

鉬鋁鍍層對純鐵及310耐熱鋼的 高溫硫化腐蝕影響

白清源*，吳有嘉*，開物*，呂政家*，朱瑾*

Effect of Mo-Al Coating on High-Temperature Sulfidation of Pure Iron and 310 Heat-Resistant Steel

C. Y. Bai, Y. J. Wu*, W. Kai*, C. T. Leu*, and J. P. Chu.**

摘 要

本研究主要探討純鐵及310耐熱鋼表面濺鍍鉬鋁鍍層(Mo-20at.% Al)，於硫分壓0.1大氣壓，溫度700°C ~ 900°C下的高溫硫化行爲。鉬鋁鍍層係以射頻磁控濺鍍法鍍上，鍍膜時基材溫度爲200°C，鍍膜厚度約2 μm。研究結果顯示含鍍層之純鐵及310耐熱鋼的腐蝕動力學皆遵守拋物線型定律，且硫化速率常數隨著溫度上升而增快，但其硫化速率皆比原材的硫化速率降低1 ~ 2個數量級。硫化後含鍍層之純鐵及310耐熱鋼表面皆生成雙層硫化物，其中，含鍍層之純鐵外層爲硫化鐵(FeS/Fe_{1-x}S)；內層主要是硫化鐵(FeS/Fe_{1-x}S)、硫化鉬(MoS₂)及少量的硫化鋁(Al₂S₃)、Fe_{1.25}Mo₆S_{7.7}與Al_{0.55}Mo₂S₄的混合相。含鍍層之310耐熱鋼外層爲硫化鐵(FeS/Fe_{1-x}S)、硫化鉻(Cr₂S₃/Cr₃S₄)及(Fe,Ni)₉S₈；而內層則爲複雜的硫化鐵(FeS/Fe_{1-x}S)、硫化鉻(Cr₂S₃/Cr₃S₄)、硫化鉬(MoS₂)及少量的硫化鋁(Al₂S₃)、Fe_{1.25}Mo₆S_{7.7}與Al_{0.55}Mo₂S₄的混合相。硫化鋁(Al₂S₃)及Al_{0.55}Mo₂S₄的生成，有效地降低了硫化腐蝕速率。

關鍵詞:高溫硫化，310耐熱鋼，純鐵，鉬鋁鍍層。

ABSTRACT

High-temperature sulfidation of pure iron and AISI 310 heat-resistant steel coated with a Mo-20at.% Al film was studied over the temperature range of 700 ~ 900°C at 0.1 atm. sulfur vapor. The Mo-Al coating about 2 μm in thickness was prepared by the R. F. magnetron sputter deposition at 200°C. The corrosion kinetics followed the parabolic rate law, and the sulfidation rate constants increased with increasing temperature. The sulfidation rates were reduced by 1 ~ 2 orders of magnitude for both pure iron and 310 heat-resistant steel with coating. The scales formed on pure iron with the coating layer were bilayered in all cases, consisting of an outer layer of mostly iron sulfide (FeS or Fe_{1-x}S) and an inner complex scale of FeS, Fe_{1-x}S, MoS₂, and minor Al₂S₃, Fe_{1.25}Mo₆S_{7.7}, Al_{0.55}Mo₂S₄, while the scales formed on 310 heat-resistant steel with the coating layer consisted of an outer layer of iron sulfide (FeS or Fe_{1-x}S), Cr₂S₃/Cr₃S₄ and minor (Fe,Ni)₉S₈ and an inner complex scale of FeS, Fe_{1-x}S, MoS₂, Cr₂S₃

* 國立臺灣海洋大學材料工程研究所

Institute of Materials Engineering, National Taiwan Ocean University, Keelung, Taiwan R.O.C

$/\text{Cr}_3\text{S}_4$, and minor Al_2S_3 , $\text{Fe}_{1.25}\text{Mo}_6\text{S}_{7.7}$, $\text{Al}_{0.55}\text{Mo}_2\text{S}_4$. The formation of Al_2S_3 and $\text{Al}_{0.55}\text{Mo}_2\text{S}_4$ is responsible for the reduction of the corrosion rates.

Key words : sulfidation , 310 heat-resistant steel , pure iron , Mo-Al coating.

一、前言

高溫腐蝕的問題已普遍地存在於現今的工業實例及應用環境中(例如, 燃油及燃煤的火力發電、石化工業及垃圾焚化爐等), 過去對合金的高溫氧化研究中指出, 添加足量的鋁、鉻或矽可以因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 , 進而有效地降低合金的氧化速率。但實際上, 大多數工業製程的環境氣氛中, 如火力發電、燃油及燃煤業、焦炭氣化等製程, 往往含有較高的硫分壓($\sim 10^{-5}\text{atm.}$)與較低的氧分壓($< 10^{-20}\text{atm.}$), 在這種情形下, 造成金屬結構材料腐蝕的主因不是高溫氧化而是高溫硫化^[1]。

高溫硫化腐蝕的特性在於它的腐蝕速率極快, 這一方面是因為硫化物具有高度缺陷結構而易形成非計量化合物(non-stoichiometric compound)的特性, 以致在硫化物的形成中, 金屬離子與陰(硫)離子皆能容易地相互擴散, 且持續地進行硫化反應, 而生成不具有保護作用的硫化層。另一方面, 金屬與其硫化物間存有低共晶點的特性, 例如, Fe-FeS 之共晶溫度為 985°C , $\text{Co-Co}_9\text{S}_8$ 之共晶溫度為 880°C , $\text{Ni-Ni}_3\text{S}_2$ 之共晶溫度為 645°C , 極易導致高溫硫化反應, 生成液狀腐蝕物而加速腐蝕反應並破壞材料的整體性^[2], 進而限制了材料使用的上限溫度。基於上述高缺陷結構及低共晶點的特性, 一般結構用金屬材料的高溫硫化速率視溫度的高低會比同分壓下的高溫氧化速率快上 1000 至 100000 倍^[1,2]。

純鐵在高溫氧化的環境中, 並不具備耐高溫氧化的特性; 而 310 耐熱鋼則是一種耐熱性佳

的結構用材料, 由於其添加了大量的鉻、鎳等元素, 因此比純鐵及一般鋼材能耐更高溫度的氧化腐蝕。然而, 將純鐵及 310 耐熱鋼使用於高硫壓的環境中, 均將會遭受到嚴重的硫化腐蝕。以純鐵為例, 硫化後會生成一層硫化鐵層, 而該硫化物具有高缺陷的特性(為陽離子空孔), 即形成 Fe_{1-x}S 的結構, 其中 x 值因溫度及硫壓而異。一般而言, 在 1000°C 時, x 值可達 0.24, 即陽離子空孔濃度為 24%, 此值較氧化鐵(Fe_{1-y}O)之陽離子空孔濃度($y=0.12$)高了 2 倍之多^[3]。也因此純鐵的硫化速率比氧化速率快了數個級數(依溫度高低而異)。

近來, 根據 Douglass 等人^[4,5]的研究發現, 藉由 MoS_2 、 $\text{Al}_x\text{Mo}_2\text{S}_4$ 等硫化物的生成, 將可大幅降低鐵的硫化速率。另外, Mrowec^[6-9]等人利用直流濺鍍(D. C. Sputtering)的方式, 將鉬鋁鍍層濺鍍於不同基材上(純鉬及 SiO_2 玻璃), 發現鉬鋁鍍層的抗高溫硫化性極佳, 這是因為鉬鋁合金硫化時會產生參雜效應(doping effect), 生成 MoS_2 、 $\text{Al}_x\text{Mo}_2\text{S}_4$ 及 Al_2S_3 的硫化層, 可形成一道屏障阻擋陽離子的向外擴散及硫離子的向內擴散, 進而降低腐蝕速率。有鑑於文獻的報導, 所以本研究嘗試藉由表面濺鍍鉬鋁鍍層的方法, 對純鐵及 310 耐熱鋼兩種不同的材料施以相同的處理, 希望能藉由對不同材料的比較而了解鉬鋁鍍層的抗硫化性, 並期望能更經濟地降低各種材料的高溫硫化腐蝕速率。

二、實驗步驟

本研究所用的 310 耐熱鋼原材為商用 1.9

mm 厚之冷軋退火 AISI 310 耐熱鋼片，其化學成份如表 1 所列。純鐵原材係以適量的鐵粉末 (99.99%) 由真空電弧熔煉爐(arc-melter)熔煉，並於真空退火爐中經 1000°C、24 小時退火而得。實驗用試片是將純鐵及 310 耐熱鋼原材直接切片，並由放電加工於兩端打孔做為懸掛之用，再以砂紙研磨至 #1000，並拋光至 5 μ m 鑽石膏(平均面積 4.5 cm²，重量 0.7 公克)，以便鍍膜前保持表面的平坦度一致。

試片在鍍膜前以丙酮及酒精在超音波振盪中清洗，再用熱風烘乾後置入工作室中。鍍膜方式為 PVD 法中的射頻磁控濺鍍法(R. F. magnetron sputtering)，使用高純度氬氣做為工作氣體，真空壓力為 5x10⁻⁷ torr，工作壓力為 4.8x10⁻⁴ torr，氣體流量每秒 5 毫升，電漿功率設定為 80 瓦，濺鍍時基材加熱至 200°C，且使其繞著工作室之中心軸旋轉以獲致良好的附著效果和均勻的厚度及成份，靶材為純鉬(99.99%)，靶上置放適量之鋁錠(99.99%)藉以獲得適當之鍍膜成份。鍍層厚度大約控制在 1~2 μ m。

本研究之硫化實驗皆在真空的管狀石英管爐中進行，相關設備之裝置如文獻^[13]所載，實驗的溫度控制在 700°C ~ 900°C，硫分壓為 0.1 atm。其中，硫分壓的控制乃是經由加熱純硫粉至 313°C 而得。

相關硫化腐蝕動力學數據之量取，乃是利用高靈敏度的石英彈簧量取試片因硫化增重而造成的彈簧伸長量，以其與時間的關係連續監測並記錄，再計算求得腐蝕反應常數。硫化後的試片以 X-光繞射儀(Siemens D-5000)及電子微探儀(EPMA；JXA-8800M)分析硫化物的組成成份，並配合掃描式電子顯微鏡(SEM；Hitachi S-4100 含 EDX 能譜分析)觀察硫化後腐蝕物的顯微組織。

三、結果

表 1 310 耐熱鋼化學成份表

Table 1 Compositions of AISI 310 Heat-Resistant Steel

Elements	Fe	Cr	Ni	Mn	Si	C	P	S
wt. %	51.96	25.57	20.04	1.77	0.58	0.02	0.03	0.003
at. %	51.15	27.03	18.77	1.77	1.1	0.09	0.05	0.005

3.1 腐蝕動力學

含鉬鋁鍍層之純鐵及 310 耐熱鋼與其原材的硫化腐蝕動力學結果，以拋物線式之增重作圖法(即，“單位面積之重量變化”對“時間的平方根”作圖)繪於圖 1(a) ~ (c)。如圖所示，含鉬鋁鍍層之純鐵及 310 耐熱鋼與其原材的腐蝕動力學均遵守拋物線型定律，而其硫化腐蝕的反應常數由圖 1 之斜率，經線性回歸法轉換求算而得，如表 2 所列。總括而言，硫化腐蝕反應常數隨著溫度之增加而加快，且由比較硫化腐蝕速率，可發現濺鍍鉬鋁之後的純鐵及 310 耐熱鋼皆比其原材的反應速率降低 1~2 個級數。再分別比較純鐵與 310 耐熱鋼原材，及含鍍層之純鐵與含鍍層之 310 耐熱鋼，可得知，不論是原材，或含鍍層之試片，純鐵皆比 310 耐熱鋼的反應速率快 2~3 個級數，此部份將於討論中說明。

在 $P_{S_2}=0.1$ atm 之條件下，前述各種試片的反應常數(K_p)與溫度倒數(1/T)的 Arrhenius 關係圖如圖 2 所示，硫化活化能依據圖 2 的數據轉換求算而得，併列於表 2。如表所見，含鍍層的純鐵及 310 耐熱鋼的活化能值皆比其原材為低。

3.2 腐蝕物結構與組成

經由 X-光繞射及 SEM 分析腐蝕物的結構與組成發現，含鍍層之純鐵及 310 耐熱鋼表面皆生

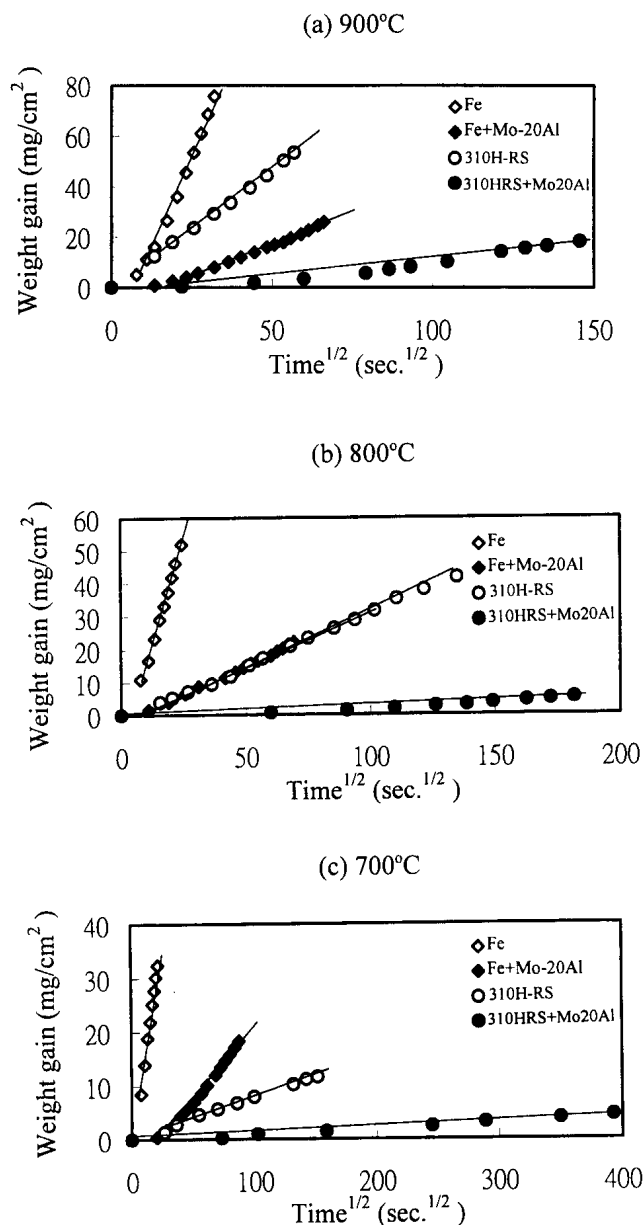


圖 1 所有試片在 $P_{S_2}=0.1$ atm. 下的重量增加變化量與時間平方根的關係圖 (a) 900 °C (b) 800 °C (c) 700 °C

Fig.1 Sulfidation kinetics of testing samples at (a) 900 °C (b) 800 °C (c) 700 °C at $P_{S_2}=0.1$ atm.

成複雜的雙層硫化物，其中，含鍍層之純鐵外層為硫化鐵($FeS/Fe_{1-x}S$)；內層主要是 $FeS/Fe_{1-x}S$ ，硫化鉬 (MoS_2) 及少量的硫化鋁 (Al_2S_3)、 $Fe_{1.25}Mo_6S_{7.7}$ 及 $Al_{0.55}Mo_2S_4$ 的混合相。含鍍層 310 耐熱鋼外層為 $FeS/Fe_{1-x}S$ 、硫化鉻 (Cr_2S_3/Cr_3S_4)

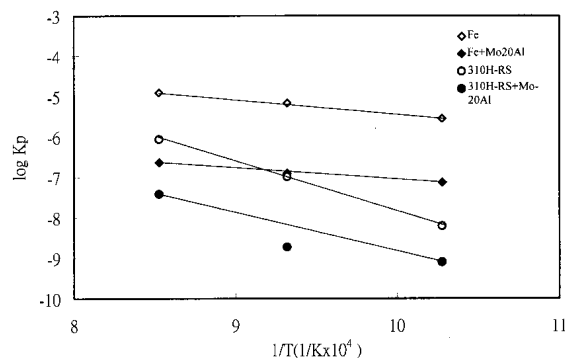


圖 2 所有試片在 $P_{S_2}=0.1$ atm. 下，硫化反應常數 (K_p) 對溫度倒數的關係圖

Fig.2 Temperature dependence of sulfidation rate constants of testing samples at $P_{S_2}=0.1$ atm.

表 2 在 $P_{S_2}=0.1$ atm. 測試材料的硫化反應常數 (單位： $g^2/cm^4/sec.$) 與反應活化能值 (Kcal/mole)
Table 2 Sulfidation Rate Constants ($g^2/cm^4/sec.$) and Apparent Activation Energies (Kcal/mole) of Testing Samples ($P_{S_2}=0.1$ atm.)

Temp.	700°C	800°C	900°C	Q (Kcal/mole)
Pure Fe	2.79×10^6	6.81×10^6	1.24×10^7	16.92
Pure Fe+Mo-20 at.%Al coatings	7.34×10^8	1.24×10^7	2.30×10^7	12.84
310 H-R.S.	6.15×10^9	1.03×10^7	8.69×10^7	56.03
310 H-R.S.+Mo-20 at.%Al coatings	7.84×10^{10}	1.87×10^9	3.84×10^8	43.10

及 $(Fe, Ni)_9S_8$ ；而內層則為複雜的 $FeS/Fe_{1-x}S$ 、 Cr_2S_3/Cr_3S_4 、 MoS_2 及少量的 Al_2S_3 、 $Fe_{1.25}Mo_6S_{7.7}$ 與 $Al_{0.55}Mo_2S_4$ 的混合相。各種腐蝕物的含量及分佈情形隨溫度及基材組成之不同而有所變化，圖 3 所示為含鉬鋁鍍層之 310 耐熱鋼於 900°C 硫化腐蝕後之鐵、鎳、鉻、鋁、鉬及硫的 X-光元素分佈分析圖。由圖顯示，Fe 及 Ni 集中於外層外側以生成 $FeS/Fe_{1-x}S$ 與 $(Fe, Ni)_9S_8$ 的混合相，Cr 富集於外層內側及內層，Mo、Al 則維持於內層以生成硫化鉬 (MoS_2)、硫化鋁 (Al_2S_3)、 $Fe_{1.25}Mo_6S_{7.7}$ 、 $Al_{0.55}Mo_2S_4$ 的混合相。

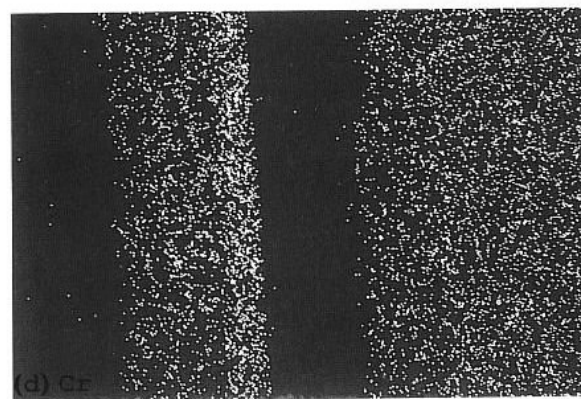
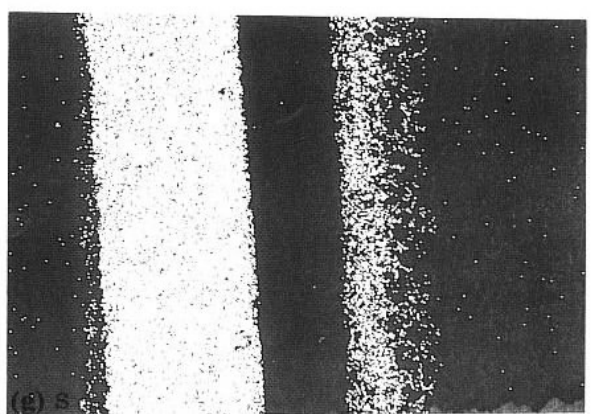
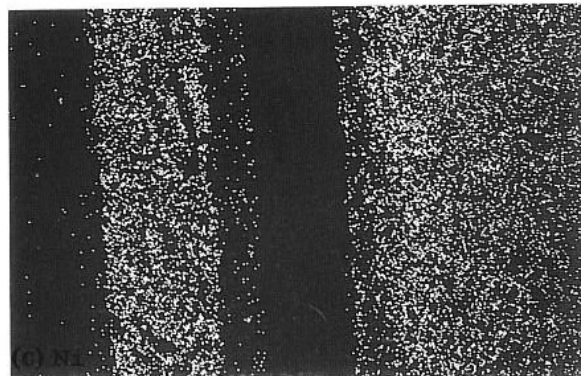
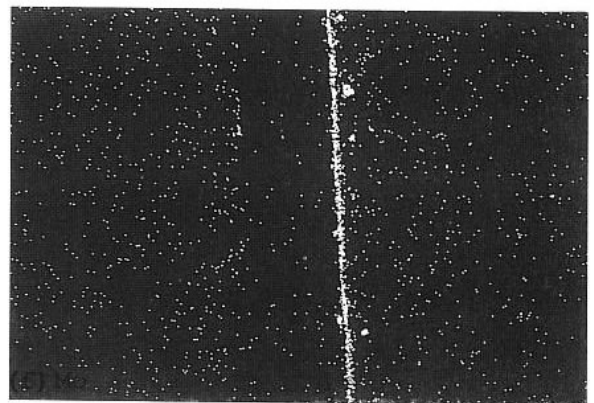
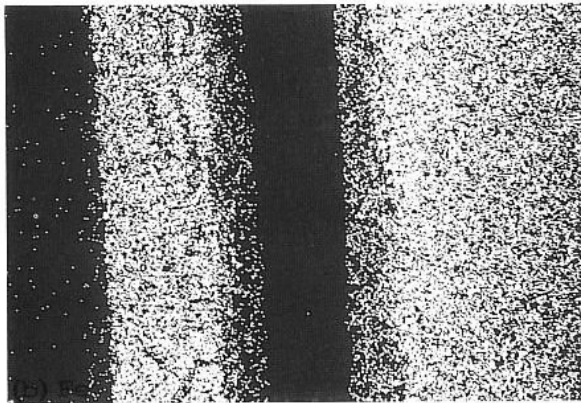
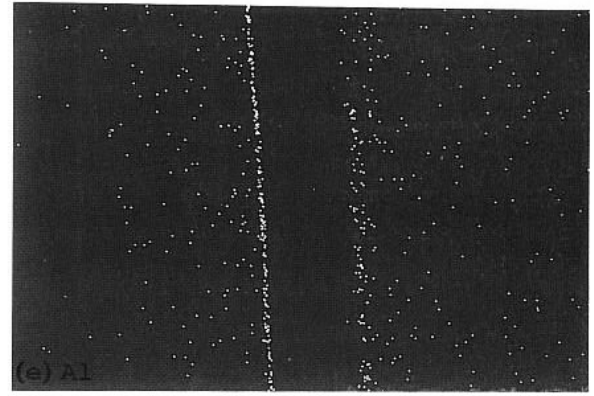
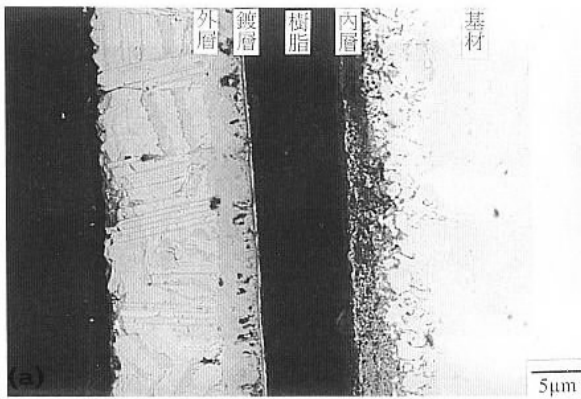


圖 3 (a)含鉬鋁鍍層的 310 耐熱鋼，在 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ， $\text{Ps}_2=0.1\text{ atm}$ 。下硫化 10.2 小時後試片的橫截面，及 EPMA 的 X-光元素分佈分析圖，(b)Fe，(c)Ni，(d)Cr，(e)Al，(f)Mo，(g)S

Fig.3 (a)EPMA cross-sectional micrograph and X-ray maps of (b)Fe，(c)Ni，(d)Cr，(e)Al，(f)Mo，(g)S of the 310 H-R.S.，coated with Mo-20at.% Al corroded at $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 10.2 hr.at $\text{Ps}_2=0.1\text{ atm}$.

圖 4 為含鉬鋁鍍層之 310 耐熱鋼試片腐蝕後表面生成 $FeS/Fe_{1-x}S$ 參雜 $(Fe,Ni)_9S_8$ 之形態。由圖可見，兩者結晶體，具有六方最密堆積結構(HCP)之特徵。硫化後試片橫截面顯微組織，如圖 5~7 所示，所有含鉬鋁鍍層之試片的硫化層都以鉬鋁鍍層為界面而分為內、外兩層，而鍍層往往連同外硫化層於冷卻時一起剝落。同時，所有試片在 700°C 至 900°C 硫化後的試片橫截面，都可發現不論內、外硫化層的形態隨著溫度及基材組織的變化而呈現很大的差異。在 900°C 所生成的外硫化層較為厚實；在 700°C 所生成的外硫化層則較薄且鬆散。其中，含鉬鋁鍍層之純鐵與含鉬鋁鍍層之 310 耐熱鋼之外硫化層形態亦不相同。含鉬鋁鍍層之純鐵其外硫化層為單相且較為鬆散，而含鉬鋁鍍層之 310 耐熱鋼的外硫化層則有兩個不同相，且較為密實。至於內硫化層的形態，在含鉬鋁鍍層的純鐵基材上，各溫度下的試片，皆生成連續的內硫化層，但是在含鉬鋁鍍層之 310 耐熱鋼基材上，內硫化層的形態則隨著溫度的變化而有所差異，在 900°C 腐蝕之後，310 耐熱鋼基材表面幾乎生成連續的內硫化層，而在 800°C 及 700°C 則僅有輕微的沿晶腐蝕，尤其在 700°C 時，鍍層的附著性良好，內硫化也因而相當輕微。此現象亦將於討論中加以論述。

3.3 短時間硫化實驗

為了瞭解含鉬鋁鍍層的純鐵及 310 耐熱鋼之初始硫化行爲，本研究在 900°C， $Ps_2=10^{-1}$ atm.(爐溫及硫壓控制條件穩定時)分別對二種試片進行一分鐘的短時間硫化腐蝕測試。結果顯示，在硫化腐蝕的初始過渡期 (initial transient stage)，由於基材中的陽離子僅微量向外擴散出來，因此，在含鉬鋁鍍層的 310 耐熱鋼上，主要生成 Al_2S_3 和 MoS_2 。同樣地，在含鉬鋁鍍層的純鐵上則主要生成 Al_2S_3 和 MoS_2 ，及少量的

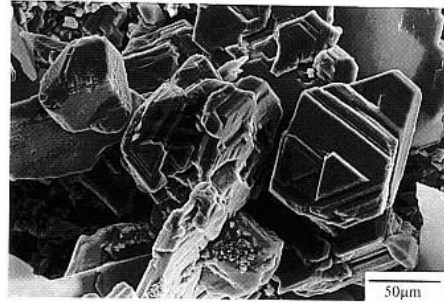


圖 4 含鉬鋁鍍層的 310 耐熱鋼，在 800 °C， $Ps_2=0.1$ atm. 下硫化 10.2 小時後，表面生成物型態

Fig.4 SEM plan view of the scale formed on 310 H-R.S. coated with Mo-20 at.%Al corroded at 800 °C for 10.2 hr. at $Ps_2=0.1$ atm .

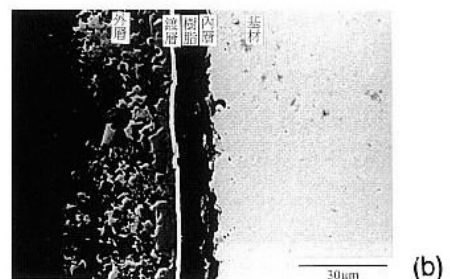
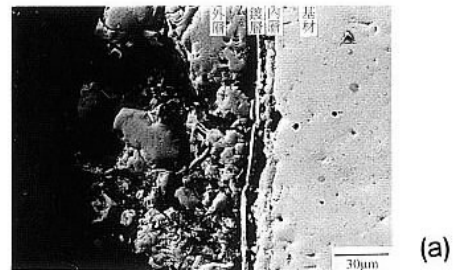


圖 5 在 700 °C， $Ps_2=0.1$ atm. 下硫化後試片的橫截面顯微組織；(a)含鉬鋁鍍層的純鐵，腐蝕 2.1 小時(b)含鉬鋁鍍層的 310 耐熱鋼，腐蝕 16.3 小時

Fig.5 BSE cross-sectional micrographs of (a)Pure iron (for 2.1 hr.) and (b)310 H-R.S. (for 16.3 hr.)coated with Mo-20 at.% Al corroded at 700 °C at $Ps_2=0.1$ atm .

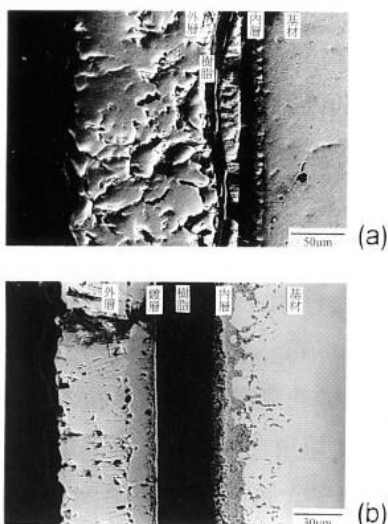


圖 6 在 800 °C , $Ps_2=0.1 \text{ atm}$ 下硫化後試片的橫截面顯微組織；(a)含鉬鋁鍍層的純鐵，腐蝕 1.3 小時(b)含鉬鋁鍍層的 310 耐熱鋼，腐蝕 25.1 小時
Fig.6 BSE cross-sectional micrographs of (a)Pure iron (for 1.3 hr.) and (b)310 H-R.S. (for 25.1 hr.)coated with Mo-20 at.% Al corroded at 800 °C at $Ps_2=0.1 \text{ atm}$.

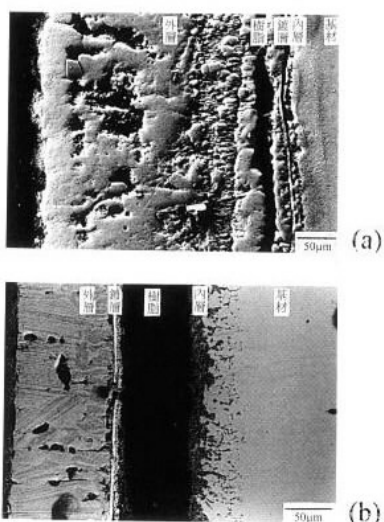


圖 7 在 900 °C , $Ps_2=0.1 \text{ atm}$ 下硫化後試片的橫截面顯微組織；(a)含鉬鋁鍍層的純鐵，腐蝕 2.1 小時(b)含鉬鋁鍍層的 310 耐熱鋼，腐蝕 6.3 小時
Fig.7 BSE cross-sectional micrographs of (a)Pure iron (for 1.2 hr.) and (b)310 H-R.S. (for 5.9 hr.)coated with Mo-20 at. % Al corroded at 900 °C at $Ps_2=0.1 \text{ atm}$.

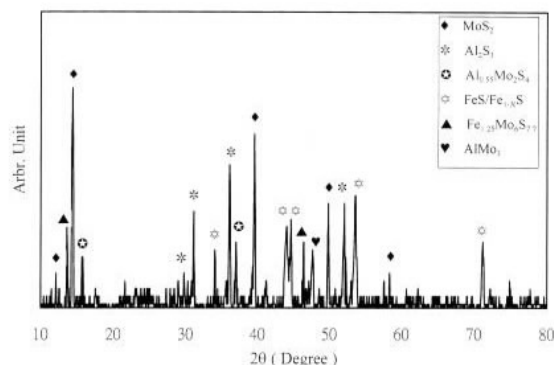


圖 8 含鉬鋁鍍層的純鐵在 900 °C , $Ps_2=0.1 \text{ atm}$ 下，初始反應硫化層的 X-光分析圖

Fig.8 XRD analyses of the scales formed at the initial tranaient stage of pure iron coated with Mo-20 at.% Al corroded at 900 °C at $Ps_2=0.1 \text{ atm}$.

$FeS / Fe_{1-x}S$ 、 $Fe_{1.25}Mo_6S_{7.7}$ 與 $Al_{0.55}Mo_2S_4$ 等相。含鉬鋁鍍層的純鐵，短時間硫化實驗的 X-光分析結果如圖 8 所示。

四、討論

本研究主要目的在探討鉬鋁鍍層對純鐵及 310 耐熱鋼的高溫硫化腐蝕影響，由上述結果中，含鍍層之純鐵及 310 耐熱鋼的腐蝕動力學皆遵守拋物線型定律，顯示固態擴散(solid-state diffusion)為整個硫化腐蝕反應的控制步驟。而溫度越高，陽離子與硫離子穿越腐蝕層的擴散傳導速率越快，故隨著溫度之上升，硫化腐蝕速率增快，腐蝕層厚度也隨之增加。

由圖 1 及表 2 的結果顯示，鉬鋁鍍層提升了純鐵及 310 耐熱鋼的抗硫化性，根據文獻^[10-12]的報導， MoS_2 為六方最密堆積(HCP)的晶格結構，在 Mo 與 S 之間以強勁的共價鍵鍵結，橫向則為層狀組織，層與層之間由微弱的凡得瓦爾鍵連結，且其立體結構中，晶格與晶格間有一八面體位置的空隙(約 0.074nm)，此值與鐵離子的大小相符，因此，鐵離子非常容易進入此空隙形成 $FeMo_2S_4$ 。而 $Fe_{1.25}Mo_6S_{7.7}$ 則因鐵離子緊密的鍵結兩個 Mo_6S_8 分子團而形成，但 Mo_6S_8 分子與分

子間的鍵結極弱(Mo_6S_8 結構與 MoS_2 相似), 所以, Mo_6S_8 分子在層與層間提供了鐵離子向外擴散的捷徑, 因此, 在比較所有的腐蝕生成物中, 顯然硫化鋁(Al_2S_3)及硫化鉬鉬($\text{Al}_{0.55}\text{Mo}_2\text{S}_4$)的生成對於阻絕陰陽離子的擴散最為有效。另外, 文獻^[13]中亦指出, 添加鉬的合金在硫化腐蝕後, 合金中鉬元素的位置並不會改變, 所以純鐵及 310 耐熱鋼鍍上鉬鋁之後, 再進行硫化腐蝕反應時, 鍍層中的鉬應該始終保持在原來的位置上, 亦即鉬鋁鍍層的存在, 能減少 Fe、Cr、Ni 等金屬離子向外擴散的捷徑(shortcuts)。所以鉬鋁鍍層的存在與 Al_2S_3 及 $\text{Al}_{0.55}\text{Mo}_2\text{S}_4$ 的生成, 均成為降低純鐵及 310 耐熱鋼硫化腐蝕速率的主要因素。

比較純鐵與 310 耐熱鋼原材, 及含鍍層之純鐵與含鍍層之 310 耐熱鋼的反應常數, 如表-2 所見, 不論是原材或含鍍層之試片, 310 耐熱鋼皆比純鐵的反應速率慢 2 ~ 3 個級數, 也就是說, 310 耐熱鋼中合金元素生成的硫化物, 能降低鐵基材料的腐蝕速率。事實上, 硫化鐵鎳($\text{Fe,Ni}_9\text{S}_8$)可視為是 Fe-硫化物及 Ni-硫化物的固溶相, 其熔點大約是 872°C 。因此, 硫化鐵鎳($\text{Fe,Ni}_9\text{S}_8$)在高溫時為液態的硫化相, 此液相的生成只會加速 Fe 和 Ni 的向外擴散, 使得腐蝕速率加快。因此, 310 耐熱鋼中的 Ni 對於反應速率的降低, 並無正面的貢獻。而根據文獻^[14]的報導, 在鐵鎳合金的高溫硫化腐蝕反應中, 鎳的含量超過 18.3 wt %可使合金在 850°C 以下的硫化反應常數降低 2 個級數以上, 而在 900°C 時, 鎳含量超過 35.6 wt %亦能使反應速率降低 2 個級數以上, 所以高鎳含量對於降低 310 耐熱鋼的硫化腐蝕速率具有正面的貢獻。

在含鉬鋁鍍層之純鐵基材上, 我們觀察發現內層的腐蝕物為連續層, 顯示硫離子向內擴散的情形較嚴重。但是, 含鉬鋁鍍層之 310 耐熱鋼基

材上, 除了在 900°C 之外, 800°C 及 700°C 腐蝕之後的 310 耐熱鋼基材, 則僅有輕微的沿晶腐蝕, 尤其在 700°C 時, 鍍層的附著性良好, 內硫化也因而相當輕微。再者, 所有純鐵基材上的鉬鋁鍍層, 在硫化腐蝕後, 破壞的程度皆比 310 耐熱鋼基材上的鍍層嚴重。由於原子或離子在固態物質中的擴散係數正比於其缺陷濃度與遷移率的乘積, 而 $\text{FeS/Fe}_{1-x}\text{S}$ 具有遠高於 $\text{Cr}_2\text{S}_3/\text{Cr}_3\text{S}_4$ 的缺陷濃度, 造成含鍍層的純鐵其陽離子向外擴散的速率高於含鍍層 310 耐熱鋼陽離子向外擴散的速率, 陽離子大量的穿過鍍層向外擴散, 將嚴重破壞鍍層的完整性。然而, 在文獻^[15]的報導中指出, $\text{Cr}_2\text{S}_3/\text{Cr}_3\text{S}_4$ 的存在並不能完全抑制 Fe 及 Ni 金屬離子向外的擴散。因為 Cr_3S_4 的八面體空位半徑為 0.076nm , 而 $\text{Fe}^{+2}(r=0.074\text{nm})$ 及 $\text{Ni}^{+2}(r=0.069\text{nm})$ 離子會很容易就進入此八面體的空位, 故 Fe^{+2} 及 Ni^{+2} 離子皆可容易的藉向外擴散的方式, 穿過內層與硫離子反應生成外層的 $\text{FeS/Fe}_{1-x}\text{S}$ 及硫化鐵鎳($\text{Fe,Ni}_9\text{S}_8$), 所以生成硫化鉬層僅能降低 2 個數量級的硫化速率, 並不能更有效的再降低。

本次研究的原始構想是希望藉由鉬鋁鍍層及其硫化物(Al_2S_3 或 $\text{Al}_{0.55}\text{Mo}_2\text{S}_4$)的生成來有效地阻擋 Fe、Cr、Ni 金屬離子及硫離子的擴散, 進而達到降低腐蝕速率的效果。如前所述, 鉬鋁鍍層確實提升了純鐵及 310 耐熱鋼的抗硫化性, 但是其效果卻不若預期的理想, 可能的原因有二:

首先, 由含鉬鋁鍍層的 310 耐熱鋼硫化腐蝕後的試片橫截面, 經圖 3 的 EPMA 之 X-光元素分佈分析的結果顯示, 鍍層中的鉬與鋁在硫化後有分離的現象。通常, 耐熱金屬的腐蝕層, 是藉由陰離子的內擴散而形成, 而一般金屬則因陽離子的外擴散以促成腐蝕層的成長^[16]。所以鍍層中的鉬與鋁若不能有效的形成化合物, 或在硫化反

應初期形成硫化鋁鉬($Al_{0.55}Mo_2S_4$)，在硫化反應後必然因鋁的擴散而造成分離的現象，而硫化時間越久，氣氛之硫壓越大或溫度越高，此種現象就越明顯，即越不利於硫化鋁鉬($Al_{0.55}Mo_2S_4$)的生成。在本研究的短時間硫化實驗結果顯示，反應初期的生成物，以硫化鋁(Al_2S_3)和硫化鉬(MoS_2)為主，硫化鋁鉬($Al_{0.55}Mo_2S_4$)僅微量存在，而如前所述地，硫化鉬(MoS_2)能提供鐵離子向外擴散的捷徑，因此，僅能期望硫化鋁(Al_2S_3)和硫化鋁鉬($Al_{0.55}Mo_2S_4$)來阻礙陰陽離子的擴散，達到降低腐蝕速率的效果。但是因為本研究中的鉬鋁鍍層薄且鍍層中鋁含量少，加上反應初期硫化鋁鉬($Al_{0.55}Mo_2S_4$)僅微量生成，故硫化鋁(Al_2S_3)和硫化鋁鉬($Al_{0.55}Mo_2S_4$)的生成量尚不足以形成連續層，以至於保護效果不如預期的理想。

其次，另一個造成鍍層不如預期理想的原因，是鍍層與硫化層間的應力問題。仔細觀察鉬鋁鍍層硫化腐蝕後的形態，在溫度越高，外硫化層生成越厚時，不論基材為純鐵或 310 耐熱鋼，其鍍層捲曲變形的程度越嚴重，顯示，隨著外硫化層厚度的增長，加諸於鍍層與外硫化層之間的成長應力越大。另外，在硫化實驗期間，並沒有突然減重(彈簧突然升高)的現象，即硫化期間，鍍層與外硫化層並沒有剝落的現象，但是實驗後，試片由爐中提起時，因溫度劇降，即發生鍍層與硫化層間的剝離現象，可知，因熱膨脹係數差造成之熱應力問題，嚴重的存在鍍層與硫化層之間。存在於鍍層與硫化層間的成長應力及熱應力，將造成硫化層與鍍層及基材間的附著性降低，使得陰陽離子的擴散更容易全面性展開，鍍層的保護性也就因此無法顯現其效用。

五、結論

1. 含鉬鋁鍍層之純鐵及 310 耐熱鋼在硫分壓 0.1

大氣壓，溫度範圍 $700^{\circ}C \sim 900^{\circ}C$ 之間的腐蝕行為遵守拋物線型定律。

2. 含鉬鋁鍍層之純鐵及 310 耐熱鋼的高溫硫化反應機構及反應控制步驟包含陽離子的外擴散及硫離子的內擴散，其腐蝕速率隨溫度降低而減慢。
3. 所有試片硫化後皆生成二層硫化層，其中，含鍍層之純鐵外層為硫化鐵($FeS/Fe_{1-x}S$)；內層主要是硫化鐵($FeS/Fe_{1-x}S$)，硫化鉬(MoS_2)及少量的硫化鋁(Al_2S_3)、 $Fe_{1.25}Mo_6S_{7.7}$ 及 $Al_{0.55}Mo_2S_4$ 的混合相。含鍍層之 310 耐熱鋼外層為硫化鐵($FeS/Fe_{1-x}S$)、硫化鉻(Cr_2S_3/Cr_3S_4)及硫化鐵鎳($(Fe,Ni)_9S_8$)；而內層則為複雜的硫化鐵($FeS/Fe_{1-x}S$)、硫化鉻(Cr_2S_3/Cr_3S_4)、硫化鉬(MoS_2)及少量的硫化鋁(Al_2S_3)、 $Fe_{1.25}Mo_6S_{7.7}$ 與 $Al_{0.55}Mo_2S_4$ 的混合相。
4. 以 PVD 法濺鍍 $2 \mu m$ 的鉬鋁鍍層，在硫分壓 0.1 大氣壓，溫度範圍 $700^{\circ}C \sim 900^{\circ}C$ 之間，能降低純鐵及 310 耐熱鋼的硫化腐蝕速率約 1 ~ 2 個級數。

誌謝

本研究承蒙國科會經費補助(NSC 86-2216-E-019-001)，以及海洋大學材料工程研究所表面改質實驗室賴譽文先生及林泰男先生協助鍍膜，特此一併誌謝。

參考文獻

1. W. Kai, D. L. Douglass, and F. Gesmundo, "Oxidation of Metals", Vol.37, Nos. 5/6, (1992) p.389.
2. S. Mrowec and K. Przybylski, "High Temperature Materials and Processes", Vol. 6 (1984) pp.1-79.
3. G. Wang, Ph. D. dissertation, UCLA (1990).
4. Mrowec and K. Przybylski, "Oxidation of Me-

- tals ”, Vol. 23 (1985) p.107.
5. R. V. Carter, D. L. Douglass and F. Gesmundo, “ Oxidation of Metals ”, Vol. 31 (1989) p.341.
 6. B. Gleeson, D. L. Douglass and F. Gesmundo, “ Oxidation of Metals ”, Vol. 31 (1989) p.209.
 7. H. Habazaki, J. Dabek, K. Hashimoto, S. Mrowec and M. Danielewski, “ Corrosion Science “, Vol. 34, No. 2 (1993) p.183-200.
 8. Z. Grzesik, H. Habazaki, K. Hashimoto and S. Mrowec, “Corrosion Science “, Vol. 36, No. 9 (1994) pp.1499-1511.
 9. S. Mrowec, “ Oxidation of Metals “, Vol. 44 (1995) p.177.
 10. B. Gleeson, D. L. Douglass, and F. Gesmundo, “ Oxidation of Metals “, Vol. 33 (1990) p.425.
 11. O. Fischer, “Applied Physics “, Vol. 16 (1978) p.1.
 12. Ge. Wang, D. L. Douglass, and F. Gesmundo, “Oxidation of Metals “, Vol. 35 (1991) p.349.
 13. 呂政家, 海洋大學材料工程研究所碩士論文 (1996)
 14. S. Mrowec, T. Walec, and T. Werber, “Oxidation of Metals “, Vol. 1 (1969) p.99.
 15. W. Kai, C. T. Leu, and P. Y. Lee, “Oxidation of Metals “, Vol. 46 (1996) p.185.
 16. S. Mrowec, “Oxidation of Metals “, Vol. 44 (1995) p.177.