

熱腐蝕簡介(續)

蔡松雨編譯

一引言：

在上一期中，主要是描述熱腐蝕破損實例的特性，本期中將接著對於熱腐蝕試驗的方法與結果做一簡介並探討之。

二熱腐蝕試驗：

熱腐蝕試驗具有兩種全然不同的功能：(1)選擇在實際應用上具有優異抗熱腐蝕性之合金，或輔助超合金之設計；(2)探討熱腐蝕機理。

關於第一項功能，並沒有絕對的必要要求試驗的條件與實際狀況一致，而只要求其間有一明確的關係存在。然而，由實驗中所得到的腐蝕金相型態若與熱腐蝕破損實例愈接近，則成功的機會就愈大。大多數的引擎製造商也認為測試的環境必須實際的引擎運作愈接近愈好。現有的渦輪模擬系統，用來產生與真實引擎相接近的氣體組成，壓力、速度以及溫度，並且使用排列呈輪形的葉片形試片，以及模擬實際受力情況，一般而言，其造價及測試費用都相當的高。為了在短時間內造成可觀測得到的腐蝕，測試條件通常要設計成極端嚴苛的狀態；而此種模擬試驗的有效性常引起爭論。

大多數專家認為高壓的作用只影響鹽類沈積的條件，因此只要適度的增加鹽的濃度即可在常壓下進行測試。氣體流速對於鹽的沈積亦有影響，但是在一般的模擬系統中，氣體流速則較引擎中低了許多。至於試片形狀，某些人使用螺旋槳形的試片，而大部份的設計則認為圓柱形的試片較佳。因此，許多常壓的“burner-rig”試驗裝置已被廣泛採用。其設計為採用一小型氣渦輪機之燃燒室，並以一般的方式燃燒燃料，而由壓縮機供應空氣。鹽可添加於燃料或空氣中，或噴入熱燃燒氣體之中；而熱氣體可經由導管或燃燒室之噴嘴送出，然後通過一整列的棒狀試片。大部份的例子為將試棒置於氣流通過的旋轉托架上。由於熱週期變化被認為在熱腐蝕試驗中具有相當的重要性，burner-rig 通常應具有能夠由熱噴射氣

流中移走試片之裝置，並可進行冷卻、置控等工作。

有一種較為簡單的裝置為由奇異公司設計的小型 burner-rig。此設計為在空氣中燃燒燃料，而其燃燒室則較氣渦輪機中所使用的簡單許多；熱氣體經由導管通入置於電阻爐中的旋轉試片。

另一方面，早期的研究者以測量重量變化來探討熱腐蝕，其方法為測重量增加，或是除去氧化層後的重量損失，實際的結果顯示熱腐蝕的初期作用通常發生於金屬表面之下。現在，大多數的實驗室以金相評估損傷，然後依照奇異公司所建議的程序，報導表面損失及最大穿透的結果。

在早期的工作中，Bergman 及其同仁將實驗條件定在 200 ppm 濃度以及 50 小時的測試時間；但是由於與實際海洋環境無法得到良好的關連，後來他們將實驗條件改為較低的鹽濃度（5 ppm）及較長的時間（1000 小時）。結果由於使用小型 burner-rig 累積了許多的經驗，奇異公司的研究者認為他們的模擬與引擎實際操作具有良好的關連性。而到目前為止，此種類似的關連性並未見於其他試驗。

至於發展合金的應用上則使用一組較為簡單實驗裝置，其目的在於能夠快速獲得有關不同組成合金之比較數據。最早採用的為半浸泡式或所謂的坩鍋試驗，其方法為將棒狀測試用合金以一半浸入到熔有適當比例的鹽混合物之坩鍋中，坩鍋上之氣氛則為一般實驗室大氣。早期利用此方法者為 Lewis 及 Smith，而事實上，直到最近此方法才被 International Nickel 公司用來做經常性的試驗。另一方面，Graham 等人亦使用坩鍋方法。其坩鍋試驗的條件與真實情況截然不同，腐蝕攻擊之型式亦不同。因此，在此僅可由與實際狀況之關連性上來驗證此方法。有一種觀點認為，如果合金可以忍受坩鍋試驗的嚴厲環境，則必可適用於引擎之條件。所以，此法可成功的用做發展

抗熱腐蝕合金的主要篩選技術。不過，反過來說，這種測試亦可能導致適用於實際狀況的合金無法通過坩鍋試驗。

最近，英國的 International Nickel 公司以塩噴 (salt shower) 試驗取代坩鍋試驗，其方法為將試片置於垂直柱狀高溫爐之中，並噴撒固體塩使其氧化。

最後為關於腐蝕機理的研究技術。假如正被研究的反應偏向於提出精確的模式，則這些技術並不適用於將合金排列成正確的次序，事實上也不能用於複製熱腐蝕金相型態。其主要的缺陷在於例如，若以某一種合金硫化物分佈的金相型態來驗證所有其他試驗結果的可接受性，而甚至於此試驗程序並不是以模擬其它條件而設計時，則往往會造成以偏概全的結果。

另外一種針對反應機理的種種狀況而設計，並且可提供許多數據資料的技巧稱之為塩塗裝試驗，其方法為將試片先塗上一層適當的塩混合物，然後在選定的氣流中氧化之。此方法亦可以定期置換塗裝塩行之。顯然的，此技術較適用於熱重量法 (thermogravimetric methods) ；此法可輕易的得到熱腐蝕之動力學曲線。塩層的組成與厚度可選用模擬實際情況者，並且氣體之組成亦可調整到真正的燃燒氣氛。

熱腐蝕程序的硫化成分亦可由置於 O_2 - SO_2 混合氣體環境中，受到氧化的試片而模擬之，或是以預先硫化的試片進行氧化作用。在此，一種可能具有相當重要性的判斷標準乃是複製熱腐蝕硫化物的金相型態，或是複製金屬氧化物混合層形成過程的金相型態。

另外一種較新的而具有相當潛力的技術，稱之為 Dean rig，其可用做熱腐蝕機理的研究工具以及測試技術。此種裝置使用具有兩組可獨立控制恒溫區的高溫爐，並且兩區間的溫度呈均勻性的變化。將試片放於其中一恒溫區，而另一區則為裝於船形坩鍋的塩。然後將適當的氣體通過坩鍋帶走蒸發上來的塩。含塩的氣體通過試片，此時若試片溫度較低，則塩將沉積於試片之上。此時腐蝕通常是以金相來評估，但是最近已發展出一種測重量變化的

Dean rig。

不久的將來可發現一個明顯的事實，那就是熱腐蝕模式涉及電化學反應，而許多的研究者正以熔塩的電解電池研究電極反應的機理。Shores 已經發展出一種陽極極化技術，利用三電極電池在 906°C 的空氣之中，評估合金在試劑級的硫酸鈉熔塩中的抗熱腐蝕性質。其結果在測試一系列合理的合金種類後，與小型 burner-rig 的結果得到極佳的對應關係。然而，由小型 burner-rig 測得 Udimet 700 與 713 C 具有相同的抗熱腐蝕性，而陽極極化技術卻顯示 Udimet 700 較 713 C 易受到攻擊。此結果與實際情況相反。然而，極化技術卻是相當有用的發展，主要在於能夠快速篩選材質，並且能夠測定熔塩化學中一些可能的變數所造成之影響。

如衆所周知，如何建立有效的測試程序以及進行對應實際行為的校正試驗是相當困難的。在 1969 年，ASTM 氣渦輪機協會的熱腐蝕工作小組針對六種合金組織了 Round Robin 比較試驗，此六種合金為 713 C, IN 100, IN 738, Mar-M 421, Udimet 500 及 Udimet 700。其後收到了 15 位參與者之結果，其中 13 位使用某種型式的 burner-rig。大部份的測試在 900°C 進行。表 2 的結果在乍看之下似乎具有互相關連性，但還有一些不尋常的地方。事實上，U 500 具有最佳的抗腐蝕性是毋庸置疑的；IN 738 及 Mar-M 421 則設計成和 U 500 具有相同的抗腐蝕性，但又具有較 U 500 為優越的強度（此二種合金中，IN 738 較接近於所須的抗腐蝕性）；如表中所述，U 700 在實際狀況較優於 713 C，而 IN 100 則顯然不佳。因此，某些試驗將 U 700 列為六者中之最佳合金，或將 IN 100 置於 713 C 之上，其可信度值得懷疑。

三、實驗室試驗結果：

(一) 熱腐蝕動力學：

很少實驗室將實驗重點放在動力學的研究上。大多數試驗只進行一固定期間，然後評估其損傷。由於具有非保護性的腐蝕本質

，故可預期其攻擊速率爲一常數（線性速率定律）；但是 Kaufmann 以奇異公司的 burner-rig 測定數種鎳基合金的腐蝕攻擊速率，其試驗期間爲 100 小時而使用 200 ppm 的塩，結果發現大多數的腐蝕趨近於拋物線速率定律式，而只有少數的合金顯示可過渡到線性速率。

許多關於腐蝕機理研究的重點則在於動力學。Hardt 等人將有塗裝及沒有塗裝硫酸鈉的鎳試片置於 900°C 的乾氧氣氛中氧化約 100 分鐘。有塩塗裝的試片，重量增加的起始速率相當的快，但約 10 分鐘後緩慢下來。40 分鐘後，速率與未塗裝的試片相近。如果將試片上的硫酸鈉洗掉，則速率立即降到與未塗裝的合金相若。數位研究者亦得到類似的曲線，但是 Johnson 等人指出純鈷具有不同的特性：在 900°C 及 1 atm 的氧壓下氧化 80 小時，以硫酸鈉塗裝的鈷較純鈷的氧化速率慢很多。Goebel 及 Pettit 亦報導在 1000°C 有類似的反應，但亦發現在低氧壓的情況下亦可能導致加速腐蝕攻擊。

由 burner-rig 試驗所能製造的動力學數據相當的少。Rolls-Royce 公司於 1971 年由其 burner-rig 試驗的結果報導了許多的腐蝕速率曲線。Nimonic 105 在 870°C 與 4 ppm 的塩中，經過數小時顯示其腐蝕速率相當緩慢；但是經過 80 小時以後，速率則顯著的增大。縱然 713°C 的腐蝕速率較 Nimonic 105 大許多，但是其腐蝕速率對時間的變化則相似。713°C 及 Nimonic 115 在 1050°C 時的腐蝕速率相當低；Nimonic 105 的腐蝕速率稍快，但是幾乎沒有孕育期（incubation period），在試驗 120 小時後，腐蝕速率降低，此時與較低溫度相較，腐蝕速率亦可能稍低。

(二) 熱腐蝕試驗與溫度的關係：

Lewis 與 Smith 利用 1 小時的坩鍋試驗，在溫度範圍 700 ~ 1000°C 以研究許多不同合金的腐蝕，其方法爲除去氧化層後測重量之損失。塩類爲使用硫酸鈉與氯化鈉之混合物，結果顯示腐蝕爲溫度之函數，並呈現一極大值

。因此，Nimonic 80 A 在 25 % NaCl 塩混合物中，在 900°C 對應到一最大腐蝕攻擊量，然後在 1000°C 明顯的下降許多；而 Nimonic 105 則顯現腐蝕量隨著溫度呈單調的增加。

Walters 利用 burner-rig，以螺旋槳形的試片暴露於其間約 120 小時，試片之上端與下端之金屬溫度則爲 871°C 與 955°C。試片之溫度變化程序是以每一個端部溫度決定之。然後將腐蝕輪廓與溫度輪廓相比較。在溫度低於 870°C 的兩組試驗中，結果得到相當合理的對應。使用 4 與 8 ppm 的塩濃度，試驗結果得到清楚的上限與下限起始溫度（threshold temperatures）：在此界限之外沒有腐蝕發生。此結果與前述的觀察一致。不同的合金則具有顯然不同的起始溫度。例如 B 1900，起始溫度在 8 ppm 塩中分別爲 780°C 與 950°C；而在 Udimet 700 中則爲 890°C 並大於 955°C。因此，結果顯示其與塩類的熔點與露點並不互相對應。奇異公司使用小型 burner-rig 所得到的結果亦有類似的溫度效應：當塩的濃度降低而試驗時間增長時，則上限與低限溫度遷移到較低值。

然而，Ryan 等人利用一種不同的測試方法，發現在 927-1093°C 的溫度範圍腐蝕呈單調的增加。其試驗方法包括以高溫爐加熱 16 個與 T56 渦輪葉片相同形狀的試片，然後將試片組合並施以 1800 rpm 轉速。將試片加熱 1.5 分鐘後，降至冷卻室 0.5 分鐘，然後以硫酸鈉溶液噴塗之。爐中的燃燒氣體爲含有由 10 % 至少於 1 % 過量的氧，主要爲依測試溫度而定。一個完整的測試爲 500 次循環。測試使用 8 種合金，結果顯示具有相同的一般溫度依靠性質。

Page 與 Taylor 認爲就大多數金屬而言，870°C 似乎較接近於端部的“硫化”溫度，但是 Nimonic 105 具有較低於此的端部溫度。然而，根據在 870 ~ 1050°C 的穿透深度對溫度之關係圖，結果顯示 X-40 呈單調的增加，In 738 與 Nimonic 105

則甚少改變，而 IN 100, Udimet 700 及 M 432 在 950°C 左右有一明顯之極小值。此原因在於 1000°C 時，另一個高溫程序變得相當重要。

(二) 鹽組成之效應：

許多年期的研究者認為熔融的硫酸鈉單獨存在時，其腐蝕性並不可怕。Simons 等人報導使用硫酸鈉熔鹽的坩鍋試驗，其再現性不佳；當受到腐蝕攻擊時，他們將之歸諸於碳的存在或試片處理過程的污染。Sykes 與 Shirley 亦發現純硫酸鈉影響不大，但加入少量 0.3 % NaCl 後將造成氧化速率快速增加。Waddams 等人亦發現 99 % Na₂SO₄ 與 1 % NaCl 混合後，其腐蝕性較純硫酸鹽大許多；純 NaCl 在坩鍋試驗中亦造成嚴重腐蝕。Lewis 與 Smith 在溫度範圍 700 ~ 1000°C 進行一系列超合金的坩鍋試驗。再一度證實了純硫酸鈉之攻擊性較低，而加入氯化鈉將增加速率。混合物將造成最大的腐蝕變動，例如由 1 % NaCl 的 Incoloy DS 到稍高於 25 % NaCl 的 Nimonic 80 A。

Archdale 亦報導純硫酸鈉在坩鍋試驗中無法腐蝕 Nimonic 90，但是硫酸鈉與氯化鈉的混合物將造成肉眼可見的腫瘤狀腐蝕產物，其金相與實際運轉過的引擎中所發現者相類似。此外亦觀察到硫酸鈉與碳的混合物亦造成此種型態的攻擊。Archdale 在 95 % 硫酸鎂與 5 % 碳混合之坩鍋試驗中，在 900°C 與 72 小時後亦得到類似的攻擊型式。

因為一般早期的研究者以非常短的暴露時間進行坩鍋試驗，由此可推斷他們在尋求一種加速腐蝕攻擊的方法。在噴塗鹽的試驗中，包括 Hardt, Goebel 及 Pettit, Bornstein 與 De Crescente, 以及 Johnson 等人在內的數位研究者，一致認為許多合金於塗裝一層硫酸鈉後大大的增強腐蝕攻擊速率。

Bornstein 等人亦檢視其它鹽類添加物對於許多不同合金的腐蝕效應。加入 5.5

wt % V₂O₅ 至硫酸鈉中可導致 Ni - 1 % V 合金在 900°C 時與非塗裝的合金具有相同的氧化速率。但是硫酸鹽塗裝的加速效應可經由加入 5.5 % MoO₃ 而大大的降低。噴塗 1 mg/cm² 的硫酸鈉可相當的增強 B 1900 的氧化速率，但是此增強效應可經由加入 1 mg/cm² Cr₂O₃ 至塗層中而消失。反過來說，添加 1 mg/cm² 的 MoO₃ 可進一步增加攻擊量。

Goebel 與 Pettit 報導至少在前 1000 分鐘前，1 mg/cm² Na₂SO₄ 對於 Co - 25 Al - 12 W 在 1000°C 時的氧化幾乎沒有什麼影響，但是如果此系統先在氫氣中退火，則氧化作用將大大增強。

在缺乏任何硫的狀況之下，如果試片以 1 mg/cm² Na₂WO₄ 塗裝，則亦大大的加速合金的氧化速率。Co - 25Cr - 12W 合金亦有類似的結果，雖然其效應較不驚人。Co - 35 % Cr 的腐蝕速率並不受鎢酸鹽塗裝的影響。

Johnson 等人研究認為鈷在 900°C 氧化並不因 Na₂SO₄ 塗層而加速，但是在 Na₂SO₄ + Na₂WO₄ 塗裝下則相當地增強，而當混合鹽中的鎢酸鹽含量增加時，氧化速率亦顯著增大。

縱然在不含任何硫酸鹽的環境下，Bornstein 與 De Crescente 提出在塗裝硝酸鈉的情況下，B 1900 亦遭受到加速氧化。Johnson 等人發現以 Na₂CO₃ 塗裝之 Co - 7.5wt % W 試片與未塗裝之試片起始氧化速率大約相同，但是在 900°C 約 40 小時後，氧化速率可加速到與硫酸鹽塗裝試片相當。硝酸鹽及碳酸鹽在 900°C 時將會分解，形成熔融態的 Na₂O 塗層。

(四) 合金組成之效應：

由實驗室的實驗與實際經驗一致認為鉻含量是最重要的保護因子。其它元素的效應則相當不一致，可能是由於彼此間互相作用的效應。大部份此類的合金將視其形成 Cr₂O₃ 或 Al₂O₃ 層之抗氧化性而定。一般而言，若是鎳基合金要形成氧化鉻層，則至少須含有 15 % Cr 或少於 5 wt % Al；合金中

若超過 5 wt % Al 以及超過約 5 wt % Cr 則通常形成 Al_2O_3 保護層。因此，B 1900，IN 100，Nimonic 100 及 713C 必須形成 Al_2O_3 層；Nimonic 105 則介於其中；U 700 則最可能形成 Cr_2O_3 ，縱然並不排除形成 Al_2O_3 的可能性；Nimonic 80 A 及 90，U 500，Hastelloy X 及 Waspaloy 則都形成 Cr_2O_3 層。可預期的是，合金形成上述兩種氧化層將具有不同之行爲；鋁的濃度少於 5 wt % 時的效應與含大量鋁時全然不同。合金中不同濃度的鋁亦具有全然的不同的效應。

數位先期的研究者嘗試以“鉻當量”來描述合金元素的效應。因此，Lewis 與 Smith 以坩鍋試驗研究了一系列含有氧化鉻與氧化鋁形成劑的鎳基合金，他們提出下列式子：

$$X_{LS} = \%Cr + 0.7 (\%Al + 1.5 \%Ti) \quad (1)$$

Rentz 則使用一個較為複雜的方程式：

$$X_R = \%Cr + 3.8 (\%Al - 5) + 2.0 (\%W) - 12.5 (\%C) - 1.4 (\%Mo - 1) \quad (2)$$

Stetson 與 Moore 使用 Solar 氣渦輪機環境模擬器，然後將 JP-5 燃料 (0.04 - 0.12 % S) 與 35 ppm 的合成海鹽注入燃燒氣體之中，以研究一系列超合金在 899° 與 983°C 的腐蝕行爲，結果得到：

$$X_{SM} = \%Cr + \frac{1}{2} \%Al - \%Mo \quad (3)$$

然而，此關係式在較高的溫度並不適合。

在循環測試中，Ryan 等人利用迴歸分析法修正由於腐蝕造成之體積損失與合金成分及溫度之間的關係：

$$\begin{aligned} \log (\text{體積損失}) &= 5.85 \times 10^{-9} T^3 - 1.34 \times 10^{-6} T^2 + 6.33 \\ &\times 10^{-2} (\%W) + 8.64 \times 10^{-2} (\%Mo) - \\ &6.78 \times 10^{-2} (\%Cr) - 8.98 \times 10^{-2} (\%Al) + 11.28 \end{aligned} \quad (4)$$

Felix 以 rig 的燃燒室研究一系列鎳基合金在 850°C 中 300 小時的腐蝕行爲，所用的燃料含有 115 ppm 的鈉及 5 ppm 的鈦。腐蝕隨著如下的函數呈線性的增加：

$$C_F = \frac{\%Al}{(\%Ti)(\%Cr)^{1/2}} \quad (5)$$

Hamilton 等人從單一的轉子上拆下 20 片顯現嚴重氧化的 713 C 葉片以及 20 片輕微氧化的葉片，結果發現鉻加鋁的含量較單獨鉻的含量具有較佳的腐蝕攻擊對應關係。

Kaufmann 根據其小型 burner-rig 對於 Ni - 15Cr 基合金試驗的結果得到如下的結論：鋁可大大的增加抗腐蝕性；鈦及鈷則為輕微的增加；鉬不具任何效應；鎢則稍微的降低抗腐蝕性。

Bergman 等人亦使用小型 burner-rig 對於鎳基合金進行試驗並報導其結果：鉻對抗腐蝕性相當有利；鈦及鉬稍稍增加抗腐蝕性；鈦為無害，甚至可能有利；當溫度升高時，鉬增強破壞效果；鎢在 955°C 不具任何效應，但在 1038°C 則有害；鈷及鈦不具任何效應，對於單一的合金，添加鋁可增強破壞性，並為溫度之函數，但是在複合合金中卻反而有利。

Walters 亦認為鉻對抗腐蝕有利，但是他亦指出單是高鉻含量並不足以保證能夠抗腐蝕。其他人亦有相同的論點。他並沒有詳論其它合金元素的效應，但是他建議在足夠高含量的鉻中，鎢及鋁可能有所助益而鉬則有害。

Viswanathan 以一般的 burner-rig 試驗 U 700 的抗腐蝕性，其添加 0.1 到 0.3 % 鎢或鈦而獲致重大的進展：鎢相當具有效應，而 0.2 % 鎢似乎是最佳的。Seybolt 則添加 0.5 % 鈷而大大的促進了 U 500 之抗腐蝕性。其試驗方法為使用奇異公司的小型 burner-rig 在 955°C 運轉 1000 小時。

Norman 與 Harston 則以塩噴試驗評估一些商業用的高鉻鎳基合金，他們使用 75 % Na_2SO_4 與 25 % $NaCl$ 之混合塩在 700-

900°C 測試 500 小時。結果確定增加鉻含量之優點；對於低鉻含量（12 - 16 %）的合金，高達 6 % 鋁並無法顯著的降低合金易受到災難性熱腐蝕攻擊之弱點，而高鉬含量的合金則明顯的劣於其它合金。

Billingham 等人針對 Nimonic 115 的合金，研究改變合金中 Ti/Al 比例的效應。其以鹽噴試驗法在 800 - 950°C 測定其抗腐蝕性。當比例增大時，效果有某種程度的增進。

縱然大多數的作者認為鉬是有害的，這種論點卻受到 Morrow 等人的挑戰。將某一範圍的 Ni - Cr - Al - Mo 合金小心的均勻化然後以奇異公司的小型 burner-rig 測試之，所用之燃料含 1 % S，氣氛為含 5 ppm 鹽的空氣，測試溫度由 870 ~ 980°C，時間為 1000 小時。鉻之含量為 12.56 - 14.29 %，鋁為 1.02 - 5.95 wt %，鉬則為 2.0 - 8.61 %。一般而言，對於一特定之鋁含量，腐蝕隨著增加鉬含量而降低；對於一特定之鉬含量，腐蝕與鋁之含量成正比。Morrow 在建議中提及早期的研究者使用較尋常的嚴厲條件，而在非均勻化的合金中，局部增強效應可能引發腐蝕。

Goebel 等人以鹽塗層試驗研究一些合金的熱腐蝕，包括 (a) B 1900；(b) 不含鋁之 1900；(c) 不含鈦之 1900；(d) 不含鉬之 B 1900；(e) 不含鉬或鉬之 B 1900；及 (f) 不含鉬，鉬，或鈦之 B 1900。在 1000°C 時，合金 (b) 與 (c) 之氧化速率較 (a) 快了許多；其它的則慢了許多，而一種普通的 Ni-8Cr-6Al 合金則是最慢的。有兩種不同型式的熱腐蝕可資區別：一種是由硫酸鈉導致的加速氧化，可形成與前述熱腐蝕金相型態相同的反應金相型態，另外一種為由硫酸鈉所引起的災難性氧化 (catastrophic oxidation)，結果造成一層厚的多孔氧化層覆蓋在一相當平滑的金屬表面，並且幾乎沒有硫化物穿透其中。勿庸置疑的，B 1900 的災難性腐蝕是由於存在有鉬；鎢或鈳的添加亦能夠導致 Ni - Al 合金的災難性氧化。

Bornstein 與 De Crescente 建議認為含鋁之鎳基合金可能較易受到熱腐蝕攻擊，其理由為鋁酸鈉之形成可提昇氧陰離子之生成，但是 Goebel 等人却發現沒有證據可支持這種論點。Bornstein 等人則表示在某些環境之下，將 MoO₃ 加入 Na₂SO₄ 可降低腐蝕。

在某些環境及缺乏任何外來污染之下，含鉬之合金可造成災難性氧化。例如 Leslie 與 Fontana 發現 Fe - 25 Ni - 16 Cr - 6 Mo 在 900°C 的流動空氣中具有好的抗氧化性能，但是在靜態空氣中則造成災難性攻擊。數位研究者亦報導類似之效應；近來 Peters 等人已經寫成回顧文獻。Peters 以鹽塗裝技術研究 Ni - 15 Cr - Mo 合金在 900°C 之氧化與熱腐蝕。在沒有鹽塗裝的狀況下，高達 10 % 鉬合金的氧化並不受流動性氧的影響，但是在靜止氧中，含鉬的合金則造成嚴重腐蝕。含量在 3 % 鉬以內的硫酸鈉塗裝試片都以大約相同的速率腐蝕；但是在 4 % 鉬以上，速率在幾小時後加速的相當快。此腐蝕金相型態與 Goebel 等人描述的災難性腐蝕並不相同。取而代之的，結果是廣泛的內部硫化與金屬表面的碎裂，造成一種類似於圖 2. (見上期) Nimonic 105 的金相型態。然而，此腐蝕速率恰恰與同樣的合金在靜態氧中一致，所以硫化可能是無關的。在此鹽塗裝可能扮演著防止 MoO₃ 逃逸的角色，並且允許低熔點混合氧化物之形成。要是說，存在有 8 % 鋁可進一步增加攻擊速率，但是結果造成不同的攻擊金相型態，例如，Ni - 15 Cr - 8 Al - 6 Mo 合金與 Goebel 等人研究在災難性的酸性熔化下合金所造成的金相型態相類似。

表 3. 列出在上述合金組成之效應中所討論的合金。這是依照增加抗腐蝕性的一種非常主觀的排法，內容包括主要的合金組成分，鉻當量，以及其他上述所列之腐蝕指標。其與一般鉻含量之對應關係極佳。其它的標準則降低這種對應關係，這種關係在一兩個例子中極差。部份的理由認為其應用已在衍

生的合金範圍之外，而作者亦可能不願意以此種方式使用。顯然的，Felix(前述方程式 5)高估了鈦的好處，因此將 IN 100 列於前面。Rentz(上述方程式 2)亦可能高估鋁的正面效應及鉬的負面效應，因此給予 713 C 過高的評價而有些低估了 Hastelloy X。

較真實的情況可能如下：存在有一臨界量的鉬，若高於此量，則在攻擊的環境下可導致嚴重的腐蝕；此臨界量可能隨着鉻含量增加而增加，至少是在可形成 Cr_2O_3 的合金中；對於 15 % 鉻合金，其值可能是 4—5 % 鉬，然後對於 25 % 鉻合金，則升高到 10 % 鉬。在鉬存在的狀況下，高碳含量是有害的，因為可能導致較大的富有鉬的碳化物顆粒，此顆粒易造成保護層的局部災難性熔化。鎢的形為與鉬類似，但是傷害性較小。鎢的臨界量可能較高(重量百分比)，而由於過量所導致的災難性腐蝕似乎較不嚴重。鉍則可能沒有影響。

在可形成 Cr_2O_3 的合金中，少量的鋁可能有利，可提升氧化層的黏着性，而限制氧化層的機械剝落。

在可形成 Al_2O_3 的合金中，情況可能有些不同。增加鉻含量可持續有利，並且必須與任何氧化層剝離後的治癒容量有關。在此鉍似乎是有害的，但是明顯的有一些問題在定義其角色，此問題可能極為敏感的視腐蝕環境的嚴重性而定。在形成 Al_2O_3 氧化層的例子中，鈦可能是有害的，但是在形成 Cr_2O_3 氧化層的例子中則沒有影響，或稍微有利的。然而，上述敘述所依據的證據是很薄弱的。

在實驗室的試驗中，商用超合金通常較具有類似主要元素組成的模擬合金有較佳的表現。由此建議次要元素或詳細的合金結構可能具有深刻的影響力。

鈷基合金通常被認為較鎳基合金具有較佳的抗熱腐蝕性，但是此可能是由於大部份的鈷基超合金具有較高的鉻含量。

Wheatfall 回顧已有的數據，但是並無法決定鈷本體是否具有優越性。在較早期的討論中建議，鈷/硫化鈷共熔物較鎳/硫化鎳共熔物具有較高的熔點可能相當重要，但是除了相當嚴重的情況之下，一般認為二種硫化物在實際狀況都極易形成。

只有相當少的實驗室研究是集中在鈷基合金熱腐蝕受到合金化學的影響。Davies 等人已經研究在不同條件之下某一範圍組成的鈷基合金，再一次的認為鉻含量是重要的：例如 WI-52 只含 20 % 鉻，其抗熱腐蝕性不佳，然而 X-40 (25 % 鉻)則不錯，而 FS 414 (30 % 鉻)則甚佳。鉍加入鈷鉻合金則有利，但是鉍則有害，鎢也是一樣，只是較輕微一些。他們亦研究同時加入數種元素，並且報導加入 5 % 鉍，3 % 鋁，0.5 % 鈮及 10 % 鎳可大大的促進 Co - 25 Cr 合金的抗熱腐蝕性。

Richards 及 Stringer 檢視耐火金屬元素添加至 Co - 25 Cr 合金在 900 °C 抗腐蝕性的影響，其使用坩鍋試驗及 Dean rig，結果亦認為鎢是有害的(在嚴厲的坩鍋試驗中較溫和的 Dean rig 試驗為明顯)而鉍則是無害的甚而是有利的。Johnson 等人以鹽塗裝試驗研究鈷基合金在 900°C 的抗腐蝕性。如果鉻含量低於 20 %，則 Co - Cr - 4 % Mo 合金遭到快速的腐蝕，但是 Co - 25 Cr - 4 Mo 合金則相當不受影響；然而，Co - 25 Cr - 10 Mo 合金則受到災難性腐蝕。Nagarajan 與 Stringer 以 Dean - rig 延伸此項工作，又再次發現鉍對於 Co - 25 Cr 基合金是有害的。在此試驗中，有明顯的證據證明此剝離反應，在純硫酸鈉熔鹽中，最初的 120 小時腐蝕攻擊性極小，然而合金若含有 5 % 以上的鉍含量則在 170 小時後造成嚴重的腐蝕。在含有過量 Na_2O 的鹼性鹽中可大大的增強腐蝕攻擊性。

四、結 論：

熱腐蝕是一種加速氧化的程序。其主要發生於氣渦輪機及其它能源相關機組上，並且與燃料中或金屬表面所存在之不純物有關，但是並不清楚沈積物的到達是由於凝結或衝擊的結果。熔融塩層最主要的組成物為硫酸鈉，但是氯化鈉，重金屬陽離子及碳可能亦具有相當的重要性。熱腐蝕的一種重要特性為反應產物的金相型態，其結構為具有相當薄的外氧化層，其次為厚的混合氧化物/金屬層，而在混合層前端的金屬中為含有硫化物之薄層。在大多數

的例子中，硫化物為富含有鉻的，但是在極端嚴厲的條件下，可形成液態富鎳或富鈷的硫化物，導致金屬的快速裂解。熱腐蝕只發生在高於 750 °C 的起始溫度及低於 950 °C 的終結溫度之間，然而該溫度範圍主要是視合金組成及特殊腐蝕條件而定。

抗腐蝕性與鉻含量有關。在鎳基合金中，至少須要 15 %Cr 以達到良好的抗熱腐蝕性能。雖然大多數的觀點認為鉬是有害的，但是對於其它合金元素的效應並無一致的結論。

本文主要取材自 J. Stringer, Ann. Rev. of Mater. Sci., 7, 477 (1977)

Table 2 Results of ASTM round robin test (36)

Alloy	Ranking of alloy by participant														
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
U 500	1	2	2	2	1	3	1	1	3	3	3	3	1	3	1
IN 738	2	1	1	3	3	2	3	2	2	2	1	2	3	1	2
Mar-M421	3	3	3	4	4	1	2	4	1	5	2	1	2	2	3
U 700	4	4	4	1	2	4	4	3	4	1	4	4	4	4	4
713C	5	6	5	5	6	5	5	5	6	6	5	5	5	5	5
IN 100	6	5	6	6	5	6	6	6	6	4	5	6	6	6	6

G is a static rig, specimens coated with 50% Na₂SO₄, 50% NaCl and exposed to simulated combustion atmosphere.

H is a high pressure rig, 15 atm.

K is a crucible test with 90% Na₂SO₄, 10% NaCl.

N is a high-velocity rig, Mach 1.

The remainder are a variety of burner rigs. In most cases the test temperature was 899°C and the test duration was 100 hours.

Table 3 Ranking of nickel-base alloys by various criteria

Alloy	%Cr	%Mo	%Al	%Ti	χ_{LS}	χ_R	χ_{SM}	C_F	log vol. loss (Ryan) 950°C
B 1900	8	6	6	1	13.2	3.6	5	2.14	-7.743
IN 100	10	3	5.5	4.7	18.7	7.3	9.7	0.36	-7.911
Nim 100	11	5	5	1.5	16.0	1.7	8.5	1.01	-7.715
713C	12.5	4.2	6.1	0.8	17.6	10.7	11.3	2.18	-7.584
U 700	15	5.2	4.2	3.5	21.6	5.9	12.1	0.31	-7.499
Nim 105	15	5	5	1.2	19.8	8.5	12.5	0.96	-7.444
Nim 90	20	0	1.4	2.4	23.5	6.1	20.7	0.13	-7.860
U 500	19	4	2.9	2.9	24.1	7	16.4	0.23	-7.448
Nim 80A	20	0	1	2.2	23.0	5.0	20.5	0.10	-7.896
Hast X	22	9	0	0	22.0	-6.2	13.0	—	-7.072
Waspaloy	19.5	4.3	1.4	3	23.6	1.6	15.9	0.11	-7.523