

不同氣體流率對鐵-鉬兩元合金於 $H_2/H_2O/H_2S$ 混合氣氛之高溫腐蝕影響

開 物*著

The Effects of Different Flow Rates on the High-Temperature Corrosion of Fe-Mo Binary Alloys in $H_2/H_2O/H_2S$ Atmospheres

Wu Kai*

摘 要

本研究主要探討不同氣體流量對鐵-鉬兩元合金於 $H_2/H_2O/H_2S$ 混合氣氛之高溫腐蝕；其結果歸納為：(1)在不同氣體流率下，合金的腐蝕物都形成雙層硫化物，惟高氣體流率下，腐蝕的內、外層厚度明顯地增厚，而腐蝕的動力學反應都遵守拋物線型定律，(2)在高氣體流率下的腐蝕速率也較快，其差異性會隨著腐蝕溫度的提高及含鉬量的降低而趨明顯，(3)由白金指標位於內、外層硫化物之間的結果顯示，合金的腐蝕反應機構在不同氣體流率下並未改變。

ABSTRACT

The effects of different flow rates on the high-temperature corrosion of Fe-Mo binary alloys were studied in $H_2/H_2O/H_2S$ atmospheres. The scales formed on Fe-Mo alloys at the higher flow rate (150 c.c./min.) were nearly identical to those at the slower flow rate (20 c.c./min.), however, both the inner and outer scales were significantly thicker. The reaction kinetics followed the parabolic rate law, regardless of different temperatures and flow rates. The corrosion rates of the alloys measured at higher flow rate were much higher than those at slower flow rate, and more pronounced effect occurred for the alloys with smaller Mo additions at higher temperatures ($\geq 800^\circ C$). Platinum markers were always located at the interface between the inner and outer scales, indicating that the reaction mechanism to form the duplex scale was the same at both flow rates.

Key words: flow rates, high-temperature corrosion, Fe-Mo alloys.

一、前言

幾乎所有的金屬材料都無法在曝露的空氣中

保持原有的穩定狀態，取而代之的是它們都將和環境發生反應，並藉著氧化物的生成來阻隔金屬與大氣的接觸，進而減緩其腐蝕速率。在不同應

*國立臺灣海洋大學海洋材料工程研究所
National Taiwan Ocean University, Institute of Materials Engineering

用環境及使用溫度的條件下，金屬材料的腐蝕程度也不盡相同。過去對合金的高溫氧化研究中指出，添加定量的鋁、鉻或矽可以有效地降低合金的氧化速率，這是由於它們在合金表面生成緻密性高且氧化速率慢的 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 或 SiO_2 所致，因此，這類合金可被廣泛地應用在高溫氧的環境中^(1,2)。

但事實上，一些重要的技術製程往往是在含有多元氣氛的環境下進行的，例如：燃油與燃煤之火力發電業、石化煉油業、焦炭氣化及原油精煉等；這些環境的特色是含有較低的氧分壓（ $< 10^{-20}$ atm.）及較高的硫分壓（ $\sim 10^{-5}$ atm.），其對材料造成的高溫腐蝕破壞主要是硫化而非氧化的問題。一般硫化物與氧化物的不同在於硫化物具有較高的缺陷結構特性（highly defective nature），使得硫化層不具有緻密氧化層的保護特性；又因硫化物與金屬本身的低共晶點特性（如Fe-FeS的共晶點溫度為 $988^\circ C$ 、Co- Co_9S_8 為 $885^\circ C$ 及Ni- Ni_3S_2 為 $645^\circ C$ ⁽³⁾），極易形成液狀的腐蝕物而導致該腐蝕物的脫落，這些都將加速硫化反應的進行，嚴重破壞材料的整體性；因此，一般結構用金屬材料（如鋼鐵材料、鈷基和鎳基超合金等）的硫化腐蝕都比同溫同壓下的氧化腐蝕嚴重，其腐蝕速率約可快上1000~100000倍⁽⁴⁾。

此外，前述中含鋁、鉻或矽之抗高溫氧化合金通常都不能有效地耐高溫硫化腐蝕。反而是一些耐熔金屬如鉬、鈮及鎢具有較佳的耐硫化性質；文獻研究顯示，在等量的分壓下，純鉬與純鈮的硫化速率和純鉻的氧化速率一樣慢，如圖1所示⁽⁵⁾。但是，過去對添加此類耐熔金屬於鐵基二元合金的高溫硫化研究卻不多^(6,7)，其結果顯示添加鉬和鈮能有效地降低鐵的硫化速率，且隨著合金含量的增加，其抗硫化性能也漸漸提高。

對鐵鉬二元合金於 $H_2/H_2O/H_2S$ 混合氣氛且設定20 c.c./min. 氣體流率的腐蝕，已由作者研

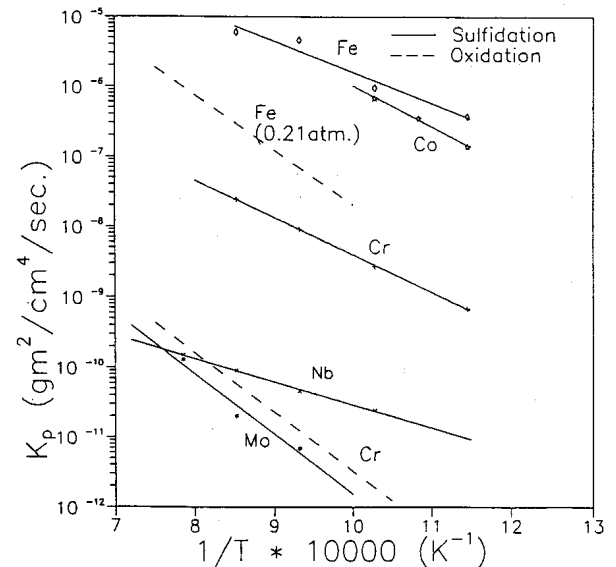


圖1 一些常見金屬的氧化和硫化反應常數與溫度之關係圖

Fig. 1 Collective plot of the temperature dependence of the parabolic rate constant of oxidation and sulfidation of some metals ($P_{S_2} = P_{O_2} = 0.01$ atm.).

究並發表於文獻上⁽⁸⁾，結果顯示添加鉬確實能降低鐵的硫化速率，但其抗腐蝕性能並沒有隨著添加合金元素的增加而明顯提高；此可能是因氣體流率不高而導致所有腐蝕反應變慢的結果。因此，本研究主要探討在一高氣體流率(150 c.c./min.)下，其腐蝕速率的改變情形並與低氣體流率(20 c.c./min.)的結果比較，瞭解其差異性並探討影響腐蝕速率的主因。

二、實驗步驟

所有用於氣體流率150 c.c./min. 下的測試合金及試片準備的過程都和文獻8所述的相同。基本上，合金經過熔煉與均質化處理後形成兩相合金，包括固溶少量鉬的 α -Fe及鐵鉬介金屬 μ -相(Fe_3Mo_2)，後者與相圖上推測的 λ -相(Fe_2Mo)不同。

實驗裝置與流程和文獻上所述的相似⁽⁹⁾，整個腐蝕測試所用的氣體流率，由文獻8的20 c.c.

. /min. 改為150 c.c./min.，其他條件則維持不變。所用的混合氣體隨測試溫度的改變，產生的硫、氧與氫分壓值如表1所示。實驗結果與動力學數據的求算、X-分析與金相顯微觀察及電子微探儀分析等步驟也和文獻8相同。

三、結果

3.1 腐蝕動力學

所有於700-980°C間的腐蝕數據都至少做兩次以上的測試，以確保實驗結果的再現性與準確性。動力學結果皆以拋物線式之增重作圖法（即 weight gain vs. time^{1/2}）繪於圖2。圖中可知，所有腐蝕行為都呈，現兩段式拋物線型反應，包括一個初始反應再接著一個穩定狀態（steady-state）反應，此情形與低流率所觀察的結果相似，而反應常數亦由穩定狀態下的數據求得，並將不同流率之反應常數列於表2，以利比較。由表中可知，在高流率下的合金腐蝕速率比在低流率下快，尤其當腐蝕溫度高而合金含鉬量低時，兩者

的差異最為明顯，例如Fe-10Mo在700°C高流率時的腐蝕速率僅較低流率時快約1.8倍，但在980°C時則快27倍，因此，此結果與文獻8所載的不同，將在討論中探討其原因。

鐵鉬合金在不同硫壓環境與不同流率的影

表1 混合氣氛中的硫與氧氣分壓值

Table 1 Partial pressures of S₂ and O₂ in mixed gas.

Temp.(°C)	P, S ₂ (atm.)	P, O ₂ (atm.)
600	4.5×10^{-8}	2.7×10^{-27}
700	5.6×10^{-7}	2.9×10^{-24}
800	4.5×10^{-6}	8.9×10^{-22}
900	2.5×10^{-5}	1.0×10^{-19}
980	8.1×10^{-5}	2.6×10^{-18}

* The composition of the mixed gas is H₂S (1.92 vol%), H₂ (13.40 vol%) and Ar (84.68 vol%). The mixed gas passes through H₂O at 0°C to obtain the saturated vapor pressure (0.6025%). Also, the partial pressure of H₂ is about 0.158 atm. in the temperature range of 600-980°C.

表2 Fe-Mo合金於不同氣體流率下的拋物線式反應常數值

Table 2 Parabolic rate constants of Fe-Mo alloys at different flow rates.

(a) Flow rate: 150 c.c./min

Temp.(°C)	600	700	800	900	980
Pure-Fe	2.07×10^{-8}	9.92×10^{-8}	2.63×10^{-7}	5.42×10^{-7}	1.12×10^{-6}
Fe-10Mo	-----	2.55×10^{-8}	1.37×10^{-7}	4.84×10^{-7}	1.03×10^{-6}
Fe-20Mo	-----	2.39×10^{-8}	1.30×10^{-7}	4.82×10^{-7}	9.96×10^{-7}
Fe-30Mo	-----	1.13×10^{-8}	1.26×10^{-7}	2.44×10^{-7}	8.57×10^{-7}
Fe-40Mo	-----	9.40×10^{-9}	5.66×10^{-8}	1.94×10^{-7}	4.28×10^{-7}

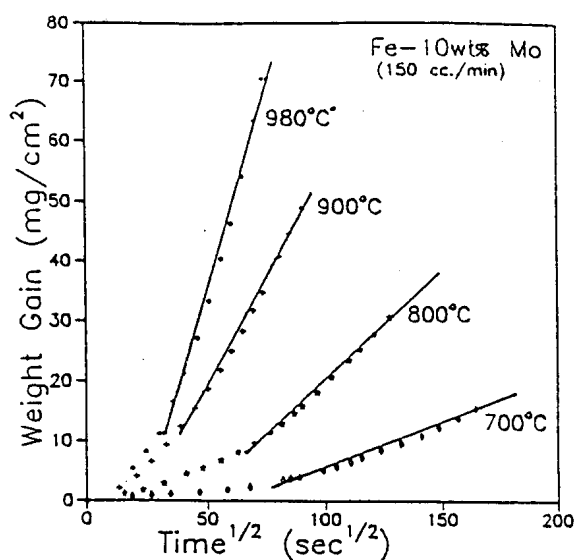
(b) Flow rate: 20 c.c./min

Temp.(°C)	600	700	800	900	980
Pure-Fe	6.78×10^{-9}	3.85×10^{-8}	9.88×10^{-8}	1.59×10^{-7}	1.67×10^{-7}
Fe-10Mo	8.97×10^{-9}	1.41×10^{-8}	1.48×10^{-8}	2.73×10^{-8}	3.82×10^{-8}
Fe-20Mo	5.44×10^{-9}	7.41×10^{-9}	1.60×10^{-8}	2.97×10^{-8}	5.66×10^{-8}
Fe-30Mo	5.62×10^{-9}	1.09×10^{-8}	1.58×10^{-8}	2.37×10^{-8}	3.39×10^{-8}
Fe-40Mo	5.84×10^{-9}	1.22×10^{-8}	1.47×10^{-8}	2.57×10^{-8}	4.19×10^{-8}

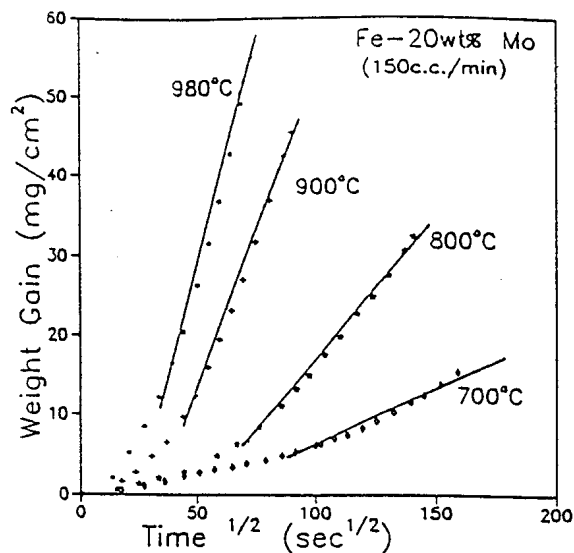
* Unit of parabolic rate constants: gm²/cm⁴/sec.

The compositions of alloys are by weight percent.

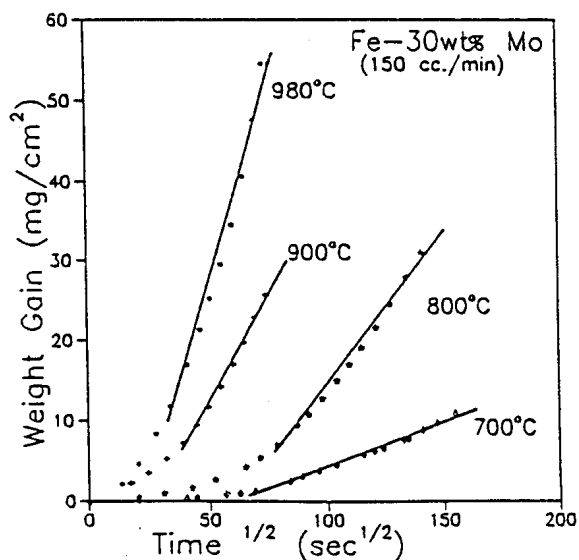
不同氣體流率對鐵-鉬兩元合金於 $H_2/H_2O/H_2S$ 混合氣氛之高溫腐蝕影響



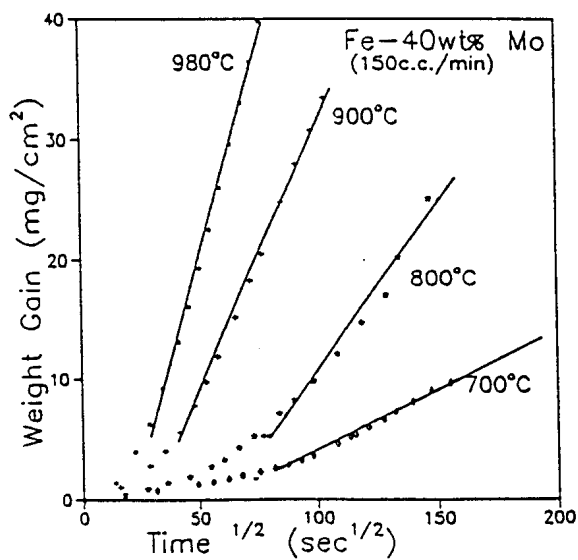
a



b



c



d

圖 2 Fe-Mo 合金之拋物線增重圖

Fig. 2 Parabolic plots of Fe-Mo alloys (150 c.c./min. flow rate).

響，可由圖 3 比較得知；基本上，合金在混合氣氛下的耐硫化性較在純硫壓下為優，尤其在低溫（700°C 以下）時最為明顯，這可能因低溫時混合氣的硫分壓較低，以致整個反應較為緩慢。而溫度對鐵鉬合金在高流率的腐蝕效應可由圖 4 的 Arrhenius 圖得知，其中，純鐵的活化能為 22.2

Kcal/mole，而鐵鉬合金的平均活化能為 33.4 ± 1.3 Kcal/mole，遠較低流率下的平均活化能高 (10.5 ± 1.9 Kcal/mole)，其值與純硫壓之結果 (27.5 ± 1.6 Kcal/mole) 相近。

3.2 腐蝕物組成與微結構

X-光繞射結果顯示，合金在氣體流率 150

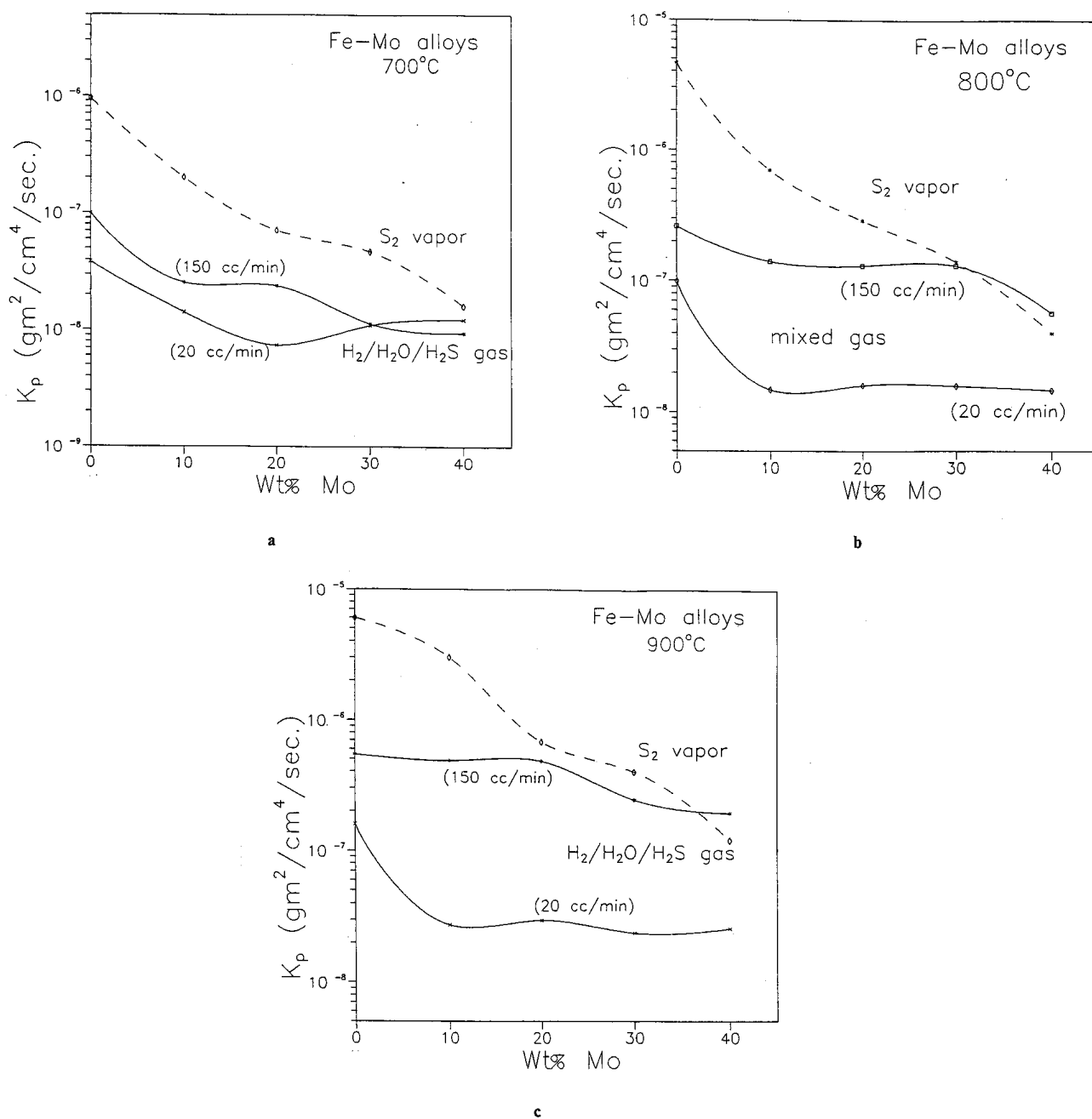


圖3 Fe-Mo合金在不同氣氛下的各溫度之反應動力學曲線變化圖，(a) 700°C時，(b) 800°C時，(c) 900°C時

Fig. 3 The composition dependence of the reaction kinetics of Fe-Mo alloys at different temperatures in two environments, (a) 700°C, (b) 800°C, (c) 900°C.

c.c./min. 下的腐蝕物只生成硫化物的而無氧化物的存在，其組成與低流所得者相同。圖 5(a) 是 Fe-40Mo 試樣在 900°C 腐蝕 3 小時的橫截面，明顯地看出具有兩層硫化層；其外層為多孔隙且易剝離的硫化鐵 (FeS)，內層極為複雜，其中較外

面是含多重的 FeMo_2S_4 和少量的 $\text{Fe}_{1.25}\text{Mo}_6\text{S}_{7.7}$ 及硫化鐵，較內部則含多量的 $\text{Fe}_{1.25}\text{Mo}_6\text{S}_{7.7}$ 及少量未腐蝕的 Fe_3Mo_2 ，如圖 5(b)，而相對映的 EPMA 線掃描分析如圖 5(c) 所示。

由於外層硫化鐵極易剝離，比較兩者的內層

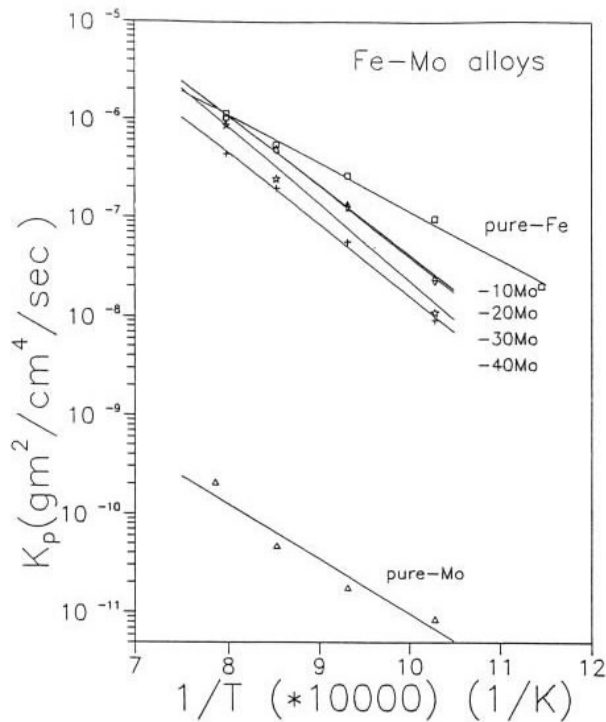


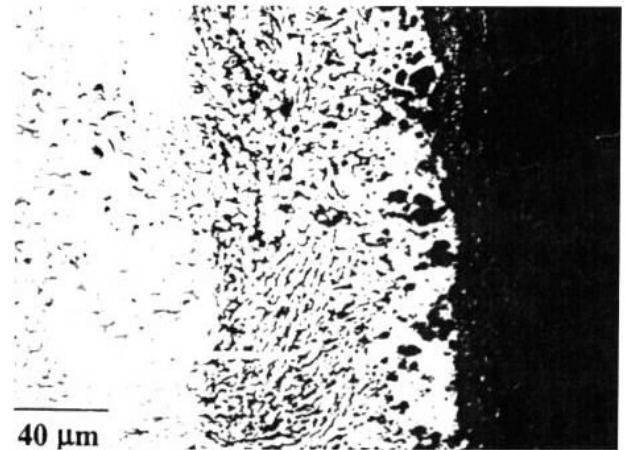
圖 4 Fe-Mo 合金的反應動力學曲線與溫度之Arrhenius 圖

Fig. 4 Temperature dependence of the reaction kinetics of Fe-Mo alloys (150 c.c./min. flow rate)..

腐蝕物較易看出不同流率對腐蝕速率的影響；由圖 6 的橫截面顯微組織得知，高流率時的腐蝕層明顯地比低流率時的腐蝕層厚，其中，圖6(a)的內層厚度約為 $50\mu m$ (20 c.c./min流率)而圖6(b)的內層厚度約為 $145\mu m$ (150 c.c./min流率)，而兩者的腐蝕反應常數相差達10.2倍。將上述的內層厚度之平方值除以相對的腐蝕時間，其結果得高流率下的腐蝕速率較低流率的腐蝕速率快約10.1倍，該值與前述者相當吻合，這可推測本腐蝕反應符合擴散反應控制的拋物線型定律 (parabolic-rate law)。

3.3 白金指標測試

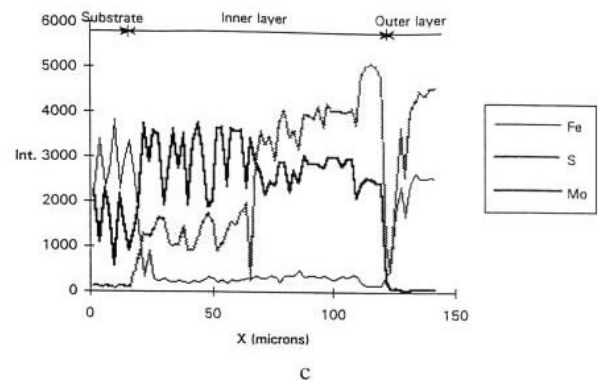
為了決定合金的腐蝕反應控制步驟 (rate-controlling step)，一些試片的白金指標實驗也在150 c.c./min氣體流率下進行測試。圖 7 是Fe-10 Mo在 $700^\circ C$ 腐蝕4小時的白金指標位置橫截面，



a



b



c

圖 5 (a) Fe-40Mo 試樣於 $900^\circ C$ 腐蝕3小時的橫截面SEM圖，(b)圖(a)之高倍率影像，(c)圖(a)之EPMA掃描曲線

Fig. 5 (a) SEM micrograph of scale formed on Fe-40 Mo exposed 3 hr at $900^\circ C$, (b) high magnification, (c) EPMA traverses of (a).

結果顯示外層硫化鐵雖然已剝離基材，但白金仍位於內、外層硫化物之間，這個結果和低流率下 (20 c.c./min) 的情形相同。

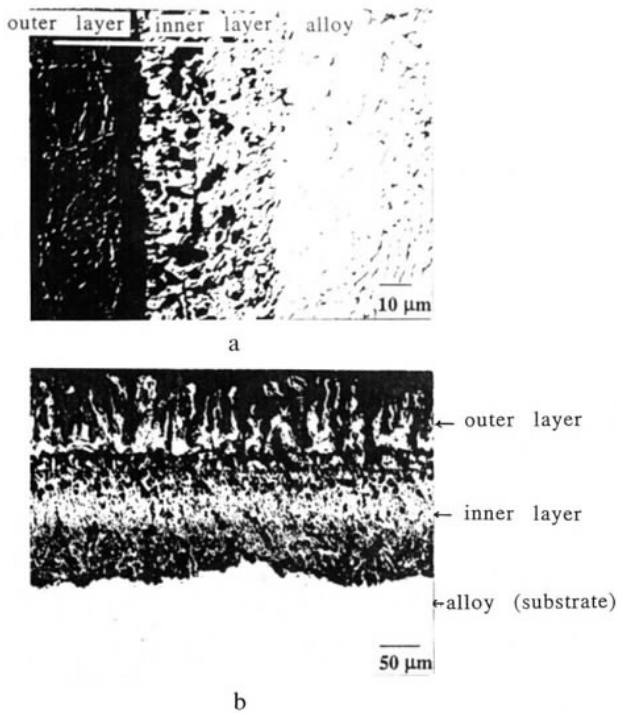


圖 6 Fe-40Mo 試樣於980°C不同氣體流率下的腐蝕橫截面圖，(a)於20 c.c./min. 下腐蝕2小時，(b)於150 c.c./min. 下腐蝕1.67小時

Fig. 6 Cross-sections of Fe-40Mo samples corroded at 980°C with different flow rates, (a) at 20 c.c./min. for 2 hr, (b) at 150 c.c./min for 1.67 hr.

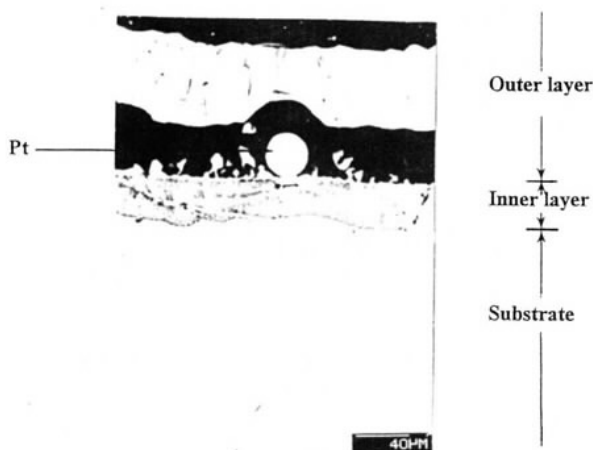


圖 7 Fe-10Mo 試樣於700°C腐蝕4小時的橫截面SEM圖，並顯示白金指標的位置

Fig. 7 SEM micrograph illustrating the position of the Pt-marker for a scale formed on Fe-10Mo at 700°C for 4 hr.

四、討論

本研究主旨在探討不同氣體流率對鐵-鉬兩元合金的動力學行為及腐蝕反應機構；綜合前面的結果可歸納出一些重要的特徵：(1)腐蝕速率確實會隨著氣體流率的增加而提高，(2)氣體流率的增加造成腐蝕層的增厚，但腐蝕物的組成並無差異，(3)整個腐蝕反應的機構亦相同。因此，接下來的討論將以這些特徵為主。

在文獻8中指出，合金的硫化速率並沒有隨著鉬含量的增加而明顯的減慢，反而呈現不規則地或增或減的情形，但在高氣體流率(150 c.c./min.)的腐蝕下，合金的抗硫化性能會隨著鉬含量的增加而明顯提高。顯然該測試使用20 c.c./min. 氣體流率過低，使得硫到達合金表面的量遠低於表面發生腐蝕反應的需求量，亦即是供給整個腐蝕反應的硫量嚴重不足，因而導致所有腐蝕反應變慢的現象，因此，合金添加量的多寡與效應便無法顯示在反應常數的結果上。有趣的是當使用150 c.c./min. 氣體流率進行測試時，上述硫供給不足的情形幾乎是不存在的，因為合金的抗硫化性會隨合金添加量的增加而提高。因此，氣體流率是直接影響硫化腐蝕的主因，應該進一步的探討它對腐蝕速率所產生的差異性。

由內層硫化層厚度比得知，鐵鉬合金的混合氣腐蝕是遵守拋物線型定律的。當任一腐蝕動力學反應符合拋物線型定律時，試片的重量增加量(weight gain)將和腐蝕時間的平方根成正比，亦即 $(\Delta W) = (K_p t)^{1/2}$ ，其中 K_p 為腐蝕反應常數；但是，試片的重量增加率(weight-gain rate)卻與腐蝕時間的平方根成反比，亦即：

$$\frac{d(\Delta W)}{dt} = \left(\frac{K_p}{t}\right)^{1/2} \quad (1)$$

同時，試片重量增加率也可以直接用反應氣體消耗率(R , c.c./min)的函數關係來表示。假設實驗用的 $H_2/H_2O/H_2S$ 混合氣體是遵守理想氣體的行

為，且H₂S完全分解並全部在反應中消耗掉，則方程式(1)可以改寫成：

$$R(\text{c.c./min.}) = 3.9 \times 10^5 \left(\frac{K_p}{t} \right)^{1/2} \quad (2)$$

其中K_p與t的單位分別是gm²/cm⁴sec及minute；由方程式(2)可知當腐蝕時間愈長，反應氣體的消耗率就愈低，反之，腐蝕初期所需的氣體消耗率較高。

從以上演算得知，對一個腐蝕反應常數為10⁻⁷ gm²/cm⁴/sec的試樣而言，滿足該試樣第一分鐘所需的最低氣體消耗率需為120 c.c./min.，而第三十九分鐘以後氣體消耗率則降為20 c.c./min.，由此可知，文獻8中使用20 c.c./min.的氣體流率是造成合金的腐蝕反應減慢，以致反應常數較低的主因。另外，由方程式(2)可算得，欲滿足試樣第一分鐘為20 c.c./min.之氣體消耗的時，合金的最大腐蝕反應常數將是2.63 × 10⁻⁹ gm²/cm⁴/sec。因此，對腐蝕速率較該值為低的純鉬金屬而言，低氣體流率並不會腐蝕動力學的結果產生影響。

由白金指標的觀察顯示，白金總是位於內、外層硫化物之間，此說明外層硫化鐵的形成主要是由鐵離子向外擴散所致，而內層硫化物的形成則主要由硫離子向內擴散所致。因為該結果與低流率下的情形相同，所以不同氣體流率並不改變合金的腐蝕反應機構。

五、結論

1. 在不同氣體流率下，合金於混合氣腐蝕的動力學反應都遵守兩段式的拋物線型定律。在高氣體流率下的腐蝕速率會較低氣體流率下快，且當腐蝕溫度高而合金含鉬量低時，兩者的差異

最為明顯。

2. 在不同氣體流率下，合金的混合氣腐蝕都只生成雙層硫化物，其中外層是硫化鐵；而內層較為複雜，較外面是含多量的FeMo₂S₄及少量的Fe_{1.25}Mo₆S_{7.7}與硫化鐵，較內部則是多量Fe_{1.25}Mo₆S_{7.7}及少量Fe₃Mo₂。
3. 合金的腐蝕反應機構在不同氣體流率下並不改變。

六、致謝

感謝David L. Douglass教授對作者在本研究之指導及邢繼常博士在討論上的寶貴建議。同時，對國科會贊助(NSC 83-0405-019-E-006)本文後續之研究與經費之支持，謹致由衷的謝忱。

參考文獻

1. F. Gesmundo and F. J. Viani, "J. Electrochem. Soc.", Vol. 128 (1981) p.470.
2. G. C. Wood and F. H. Stott, "Mat. Sci. and Tech.", Vol. 3 (1987) p.519.
3. S. Morwec and K. Przybylski, "High Temperature Materials and Processes", Vol. 6 (1984) p.1.
4. S. Morwec and K. Przybylski, "Oxidation of Metals", Vol. 23 (1985) p.107.
5. S. R. Shatynski, "Oxidation of Metals", Vol. 13, 1979, p. 105.
6. F. A. Elrefaie and W. W. Semler, "Werkt. Korros.", Vol. 38 (1987), p.493.
7. R. V. Carter and D. L. Douglass, "Oxidation of Metals", Vol. 31 (1989) p.341.
8. W. Kai, D. L. Douglass and F. Gesmundo, "Oxidation of Metals", Vol. 37, Nos. 5/6 (1992) p. 389.
9. W. Kai, D. L. Douglass and F. Gesmundo, "Oxidation of Metals", Vol. 37, Nos. 3/4 (1992) p.189.