自然資源消耗與環境衝擊，帶動低碳能源產業發展，而本公司為我國最主要的電力供應者，其二氧化碳排放量約占全國排放量三分之一，故如何因應日趨嚴重的全球暖化問題，進而提出因應的二氧化碳減量策略，實為本公司面臨須解決之議題，運用超(超)臨界機組發電技術可幫助既有火力電廠發電效率全面提升，為目前相當成熟之減碳技術，目前本公司已有相關更新再生電廠計劃正在進行(例如林口與後續之大林電廠等)，為因應後續隨電廠更新之水處理設備、材料採購、運轉維護所需之技術評估與試驗需求，並對未來可能發生之問題應儘早提出規劃方向，藉由本計畫研習結果可以協助擬定相關研究計畫，以提供本公司相關單位決策與技術評估之參考。

1.2 任務之目標

因應政府降低發電系統碳排放的環保政策與本公司進行中更新再生電廠計劃之需求，本次出國實習「研習超臨界水質與材料試驗與評估技術」以加強綜研所在超臨界水質與材料之試驗與評估能力，了解超臨界機組運轉條件對材料之影響，提供資訊予本公司其他單位電廠規劃設計與規範訂定之參考，並提昇本所對於本公司或民營各火力電廠之技術服務能力，因此派員赴美國 Oak Ridge National Laboratory (ORNL) 研習超臨界水質與材料試驗與評估技術，並參訪

EPRI(Electric Power Research Institute)研習並討論關於超超臨界機組材料性質及焊接技術，研習內容有助於本公司對於超臨界水質與材料試驗的了解，並可藉此機會與國外相關之專家學者進行資訊及技術交流，研習所得可配合本公司因應未來新建超臨界燃煤電廠之研究需求，從中建立自主運轉、維護、試驗甚至研發等相關技術之目標。

本次實習任務主要研習的項目與議題可概述如下：(1)火力電廠鍋爐材料高溫氧化議題，(2)超超臨界材料蒸氣氧化試驗設備以及材料分析試驗技術，(3)材料氧化層脫落機制與研究和(4) 超超臨界機組材料性質及焊接技術。

1.3 行程與內容

日期	前往機構	詳細工作內容
06/15- 06/16	台北→橡樹嶺	路程
06/16- 06/19	Oak Ridge National Laboratory (ORNL)	Visiting and learning for USC steam oxidation testing facilities and material analysis technologies
06/20	橡樹嶺→夏洛特	路程
06/21	Electric Power Research Institute (EPRI)	Discuss USC Materials Performances and welding technique
06/22- 06/24	夏洛特→台北	路程

第二章 心得報告

2.1 火力電廠鍋爐材料高溫氧化議題

美國橡樹嶺國家實驗室 (Oak Ridge National Laboratory - 縮寫為 ORNL) 是美國能源部所屬的一個國家實驗室，成立於 1943 年，最初是作為美國曼哈頓計劃的一部分，以生產和分離鈾和鈾為主要目的建造，位於美國的田納西州，現今研究領域主要可分為先進計算 (Advanced Computing)、先進材料(Advanced Materials)、生物系統 (Biological Systems)、先進輕水反應堆模擬(Consortium for Advanced Simulation of Light Water Reactors, CASL)、能源科學(Energy Science)、製造創進(Manufacturing Initiative)、奈米技術 (Nanotechnology)、國家安全(National Security)、中子科學(Neutron Sciences)、研究設施(Research Facilities)以及其他研究領域(Additional Research Areas)[1]。研究領域不限定於核能科技，關於能源部分研究也涵蓋火力發電與再生能源，材料開發也是 ORNL 的研發項目，在 1974 年，普遍應用於超臨界電廠的材料 T91 即為 ORNL 與美國燃燒工程(CE)公司聯合開發，此行研習的對象為 ORNL 的腐蝕科學與科技組(Corrosion Science and Technology Group)，隸屬於 ORNL 的材料科學與科技部門，研究組長為 Bruce A. Pint，過去曾發表許多關於超(超)臨界電廠材料高溫氧化議題的文章，同時也是美國 EPRI 關於先進超臨界發電(Advanced Ultrasupercritical)技術關於材料研發的合作夥伴，著重於腐蝕相關的技術發展，包括破損分析(Failure analysis)、材料評選與規範(Materials selection and specifications)、腐蝕監測

(Corrosion monitoring)、組件壽命預測(Component lifetime predictions)、環境對機械性質之影響(Environmental effects on mechanical properties)、新合金材料設計研發與部署(New alloy design, development and deployment)等,實驗室的試驗設施可進行的試驗包括高溫試驗、高壓試驗(皆包含蒸氣與混合氣體)、硫化與滲碳試驗,液態金屬與熔鹽試驗,生質燃料與其他再生能源、水以及大氣腐蝕等試驗,針對行前研習主題的需求,本次 ORNL 研習行程由研究組長 Bruce A. Pint 博士所安排,如表 2-1 所示。

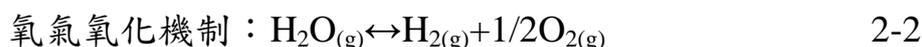
表 2-1 研習主題與負責人

研習主題	負責人
High temperature oxidation issues in fossil boilers	Pint
Steam-side oxidation research	Pint
USC steam oxidation testing facilities and material analysis technologies	Pint/Kinga
Contributing factors for reliable oxidation kinetics (water chemistry)	Pawel/no current work
Evaluation technologies for corrosion testing	Pint
Oxide exfoliation concern and research	Sabau/Pint
Lifetime predictions for boiler materials	Tortorelli/Pint
Hydrogen and fuel cell	no, Pawel
Joining	Feng

燃煤電廠鍋爐材料的高溫氧化層結垢與脫落問題存在至今已超過 40 年的時間，尤其是在過熱器與再熱器部分，氧化層脫落可能造成鍋爐彎管位置流量限制或阻塞，進而造成短期過熱而破管、也可能造成固體顆粒沖蝕(solid particle erosion, SPE)的問題，損害後段的蒸氣渦輪機葉片，由於此問題攸關電廠整體使用的可靠度與安全性，也成為電廠運轉維護與研究人員重視的議題。

2.1.1 鍋爐材料高溫氧化機制-熱力學

由於電廠鍋爐管材目前皆以各種合金鋼為主要材料，因此對於鍋爐材料的高溫氧化機制皆以鐵的氧化反應為主，對於其反應機制目前主要有兩種說法，分成蒸汽氧化和氧氣氧化兩種機制，其差異如下兩公式所述：



從整體方程式看來，這兩種機制並無差異，但實際上蒸氣氧化機制排除了水中溶氧對於高溫氧化的貢獻，而氧氣氧化機制下方方程式的 O_2 則包含了 H_2O 本身分解的 O_2 以及水中溶氧，關於反應機制觀點的爭論有學者加以彙總如表 2-2 所示。

如以蒸汽氧化機制觀點來看，鐵氧化反應的氧來源完全來自方程式 2-2 水的分解反應，其反應的平衡常數 k 可表示為：

$$k = p\text{O}_2^{0.5} \cdot p\text{H}_2/p\text{H}_2\text{O} \quad 2-4$$

$$\log k = -\Delta G_0 / (2.303 \cdot R \cdot T) \quad 2-5$$

表 2-2 鍋爐材料高溫氧化機制觀點彙總[2]

時間	機構	出處	觀點
1999	EPRI	Turbine Steam Path Damage: Theory and practice	OT 對蒸氣氧化皮生長、脫落無影響
2002	ORNL	NACE Corrosion 年會	外加氧分壓與蒸氣分壓比微不足道，影響微乎其微
2005	NPL	High-Temperature oxidation and corrosion 2005 會議	稱氧化皮生長動力學對蒸氣化學並不是過度敏感
2007	EPRI	Oxide Growth and Exfoliation on Alloys Exposed to Steam	首次明確氧化皮生長的氧氣氧化機制，及外加氧對氧化皮生長、脫落可能有影響
2008	NPL	Energy Materials 2008	實驗證實外加溶氧對肥粒鐵和沃斯田鐵材質氧化皮生長、脫落有影響，尤其對沃斯田鐵影響更甚
2010	ORNL	International Materials Reviews 2010	與 07 版 EPRI 相同，再次明確氧氣氧化機制

$$\Delta G_0 = 230,000 - 8.14 \cdot T \cdot \ln(T) + 9.25T \quad [3] \quad 2-6$$

其中 ΔG_0 為方程式 2-2 水分解反應的自由能，而當金屬-蒸氣或金屬-氧化物表面反應達到平衡，可假設 1mol 蒸氣部分分解產生 x molH₂ 和 x/2mol 的 O₂，各分壓可表示為下三式：

$$p_{O_2} = x/(2+x) \cdot P \quad 2-7$$

$$p_{H_2} = 2x/(2+x) \cdot P \quad 2-8$$

$$p_{H_2O} = 2(1-x)/(2+x) \cdot P \quad 2-9$$

前述方程式 2-4 可表示為

$$\begin{aligned} k^2 &= x/(2+x) \cdot P \cdot [2/(2+x) \cdot P]^2 / [2(1-x)/(2+x) \cdot P]^2 \\ &= P \cdot x^3 / [(2+x) \cdot (1-x)^2] \end{aligned} \quad 2-10$$

當 $x \ll 1$ 時，方程式 2-10 可改寫為

$$k^2 = P \cdot x^3/2 \quad 2-11$$

$$x = (2 \cdot k^2 / P)^{1/3} \quad 2-12$$

$$p_{O_2} = (k / 2)^{2/3} \cdot P^{2/3} \quad 2-13$$

此時，蒸氣氧分壓為溫度和壓力的函數，若以 $Fe_{(s)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} = FeO_{(s)}$

這個氧化反應為例，平衡常數可表示為

$$k = 1/p_{O_2}^{1/2} \quad 2-14$$

$$\Delta G_0 = -264,889 + 65.35 \cdot T [3] \quad 2-15$$

由此計算水蒸氣、蒸氣、鐵和鉻氧化物的平衡氧分壓之間的關係成為溫度的函數，如圖 2-1 所示。

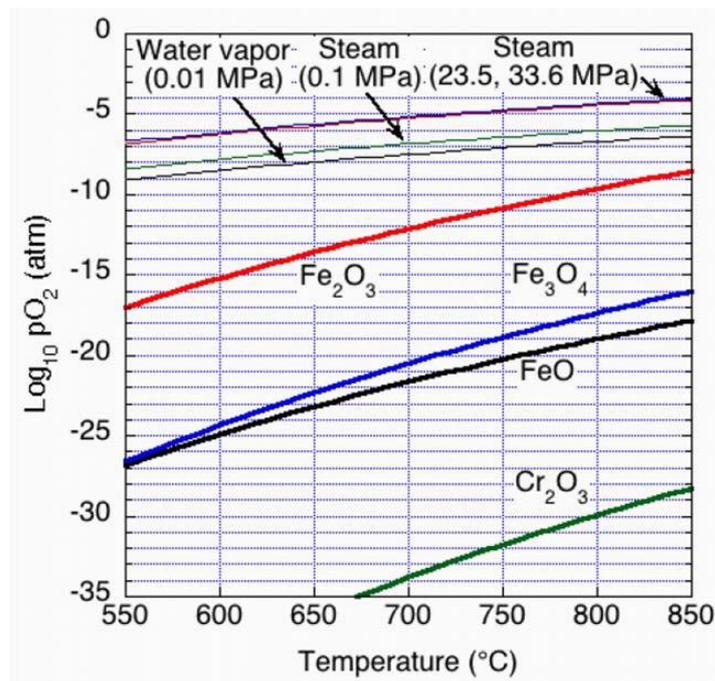


圖2-1 高溫蒸氣氧分壓及鐵氧化物熱力學平衡圖[4]

如以氧氣氧化機制來看，將以上氧分壓加入外加溶氧分壓的貢獻 p_o ，則關於分壓部分可改寫為以下三式：

$$p_{H_2} = P \cdot 2x / (2+x+2p_o) \quad 2-16$$

$$p_{O_2} = P \cdot (x+p_o) / (2+x+2p_o) \quad 2-17$$

$$p_{H_2O} = P \cdot 2(1-x) / (2+x+2p_o) \quad 2-18$$

再帶入方程式 2-10 可得到以下方程式

$$k^2 = [P \cdot (x+2p_o) / (2+x+2p_o)] \cdot [P \cdot 2x / (2+x+2p_o)]^2 / [P \cdot 2(1-x) / (2+x+2p_o)]^2$$

$$= P \cdot x^2 (x+2p_o) / [(2+x+2p_o) \cdot (1-x)^2] \quad 2-19$$

與先前方程式 2-10 相較並非一簡易解。若將氧分壓考慮成為外加溶氧分壓和蒸氣本身分解氧分壓之合，其變化曲線則如圖 2-2 所示，圖中顯示當壓力為 24.2MPa 時，若溫度在 585°C 以下時，蒸氣分解的氧分壓在總氧分壓的占比較小，此即表示超臨界條件溫度低於 585°C 時，水中溶氧對於氧分壓具貢獻，從熱力學來看，對於材料本身的高溫氧化層生長應有一定之影響力。

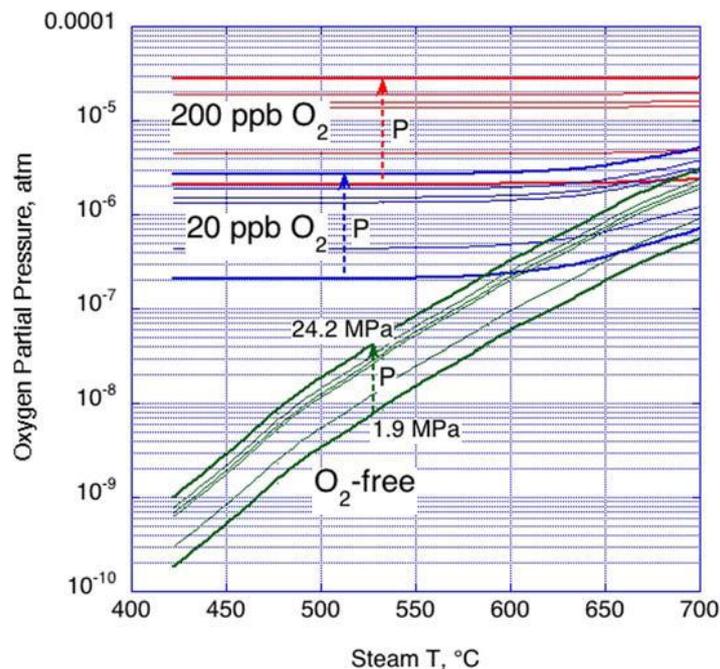


圖2-2 蒸氣氧分壓隨溫度和外加溶氧之變化曲線[3]

2.1.2 鍋爐材料高溫氧化機制-動力學

高溫氧化就定義上可分為狹義與廣義兩種解釋，狹義之高溫氧化定義為高溫下金屬與氧反應生成金屬氧化物，廣義的高溫氧化則指在高溫下金屬原子丟電子的行為，若細分來看，材料高溫氧化的行為可分為幾個階段，一開始氣相氧分子與金屬表面碰撞，接著物理吸附再以化學鍵結合，接下來就是氧化膜形成的初始階段，由於材料本身組織結構、環境溫度氧分壓的差異等等條件的不同，而使氧化膜的生長機制和組織結構也大不相同，而以生長動力學來看，依據氧化層生長情形的差異，其動力學可用阿瑞尼斯(Arrhenius)方程式表示如下：

$$y=A \cdot e^{-Q/RT} \cdot t^{1/n}$$

定義如下：

Q=反應活化能，T=溫度，t=時間

A=阿瑞尼斯常數，R=氣體常數

y 視定義可表示為氧化膜厚度或質量增重量，n 則與氧化生長動力學有關，當 n=1 時表示氧化生長為直線模式，此情況的氧化膜為多孔、易破裂與脫落類型且不能完全覆蓋金屬表面，氧化膜生長速度與膜厚無關，無法阻擋氧或金屬離子擴散通過，對材料進一步氧化無抑制作用，氧化速度為常數，當 n=2 時則表示氧化生長為拋物線模式，此時生長動力學代表氧化膜較緻密，具有一定保護性，可阻礙氧化行為，若需進一步氧化則需要經由氧化膜的擴散作用，可能是金屬原子向外擴散占優勢，也可能是氧原子向內擴散佔優勢，反應速率取決於擴散

速率，意即當膜越厚度增加則氧化速度越慢，膜生長速度與膜厚成反比。多數的金屬(如 Fe、Ti 和 Cu)的氧化生長大多依循此模式，若 $n=3$ 則代表生長動力學為立方模式，更具保護性。

2.1.3 鍋爐材料高溫氧化與脫落對電廠的衝擊影響

如前所述，氧化層生長與脫落可能造成鍋爐彎管位置流量限制或阻塞，進而造成短期過熱而破管、也可能造成固體顆粒沖蝕的問題，損害後段的汽渦輪機葉片、洩水管路以及閥內部，根據 EPRI 提供之資料[5]，來源為 2011 EPRI BRIG Survey，針對幾個氧化層脫落可能造成的衝擊影響進行統計，如圖 2-3~圖 2-5 所示，圖 2-3 調查結果顯示洩水管路確定因氧化層脫落造成損害的發生機率有 33.3%，圖 2-4 顯示汽渦輪機閥確定因氧化層脫落造成損害的發生機率高達 50%，圖 2-5 顯示汽渦輪機葉片因氧化層脫落造成損害的發生機率更達 55.9%。

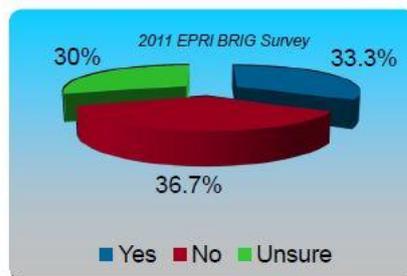
Exfoliated oxides cause damage in other areas of the plant as well – Drain Lines

- Exfoliated oxides have caused excessive wear and failures in drain lines (open during start-up)



T91 main-steam drain-line after failure showing erosion from spalled oxides

Have you experienced drain line erosion from exfoliated oxides?



EPRI ELECTRIC POWER RESEARCH INSTITUTE

圖 2-3 EPRI 調查氧化層脫落對洩水管路之影響[5]

Plants are seeing increased damage in steam-turbine valve stems

- Damage observed in stop valve stems and control valve stems
- Increased cyclic plant operation (throttling at partial load) may be a contributing factor
- 2 year replacement cycles are common

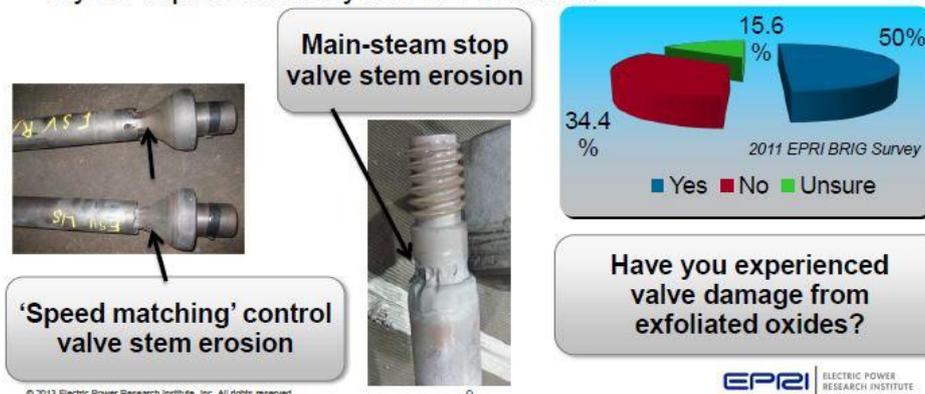


圖 2-4 EPRI 調查氧化層脫落對汽機閥之影響[5]

Steam turbine performance is also effected

- Over half of utilities surveyed indicated reduced steam turbine performance due to solid particle erosion (SPE)
- Needs quantification, but directly leads to blade replacements and increased maintenance costs

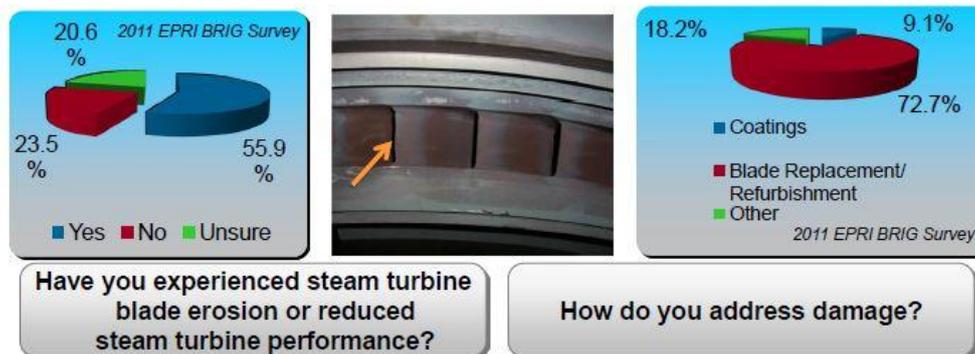


圖 2-5 EPRI 調查氧化層脫落對汽機葉片之影響[5]

由以上調查結果顯示氧化層脫落造成電廠組件損害的機率很高，使這些零組件因此替換的頻率增加，增加電廠維護的成本也減低了運轉可靠度。

2.2 超超臨界材料蒸氣氧化試驗設備以及材料分析試驗技術

高溫氧化試驗目的是為了能測定材料氧化動力學參數，了解氧化膜的生長與毀壞機制，從多次的實驗結果中獲取抑制高溫氧化的方法或材料改質的方向，若為較短時間之試驗，一般會使用恆溫長時間的氧化實驗來達此目的，利用熱重分析儀(Thermal gravimetric analysis)技術，以溫控系統搭配微量電子天平與數據截取系統，給予測試溫度與進氣條件下，即時且連續監控試片單位面積質量隨時間變化的函數關係，完成氧化動力學曲線，如圖 2-6 所示。

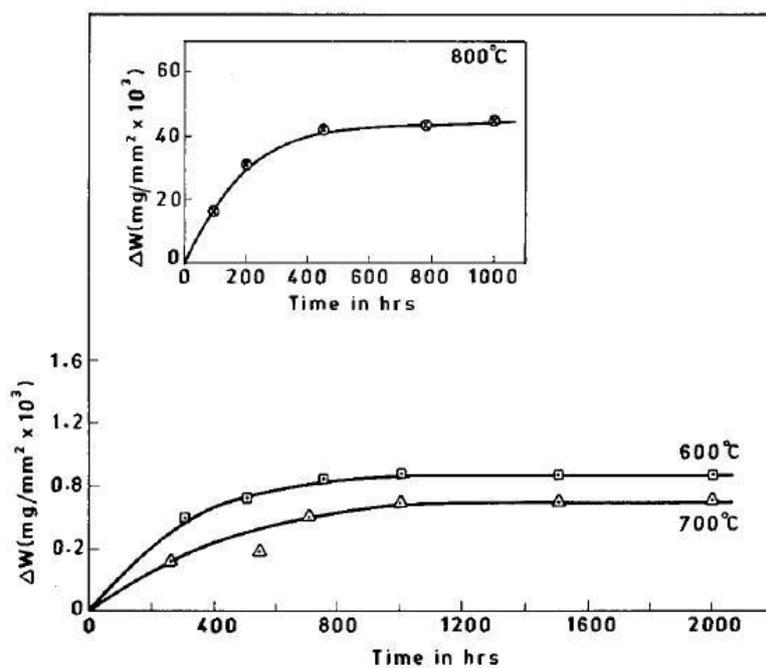


圖 2-6 單位面積質量隨時間變化的氧化動力學曲線[6]

根據氧化動力學曲線可以幫助了解氧化膜的生長速度和生長機制，除了可以作為氧化物生成的預測指標外也有助於從中找尋抑制氧化物或生成保護性氧化膜的方法，然而，由於熱重分析儀本身使用時間的限制性，不易得到長時間的實驗結果，也不適用於其他具腐蝕性的氣氛環境條件，因此，也可以將試驗樣品置於高溫爐升溫，並通入待測

氣氛環境條件，以一定時間取出量測其重量變化，以趨近線方式得到氧化動力學曲線，而根據所需試驗條件的不同，試驗設備之設計考量也各有特殊之處。

ORNL 的腐蝕科學與科技組著重於腐蝕相關的技術發展，也參與了 EPRI 的【Development of an Integrated Model to Predict and Control Oxide Scale Exfoliation】計畫，針對超超臨界鍋爐用材料的高溫氧化性質已有相關研究成果與經驗，根據所需試驗條件的不同，試驗設備之設計考量也略有差異，針對此行參訪的試驗設備部分簡介如下：

2.2.1 高溫蒸氣氧化試驗

為了解材料在蒸氣下的高溫氧化行為，將一般的管型加熱爐改裝成一可通入蒸氣的迴路，利用定量泵加壓，將經過離子交換樹脂的乾淨水源通過預熱裝置以及流量調節閥後，經管狀加熱爐加熱形成高溫

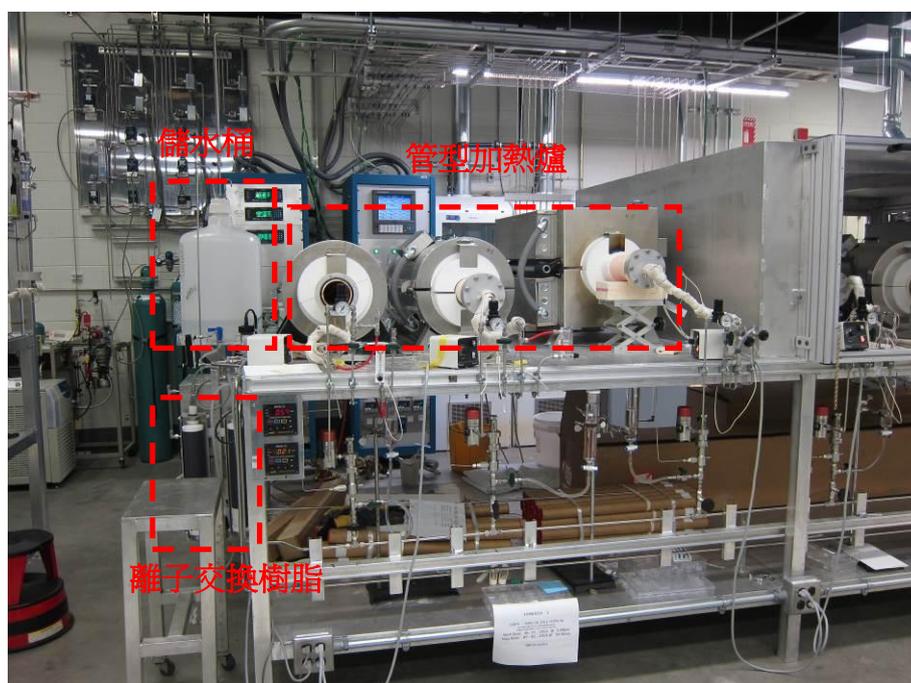


圖 2-7 高溫蒸氣氧化試驗設備

蒸氣流經待測試片，以一定時間取出量測其重量變化，或以金相技術觀察氧化膜形態與生長情形，如圖 2-7 所示，加熱溫度可至 800°C，設備特點在於管狀爐加熱均勻度高且溫度控制容易，內部空間足夠放置多組樣品，可作為不同材料比較或同種材料的交相比對，設計及構造單純，維護及運作成本低，適合作為長時間的材料高溫氧化試驗，缺點則為無法如同熱重分析儀一般能得到短時間間隔的連續曲線，難以得知短時間的氧化變化量，為得到趨近線的動力學曲線，需不斷將試片取出，實驗間斷性可能對待測試片造成熱循環效應，可能造成氧化層結構的破壞，若脫落將造成定量量測上的困難，或是定性金相觀察的難題。

2.2.2 高溫循環氧化試驗

材料氧化層的生長與環境條件有關，但由於電廠鍋爐環境溫度並非永遠處於高溫，在啟停機或升降載運轉時會出現溫度的升降變化，這對氧化層的生長結構甚至脫落有很大的影響，如果說高溫蒸氣氧化試驗設備著重在試驗材料在長時間連續高溫狀態下的氧化行為，那麼高溫循環氧化試驗設備則目的是探討材料在不斷地熱循環下氧化層的生長情況，如圖 2-8 所示，將待測試片吊掛於圖中左側位置，利用步進馬達控制懸吊系統，加熱爐加熱後，懸吊系統將試片降入加熱爐，如圖 2-9 所示，依循環時間的設定升降懸吊系統，以實現高溫循環氧化的試驗條件。



圖 2-8 高溫循環氧化試驗設備



圖 2-9 高溫循環氧化試驗試片吊掛與懸吊系統

2.2.3 高溫高壓蒸氣氧化試驗

由前述高溫氧化機制-熱力學觀點來看，蒸氣氧分壓與氧化機制相關，為了解壓力效應對高溫氧化生長與脫落之影響，ORNL 建置了一組高溫高壓蒸氣氧化試驗設備，以評估各種材料在高溫與高壓蒸氣條件下的氧化行為，如圖 2-10 所示，目前最高測試溫度為 650°C，最高測試壓力為 17bar(250psig)，反應器材料為 Haynes 230(主要成分 Ni-Cr-W 所組成的鎳基材料)，試片置具則如圖 2-10 右圖所示，由氧化鋁陶瓷管組成，四面開孔以方便懸掛試片，設計具彈性且可放置片狀、環狀、仿彎管等不同外形或厚度之試片，以 ORNL 近期針對材料 304H 合金珠擊效應的研究為例，珠擊是在受珠擊材料的再結晶溫

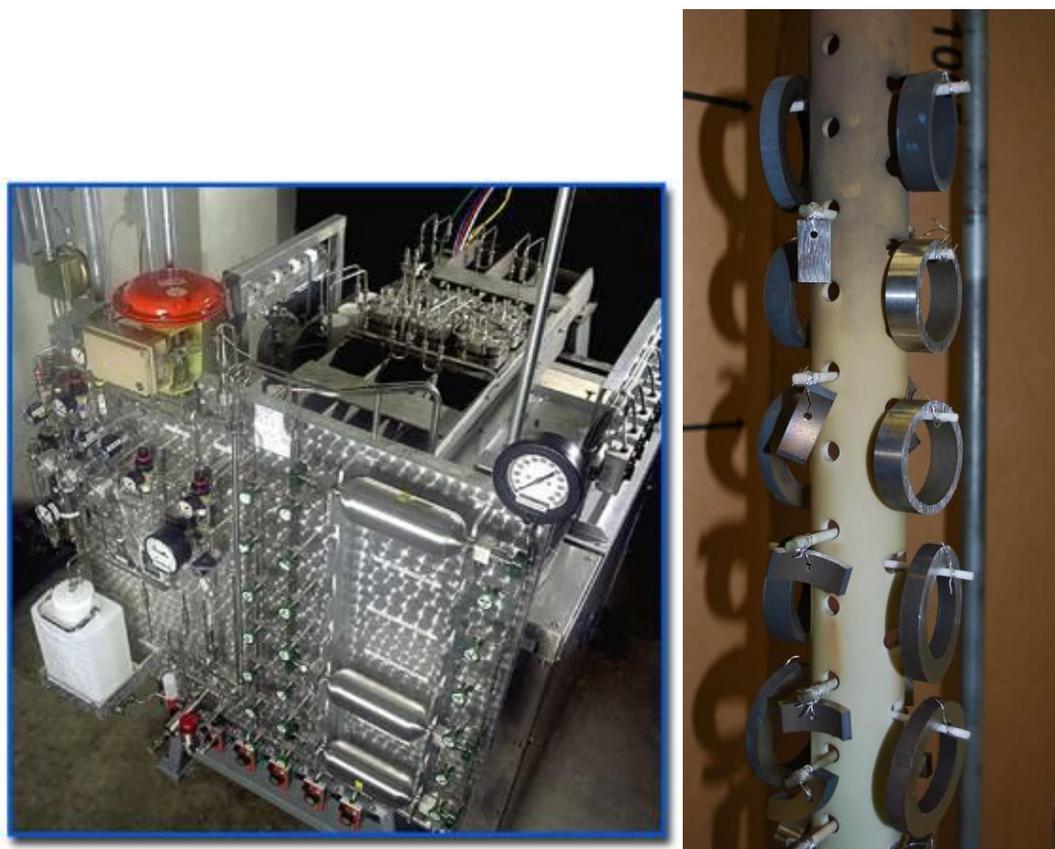
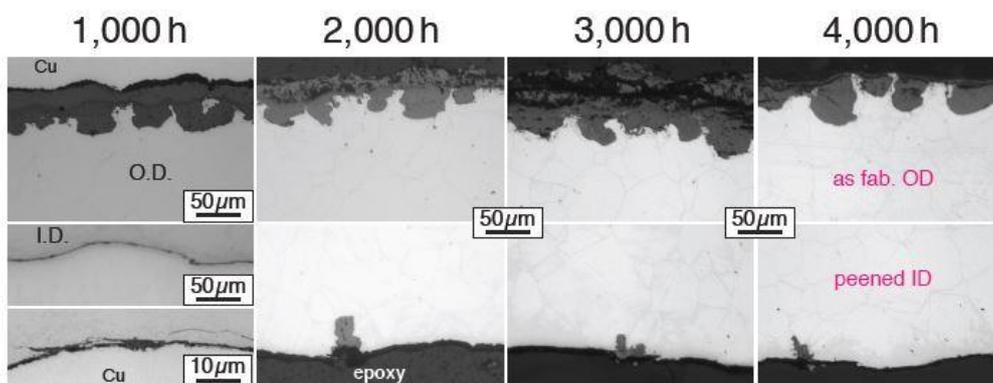


圖 2-10 高溫高壓蒸氣氧化試驗設備與置具

度下進行的一種冷加工方法，加工過程由鋼珠流在很高的速度下撞擊工件表面而完成，一般為增加金屬的疲勞壽命並預防應力腐蝕的冷加工製程，圖 2-11 為材料 304H 合金管經珠擊處理過後，在不同時間間隔下高溫高壓蒸氣氧化試驗後的金相剖面觀察，結果顯示經珠擊處理過後的管內側氧化層較薄，無處理的管外層則生長出典型的雙層氧化層結構；針對不同表面處理對氧化層生長影響的 3000 小時高溫高壓蒸氣氧化試驗結果如圖 2-12 所示，結果顯示珠擊處理的優勢；不同幾何形狀 4000 小時高溫高壓蒸氣氧化試驗結果如圖 2-13 所示，結果顯示珠擊處理對 304H 的抗氧化效果受幾何形狀影響很小。

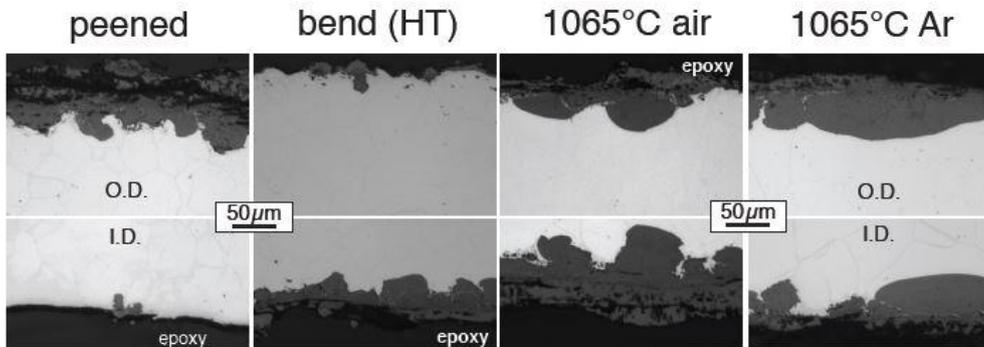
As-received **peened** 304H tube 650°C 17bar steam exposures



Peened ID (bottom) - thin oxide, occasional nodule
 OD (top) - typical thick, dual layer oxide
 Full ring specimens

圖 2-11 珠擊 304H 合金高溫高壓蒸氣氧化試驗結果-時間效應

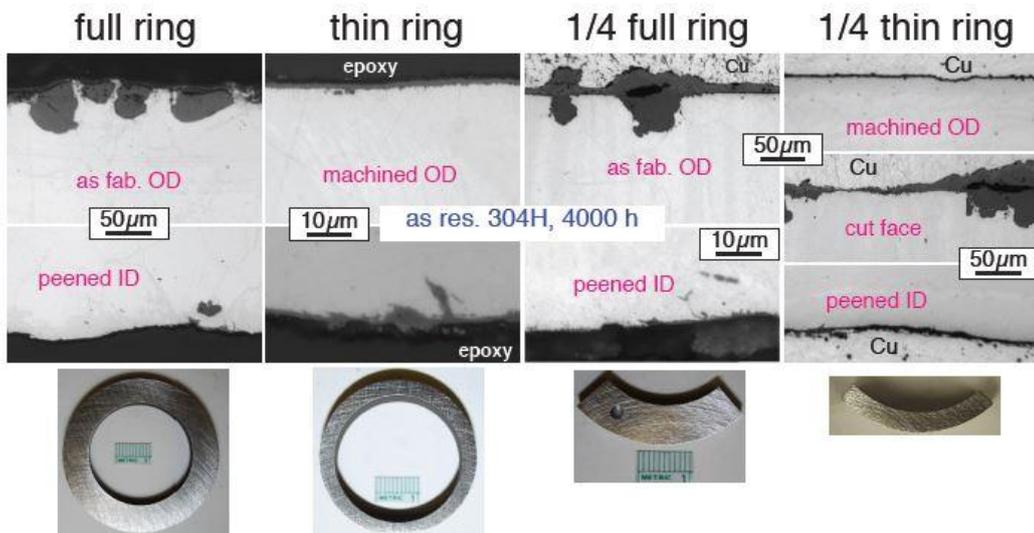
Comparison at 3,000h exposure 650°C 17bar steam exposures



Clear difference between the peened ID (bottom)
and the commercial or laboratory annealed ID

圖 2-12 珠擊 304H 合金高溫高壓蒸氣氧化試驗結果-表面處理效應

Specimen type showed minor effects peened 304H 650°C 17bar steam 4,000h



Peened ID: no effect of specimen geometry
OD difference: as-received vs. machined (thin ring)
- cold work due to machining similar to peening(?)

圖 2-12 珠擊 304H 合金高溫高壓蒸氣氧化試驗結果-幾何形狀效應

高溫高壓蒸氣氧化試驗設備優點與前述的高溫蒸氣氧化試驗設備類似，可放置多組樣品，試驗彈性高，長時間可得到多組試驗結果，設計及構造由於其高壓試驗的關係而較複雜，缺點則為無法如同熱重分析儀一般能得到短時間間隔的連續曲線，實驗間斷性可能對待測試片造成熱循環效應，可能造成定量量測上的困難，或是定性金相觀察的難題，其置具可放置多組試片的優點也限制了試驗的壓力與流速條件，無法達到超臨界的壓力狀態(220bar)，難以完全模擬超臨界電廠的蒸氣流體條件。

2.2.4 其他高溫試驗設備與安全考量

除了一般蒸氣或高溫條件的試驗外，ORNL 的高溫實驗室另有其他特殊測試環境的試驗設備，設計上針對特殊需求有針對性的設計，也基於安全考量等集中管理於同一間實驗室內，圖 2-13 為一可測試



圖 2-13 含硫化物氣氛條件高溫試驗設備

含硫化物氣氛條件的高溫試驗設備，考量含硫化物氣氛對人體及環境的危害，將試驗爐以透明板向外界隔絕，另外加抽氣設施將可能溢出的含硫氣氛排出外界。圖 2-14 為生質燃料高溫腐蝕試驗設備，用於



圖 2-14 生質燃料高溫腐蝕試驗設備



圖 2-15 氫氣氛條件高溫試驗設備

評估生質燃料燃燒後對材料的高溫腐蝕現象與特性研究，為一耐高壓之爐體，另考量生質燃料燃燒後產生的具腐蝕性氣氛可能溢出，也配置簡易的抽風設施。圖 2-15 為一可適用於氫氣氣氛條件之高溫試驗設備，用以評估材料的氫脆現象，而由於氫氣本身的危險性，加上實驗室的高溫試驗設備較多，因此在抽風的考量比前述的設備更為嚴謹，用以隔絕的隔板材質更具防護性，除此之外，內部另設氫氣偵測器以避免有氫氣洩漏或累積的情形發生。除了個別設驗設備的安全設計外，特殊測試環境實驗室內也架設氫氣偵測器隨時檢測實驗室氫氣濃度是否過高，而考量整體實驗室的高溫爐體數量甚多，也儘量將個別的高溫爐訊號外送整合至一溫度監控顯示面板，可簡單依此檢視各試驗設備的溫度是否仍在正常狀態，個別如圖 2-16(a)與 2-16(b)所示，也由於對安全設施的設計與重視，據 Pint 博士表示他們無須派人值守實驗室，只需要每天檢視監控顯示面板是否有異常狀態。



(a)

(b)

圖 2-16 高溫實驗室氫氣偵測器與整合式溫度監控顯示面板

2.2.5 材料分析試驗技術

前述各項高溫氧化與腐蝕的試驗，需要其他材料分析設備的輔助，此行參訪 ORNL 發現材料科學與科技部門對於試驗與分析工作分工明確，關於材料分析的試驗設備的數量與種類繁多，一般較常見材料試驗設備諸如掃描式電子顯微鏡(SEM)、能量散射光譜儀(EDS)、穿透式電子顯微鏡(TEM)、X 光繞射分析儀(XRD)、X 光光電子能量光譜儀(XPS).....等皆有複數以上的數量，配置專人的操作人員以及專職分析的研究人員，關於高溫試驗材料分析是由 Dr. Kinga A. Unocic 負責，專門對於高溫腐蝕以及特定環境試驗的材料進行分析工作，本所關於材料分析的試驗設備種類也算多，較通用的分析設備也都有建置，而 ORNL 與本所差異較大之處，則是 ORNL 對於聚焦式離子束顯微鏡(FIB)的重視，如圖 2-17 所示。



圖 2-17 聚焦式離子束顯微鏡(FIB)

聚焦式離子束顯微鏡(FIB)原理為利用鎵(Ga)金屬作為離子源，再加上負電場牽引尖端細小的鎵原子，而導出鎵離子束再以電透鏡聚焦，經過一連串變化孔徑 (Automatic Variable Aperture, AVA)可決定離子束的大小，再經過二次聚焦至試片表面，利用物理碰撞來進行特定圖案的加工，一般單粒子束的 FIB(Single Beam FIB)，可以提供材料切割、沈積金屬、蝕刻金屬和選擇性蝕刻氧化層等功能。若結合場發射式電子顯微鏡進行即時觀測，即所謂的雙粒子束 FIB(Dual Beam FIB)，除了以高能離子束進行直接蝕刻的功能外，可藉由氣體輔助蝕刻系統的幫助，提高蝕刻的選擇比與提升蝕刻速率，並可直接進行特定材料的沈積。

從應用面來看，聚焦式離子束顯微鏡(FIB)在過去都被使用在研究開發相關的領域，直到在特定缺陷樣品位置的定點切割提供 SEM 和 TEM 的樣品製備，在工業上的應用才被大量的使用。此外它更廣泛的應用在半導體積體電路的線路修補，節省大量產品偵錯和縮短更改光罩的時間。如以材料高溫腐蝕以及特定環境試驗的分析應用來看，則可經由聚焦式離子束顯微鏡分層觀察材料氧化層的分布以深入了解材料氧化的成長與破壞機制。

2.3 材料氧化層脫落機制與研究

當鍋爐材料的高溫氧化行為因運轉條件不斷成長，當成長至一定厚度後會發生脫落的情況，脫落的氧化物可能會造成爐管堵塞或管壁厚度減少而造成爐管破損，尤其當具保護性的氧化層自合金材料與氧化物之間的界面脫落時，脫落介面的氧化層將重新生長，整體的氧化速率將加快，如此周而復始，尤其當氧化層為多層結構時，如圖 2-18 所示，顯示氧化層脫落受氧化層形貌影響很大，氧化層脫落位置可能在合金材料與氧化物之間的界面，也可能在分層的氧化層之間，脫落局部位置取決於孔洞缺陷與氧化層間的內應力，一般來說，當環境條件為等溫時，氧化層間的內部缺陷並不明顯，氧化層也較不易脫落，但若在像電廠環境溫度變動較大的環境則相反，氧化層的應力主要來源為生長應力和熱應力，生長應力為金屬等溫形成氧化層過程中所產生的應力，而熱應力則源於環境溫度變化時，金屬和氧化層之間的熱膨脹係數差異所造成，熱膨脹係數隨溫度與組成的變化如圖 2-19 所示，也因此氧化層脫落機制與氧化層形貌與結構有關。

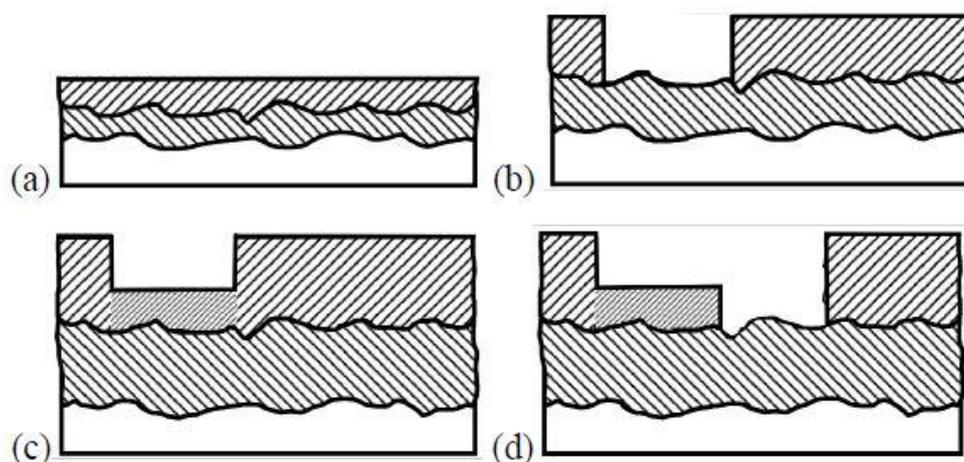


圖 2-18 氧化層局部脫落過程示意圖[7]

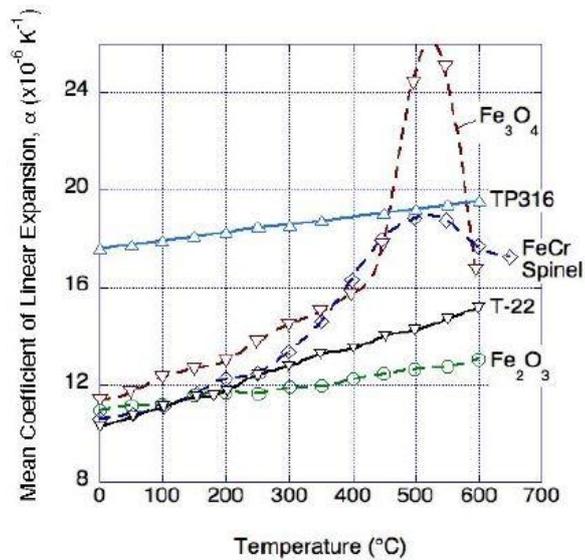


圖 2-19 特定合金與氧化物熱膨脹係數隨溫度變化分布圖[3]

2.3.1 肥粒鐵系合金鋼材的高溫氧化層生長與脫落

肥粒鐵系合金鋼材氧化層一般而言可分為兩層結構，內層為細晶粒組成的 Fe-Cr 系尖晶石結構氧化物，外層則為柱狀晶結構的無 Cr 磁鐵礦 Fe_3O_4 ，一般而言，內外兩層有類似和均勻的厚度。內層 Cr 含量的增加與時間有關（和合金的 Cr 含量也有關聯），因此，隨著時間的變化，內層可能會變得越來越具保護性，因而改變氧化層內外層的相對厚度，此外，隨著持溫時間的增加，在最外層會生成赤鐵礦三氧化二鐵 (Fe_2O_3)，氧化層可能連續或不連續，而通常該層會比其他兩層更薄，以 T22 合金鋼為例之示意圖如圖 2-19a 所示，則為電廠鍋爐材料實際氧化層生成的剖面觀察則如圖 2-19b 所示，典型肥粒鐵系合金鋼材氧化成長機制則如圖 2-20 所示，氧化生長的過程中由於金屬與內部氧化層介面 Cr 氧化保護層的生成，減低合金的 Fe 向外擴散的速率，在蒸氣的氧不斷補充向內擴散的情況下，導致內層尖晶

石結構氧化物的 Fe 向外擴散，造成氧化層介面產生空孔，經過長時間的氧化作用，氧分壓持續增加的情況下，原本較外層的柱狀晶結構磁鐵礦 Fe_3O_4 也傾向氧化成為赤鐵礦 Fe_2O_3 ，氧化層介面的空孔也持續擴展，而後在前述外加應力的作用下，介面空孔成為氧化層優先脫落的位置，脫落機制示意如圖 2-21 所示。

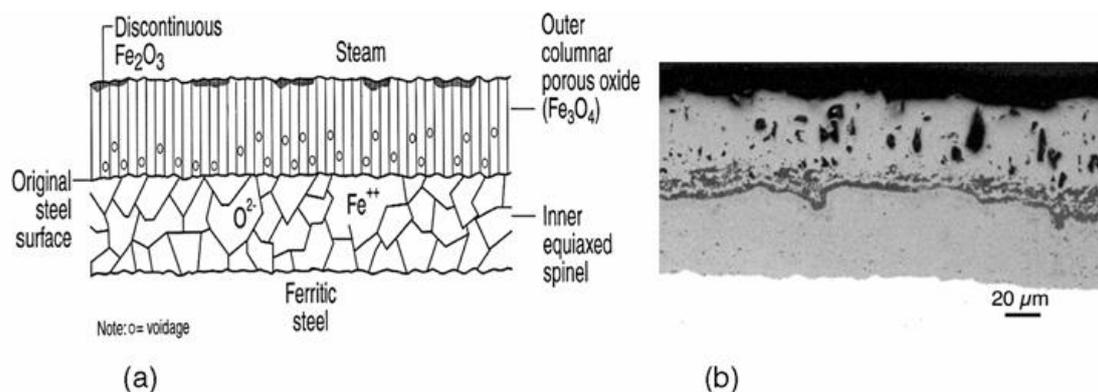


圖 2-20 典型肥粒鐵系合金鋼材氧化層生長情形(T22 為例)[3]

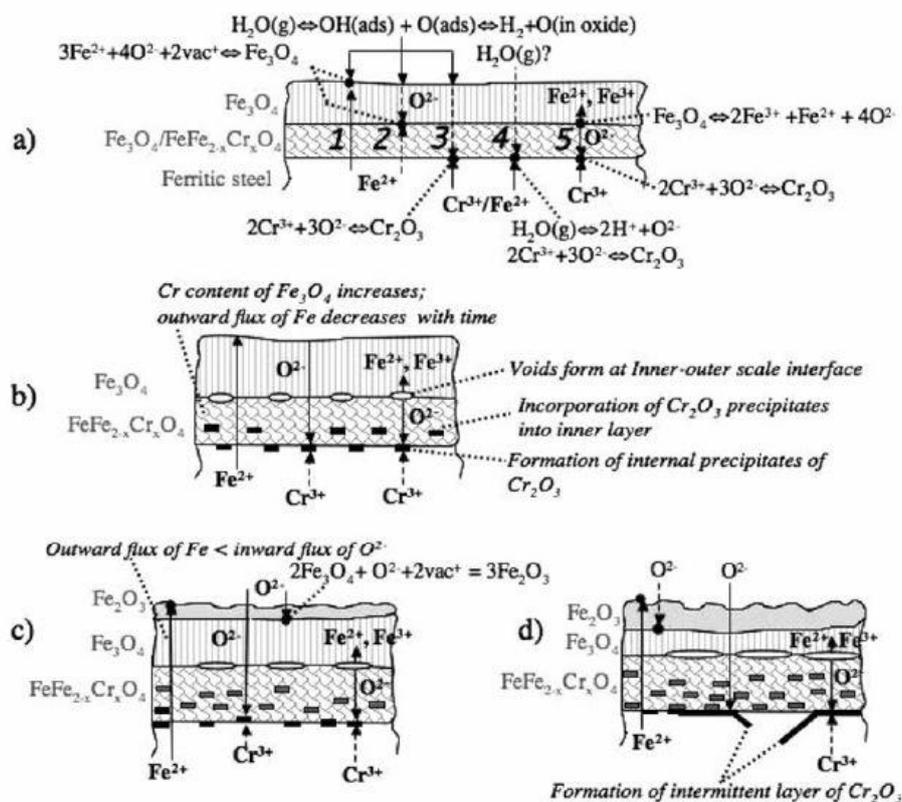


圖 2-21 典型肥粒鐵系合金鋼材氧化層成長機制[3]

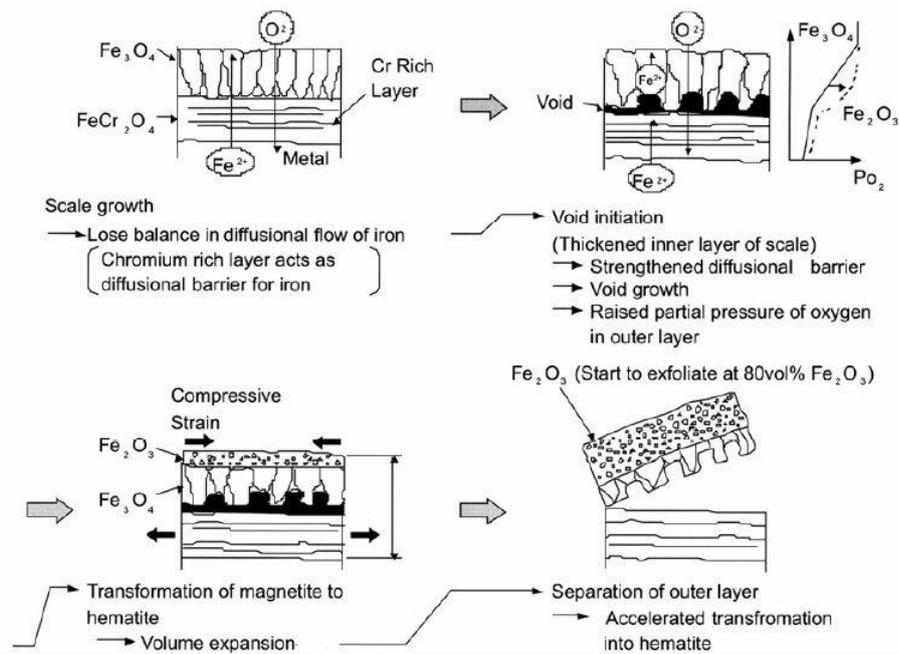


圖 2-21 典型肥粒鐵系合金鋼材氧化層脫落機制[3]

2.3.2 建立可預測氧化層脫落與控制之整合模型

有鑑於鍋爐材料氧化層脫落對電廠運轉維護的重要性，自 2008 年起，EPRI 便與 ORNL 進行一長期的合作研究計畫，目的為建立可預測氧化層脫落與控制之整合模型(Development of an Integrated Model to Predict and Control Oxide Scale Exfoliation)，預期成效為：

- (1)針對不同的鍋爐設計和運行標準，能正確預測氧化層脫落的時機。
- (2)評估鍋爐運轉變化的對氧化層脫落起始的影響。
- (3)預測脫落氧化層最終堆積的位置。

關於整合模型的組織示意如圖 2-22 所示，共考量 9 組的基本行為模組，9 組的基本行為模組依其物理意義可各自歸類為 4 種行為模式，依序分別為氧化層生長、氧化層破損、氧化層脫落和氧化層的最終型態，而模組所需的輸入參數條件(資源參數)則包括氧化生長動力學、

來自電廠服役過的樣品、材料基本性質、氧化層形貌、電廠運轉參數、氧化層生長缺陷的特徵、電廠設計參數等。

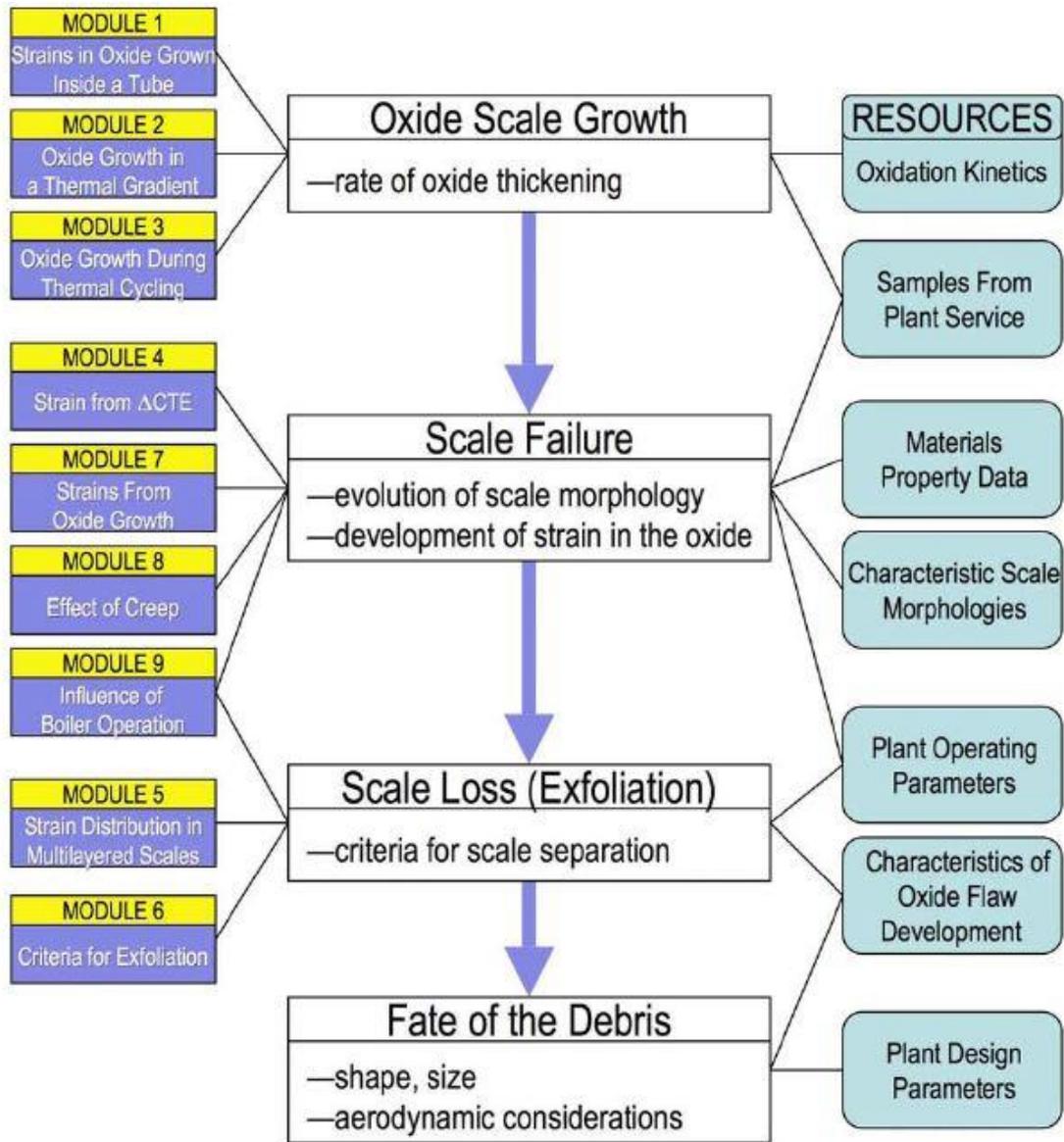


圖 2-23 整合模型的組織示意圖[8]

簡而言之，整合模型的建立是取決於 9 組基本行為模組對應各種狀態方程式，每一狀態方程式各自具有其物理意義，再考慮輸入的參數條件(資源參數)的差異，分別針對不同的情境與材料特性推估氧化層脫落的情形，最早的氧化層脫落模型是基於 1978 年的 The “Armitt” Diagram[9]，如圖 2-23 所示，橫坐標為氧化層厚度，縱坐標為彈性應

變，圖中當金屬氧化層厚度增加時，氧化層發生脫落所需之彈性應變將降低，而後 2003 年[10]，根據肥粒鐵系鋼和沃斯田鐵系鋼與氧化層之間冷卻應變的差異，將原先的 The “Armitt” Diagram 修正如圖 2-24 所示，顯示沃斯田鐵鋼的氧化層由於應變來源為壓應力，而使氧化層發生脫落比過去的假設更早，意即氧化層厚度較薄時就會發生脫落，肥粒鐵系鋼則由於張應力的關係而呈現相反現象。

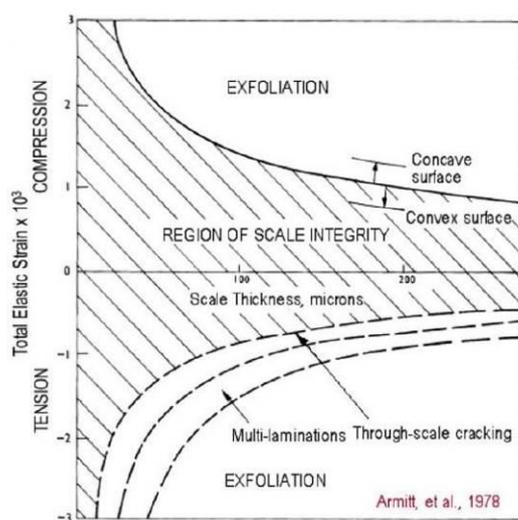


圖 2-24 The “Armitt” Diagram[9]

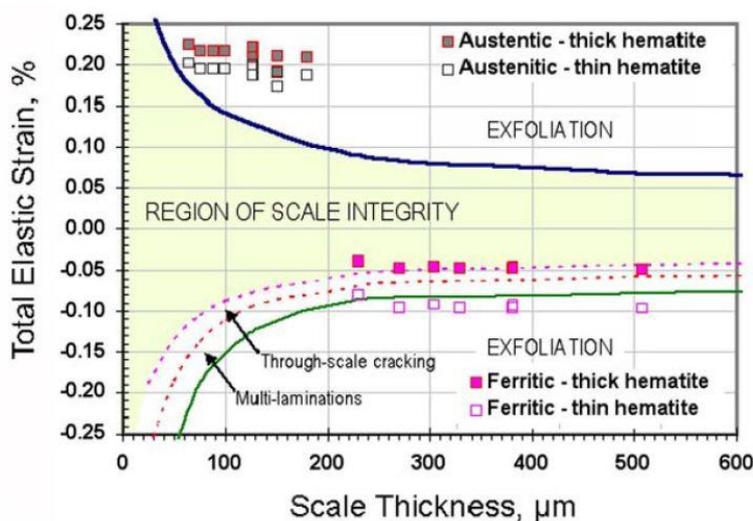


圖 2-25 經修正過後的 The “Armitt” Diagram[10]

整合模型的基本假設前提為氧化層的脫落原因為鍋爐運轉期間由於應變累積的影響造成氧化層的破損，而氧化層破損的準則和合金材料與表面生成的氧化層之微結構與物理性質有關。2009年 EPRI 編號 1014193 報告首次完成 9 組基本行為模組的計算，包括

1. 管內氧化層生長時應變的發展計算。
2. 溫度梯度的氧化動力學計算。
3. 熱循環期間的氧化動力學。
4. 氧化層與合金間熱膨脹係數差異造成的應變。
5. 多層氧化層的應變分布。
6. 氧化層破損的準則。
7. 氧化層生長時對應力-應變的影響。
8. 氧化層的潛變效應。
9. 電廠設計與運轉參數的影響。

根據基本行為模組的計算考慮，因此衍生許多不同的關係結果，如圖 2-25 為氧化層厚度與應變之關係，圖(a)忽略考慮氧化層生長應變，圖(b)考慮了徑向氧化層的生長應變，圖(c)則在模型(b)另外考慮了側向應變，顯示三種不同考慮模型下關於氧化層厚度與應變之關係相當不同，因此，模型與實驗驗證的關係也很重要，當模型計算的關係結果與實際情況越接近時，表示模型的假設越正確，反之則否。圖 2-26 為根據圖 2-25 的兩種模型再帶入運轉參數的影響，為單位面積彈性應變與氧化層厚度之間的關係圖，結果顯示當電廠全負載或部分負載

時，單位面積彈性應變隨氧化層厚度生長而增加，正常情況兩種模型直到 $400\ \mu\text{m}$ 應變仍未超過破損標準，然而若考慮停機情況，彈性應變會出現一個突波，導致(a)模型在接近 $270\ \mu\text{m}$ 時超過破損標準，(b)模型則在 $350\ \mu\text{m}$ 左右超過，結果顯示，氧化層脫落風險最大的時機在停機時間，氧化層脫落的臨界厚度會比正常運轉時低許多。

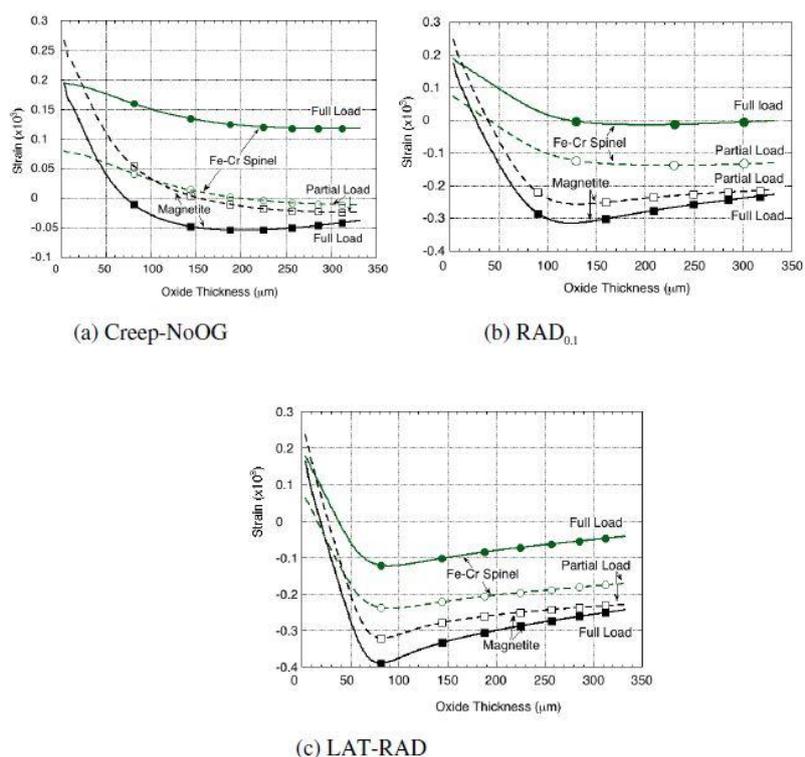


圖 2-26 氧化層厚度與應變之關係[8]

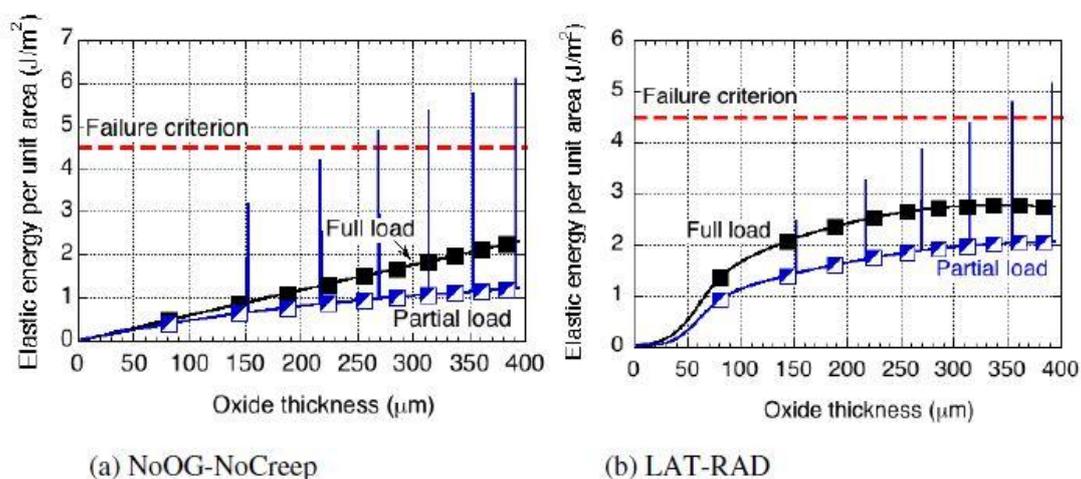


圖 2-27 單位面積彈性應變與氧化層厚度之關係[8]

2010 年 EPRI 編號 1017625 報告根據先前建構模型的經驗，導入計算了包括 T22、T91 和 TP347 三種鍋爐常用鋼材，根據三種鋼材本身材料性質、氧化行為以及使用條件的差異等等做出基本計算，以熱膨脹係數與溫度關係之差異為例，如圖 2-27 所示。根據模擬計算 T22、T91 和 TP347 三種鍋爐常用鋼材行為結果如圖 2-28 所示，顯示關於材料使用溫度、臨界厚度及破損預測時間等。

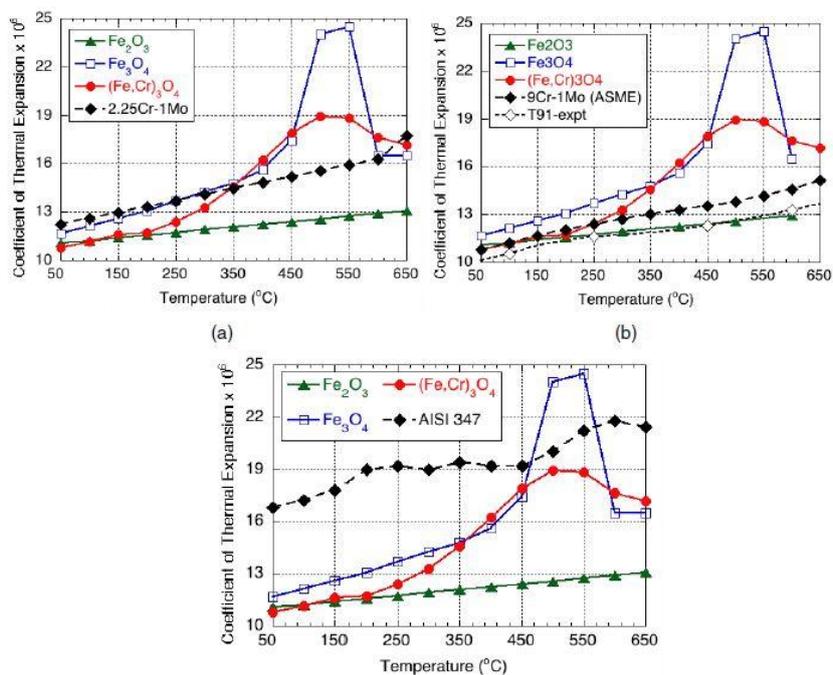


圖 2-28 熱膨脹係數與溫度關係(T22、T91 和 TP347 alloy)[11]

Alloy	Superheater operating scenario	Metal T °C (°F)	'Critical' oxide thickness, μm	Time after which a shutdown will cause scale failure, h
T22	subcritical	580 (1,080)	830*	241,000
T91	supercritical	600 (1,110)	200	30,000
		620 (1,150)	200	16,700
347HFG	supercritical	600 (1,110)	30	17,000
		620 (1,150)	30	10,400
		645 (1,190)	30	5,820

Note: Calculations based on specific tube geometry and plant operating conditions

圖 2-29 模擬計算 T22、T91 和 TP347 三種鍋爐常用鋼材行為結果[5]

2011年 EPRI 編號 1019793 報告整理了美國電廠關於氧化層脫落的管理現況，目前的因應措施主要分為六大項，概述如下[12]：

1. Periodic cleaning to remove oxide before it exfoliates：

氧化層脫落前週期性清潔去除。化學清洗鍋爐的水牆管已是電廠鍋爐大修的程序之一，超臨界鍋爐的過熱器以及再熱器也需要化學清洗，週期性的化學清洗可有效去除爐管的氧化層，由於化學清洗的費用不低，因此近年來發展的加氧水處理(OT)由於可有效減少化學清洗的頻率，成為具環保及經濟效益的良好水處理手段。

2. Detection of accumulations and removal of exfoliated oxides：

檢測累積的氧化層並去除。檢測累積氧化層的技術可概分為 4 種：

- (i) 磁性檢測(針對磁鐵礦結構的氧化層)，走動檢查。
- (ii) 沿管道針對局部位置進行溫度監測，線上量測。
- (iii) 量測蒸氣流道以及洩水管道的氧化層，事後處置。
- (iv) 針對容易阻塞的管道位置(如彎管)以 X 射線成像，事後處置。

3. Development of improved detection and prediction methods：

發展改善的檢測以及預測方法。由於氧化層脫落與材料特性以及運轉參數有關，因此相關方法仍持續發展中。

4. Controlled, periodic shedding of oxide：

控制條件下周期性去除氧化層。有部分電廠採用小停機(mini-shutdowns)的方式，具體作法為在啟用新管後，點火啟動機組時，在相對短的時間間隔將過熱器/再熱器溫度降溫至接近 300°C，強

迫讓初生的氧化層脫落，可減低後續氧化層生長的速度，是一種預防性的停機，小停機的時間間隔是約每三個月，據聞部分鍋爐使用此法成效良好。

5. Temperature limits to avoid exfoliation :

訂定材料的使用溫度限制避免氧化層脫落。此法立意良好但實際做法困難，這是因為氧化層的生長厚度為溫度和時間的函數，但可針對不同材料的氧化動力學訂定合宜的溫度限制。

6. Use of materials with improved resistance to exfoliation :

使用更具抵抗氧化層脫落特性的材料。以超臨界鍋爐常用的沃斯田鐵系鋼為例，目前研究結果較佳的作法有兩種，一種從材料本身著手，改良材料的冶金技術，將晶粒細化，使 Cr 的擴散路徑較多，易形成含 Cr 的保護性氧化層減低氧化速率，如圖 2-28 所示，相同條件下，細晶粒結構的材料破損的時間估計減少約 10 倍。

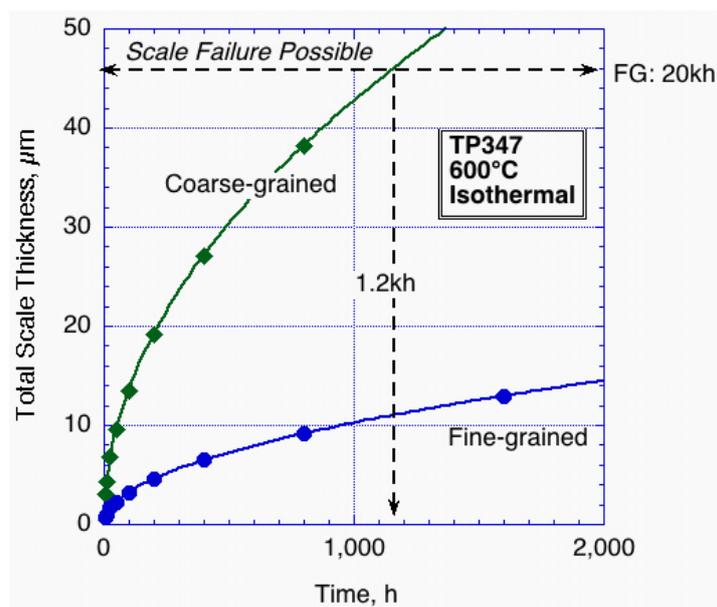


圖 2-30 TP347 鋼粗晶粒與細晶粒的氧化速率比較[12]

另一種作法則為珠擊法改變材料的表面，使表面殘留壓應力，使氧化層更牢固而減低氧化層的脫落。

基於當氧化層脫落，材料氧化層會有再生長的現象，2012 年 EPRI 編號 1022128 報告則將整合模型進一步加入氧化層再生長的影響(Effects of scale re-growth)，針對 TP347H 鋼材氧化層厚度與時間的關係經計算結果如圖 2-30 所示。

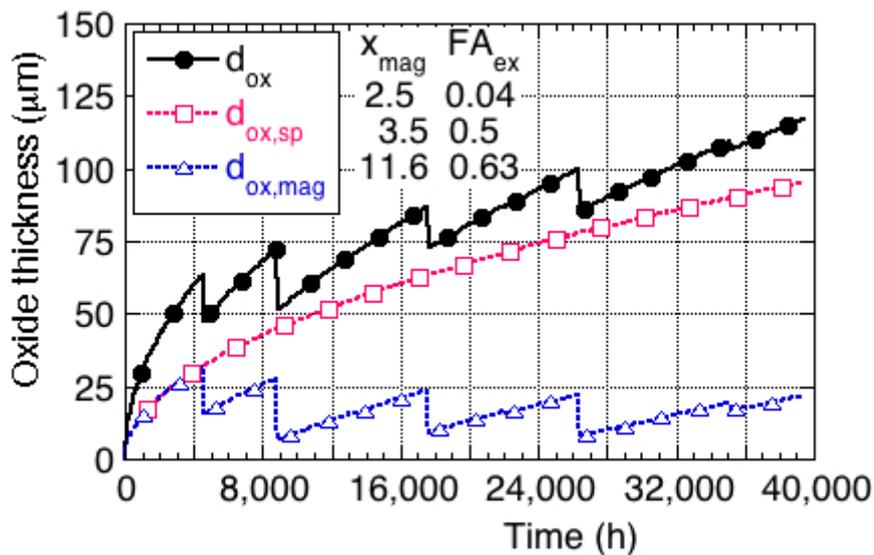


圖 2-31 TP347H 鋼材氧化層厚度與時間的關係模擬結果[7]

2.4 超超臨界機組材料性質及焊接技術

本次於 ORNL 研習除了參訪 ORNL 的腐蝕科學與科技組外，也藉此機會參訪了材料處理與焊接組 (Processing and Joining Group)，同樣隸屬於 ORNL 的材料科學與科技部門，研究組長為 Dr. Zhili Feng(如圖 2-31)研習過程由 Dr. Feng 進行實驗室以及研究現況的介紹，對於 Type IV cracking 有深入的研究，所謂的 IV 區指的是在進行鋼材異種金屬焊接時，若將焊道、熱影響區與基材相關之位置分為幾個區域，如圖 2-31 所示，而 IV 區就位於熱影響區與母材之間，Type

IV 破壞好發於肥粒鐵系的鋼材，由於超超臨界機組的常用材料 T22 或 T91 皆為肥粒鐵系鋼，因此關於 Type IV 破壞的問題值得重視，目前為止研究之看法，Type IV 破壞與 HAZ 中碳化物之溶解、析出與成長有關。EPRI 對於材料的機械性質與材料的焊接研究除了主導研究計畫外，也有部分試驗自行發展，例如焊接材料機械性質量測(圖 2-33)、覆焊技術與設備(圖 2-34)、壓力潛變試驗(圖 3-35)、自動焊接試驗設備(圖 3-36)、自動微硬度測試與焊道硬度測試(圖 3-37)。



圖 2-32 職與 ORNL 研究組長 Zhili Feng 博士(圖左)和 Bruce A. Pint 博士(圖右)合影

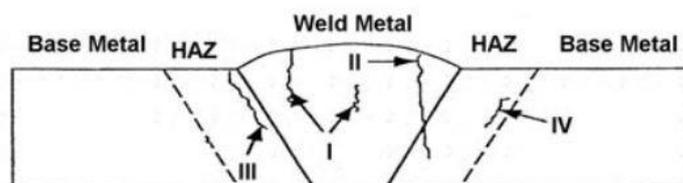


圖 2-33 異種金屬焊接易破壞位置之分區示意圖

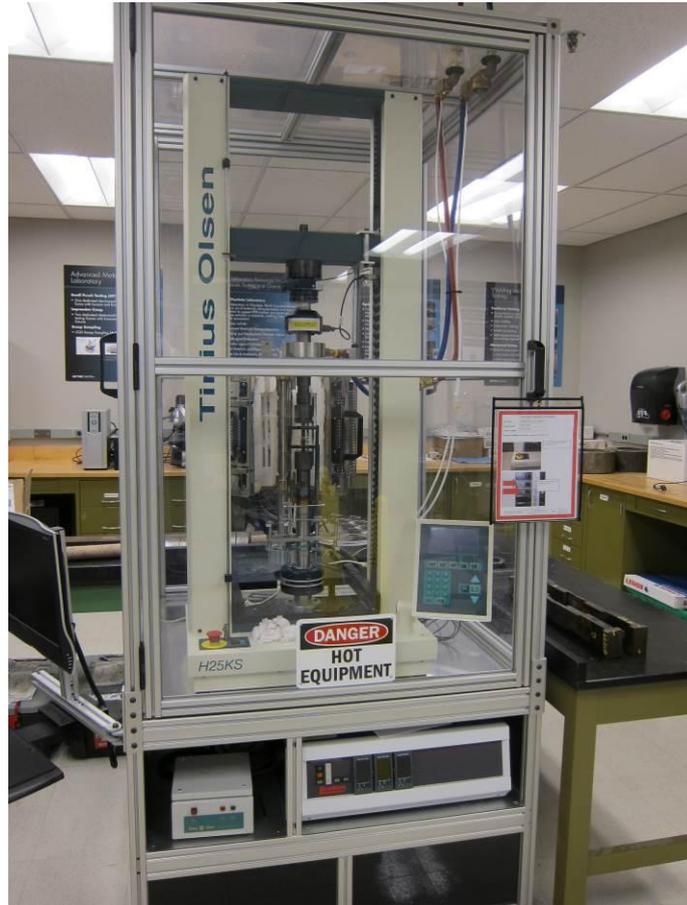


圖 3-34 焊接材料機械性質量測



圖 3-35 覆焊技術與設備



圖 3-36 壓力潛變試驗樣品



圖 3-37 自動焊接試驗設備



圖 3-38 自動微硬度測試設備與焊道硬度測試樣品

第三章 感想與建議

1. ORNL 與 EPRI 之間合作緊密，能源相關的研究領域包含核能發電技術、火力電廠材料開發與測試、燃料電池以及二氧化碳捕捉與封存.....等，除本次研習內容外，另有許多研究項目與本公司相關，值得學習。
2. 對於材料的高溫試驗，ORNL 試驗設備種類繁多以因應不同試驗需求，其設計除了用途考量外，也同時考量了實驗室與人員的安全，例如特殊測試環境實驗室內架設偵測器隨時檢測實驗室氣體濃度，以及將個別的高溫爐訊號外送整合至一溫度監控顯示面板等相關作法值得借鏡。
3. 燃煤電廠鍋爐材料的高溫氧化層結垢與脫落問題存在已久，而根據 2011 年 EPRI 調查結果顯示，各燃煤電廠洩水管路確定因氧化層脫落造成損害的發生機率有 33.3%，汽機閥為 50%，汽機葉片更達 55.9%，此問題增加了電廠維護的成本也減低了運轉可靠度，ORNL 針對此議題投入不少實證試驗，但據腐蝕研究組長 Pint 博士表示現階段 ORNL 的試驗尚未考慮水化學效應，未來有可能納入，目前本所建置超臨界水質與材料試驗設備已可模擬超臨界電廠之水化學環境，未來研究可朝此方向循序漸進。
4. EPRI 與 ORNL 合作建立可預測氧化層脫落與控制之整合模型，模型的基本假設前提為氧化層的脫落原因為鍋爐運轉期間由於應變累積的影響造成氧化層的破損，而氧化層破損的準則和合金材料

與表面生成的氧化層之微結構與物理性質有關，目前已完成 9 組基本行為模組的計算，並完成 T22、T91 和 TP347 三種鍋爐常用鋼材的計算結果，初步估算出三種鋼材氧化層的臨界厚度與時間，此整合模型將持續發展，後續將與更多的實證試驗、電廠運轉紀錄等實際結果比對，導入更多假設前提以符合真實情況。關於整合模型的發展與結果本公司可持續追蹤，影響整合模型預測結果的關鍵變數若能了解，將有助於未來新建電廠的運轉維護。

參考資料

- [1] Oak Ridge National Laboratory Official website, <http://www.ornl.gov/>
- [2] 吳文龍 何俊峰 李長鳴 張小霓, 超(超)臨界機組過熱器、再熱器氧化皮生長、剝落的機理研究, 中國電機工程學會電廠化學2011學術年會(2011)
- [3] R. B. Dooley, Program on Technology Innovation: Oxide Growth and Exfoliation on Alloys Exposed to Steam, Final Report, 1013666, June 2007.
- [4] I. G. Wright and B. A. Pint, AN ASSESSMENT OF THE HIGH-TEMPERATURE OXIDATION BEHAVIOR OF Fe-Cr STEELS IN WATER VAPOR AND STEAM, NACE CORROSION/2002
- [5] J. Shingledecker, 2013 EPRI Fossil Materials & Repair Program (P87) Technology Transfer Week, June 27-28, 2013
- [6] A. S. Khanna,* P. Rodriguez,* and J. B. Gnanamoorthy* Oxidation of Metals, Vol. 26, Nos. 3/4, 1986, p.171-200.
- [7] J. Shingledecker, 2011 Progress—Blockage Model Development and Initial Evaluation of Shot-Peened Field Exposed Tubes, 1022128,

Technical Update, December 2011

[8] J. Shingledecker, Development of an Integrated Model to Predict and Control Oxide Scale Exfoliation, 1014193, Technical Update, February 2009

[9]Armitt, J., et al. “The Spalling of Steam-Grown Oxide from Superheater and Reheater Tubes Steels” . EPRI, Palo Alto, Report No. 686 1978.

[10]R.B. Dooley, S.J. Paterson and I.G. Wright, paper presented at the EPRI-NPL Workshop on Scale Growth and Exfoliation in Steam Plant, National Physical Laboratory, Teddington, England (2003).

[11] J. Shingledecker , Exfoliation Calculations for Ferritic, Austenitic, and Fine-Grained Austenitic Alloys – 2009 Progress, 1017625, Technical Update, December 2009

[12] J. Shingledecker , 2010 Progress—Industry Experience and Model Refinement, 1019793, Technical Update, December 2010