

添加鈮對Fe-18Al合金在H₂/H₂S/H₂O 混合氣氛下的抗高溫腐蝕研究

李書賢* 黃榮潭* 開 物*

Effect of Nb Addition on the High Temperature
Corrosion Behavior of Fe-18Al in a H₂/H₂S/H₂O Gas
Mixture

S. H. Lee* R. T. Huang* W. Kai*

摘要

本研究探討Fe-18Al-xNb合金(其中x=0,2,及10 at.%)於H₂/H₂S/H₂O混合氣氛下,溫度範圍700-900°C之間的高溫混合氣腐蝕行為,研究結果顯示,除Fe-18Al-10Nb的腐蝕動力學遵守單一拋物線型行為外,Fe-18Al及Fe-18Al-2Nb均呈現二段式拋物線型行為(含一初始階段的潛伏期和一穩定狀態的反應),且潛伏期的時間隨溫度升高而減少,但隨著Nb含量之添加而增長。所有合金的腐蝕速率會隨著溫度的上升而加快,但隨著Nb含量之增加而降低。合金在腐蝕後生成複雜的腐蝕物,經X-光繞射分析得知Fe-18Al之腐蝕物主要為FeS, FeAl₂S₄及少量的Al₂O₃; Fe-18Al-2Nb主要生成FeS, FeNb₂S₄和少量Al₂O₃; 而Fe-18Al-10Nb主要生成Nb₃S₄, Al₂O₃和少量Nb₂O₅, FeNb₂S₄。其中,生成Al₂O₃, Nb₂O₅及Nb₃S₄是造成Fe-18Al-10Nb合金腐蝕速率降低的主要原因。

關鍵詞:高溫腐蝕, Fe-18Al-xNb合金, 鈮

ABSTRACT

The corrosion behavior of Fe-18Al-xNb alloys(where x = 0, 2, 10 at. %)was study over the temperature range of 700-900°C in a H₂/H₂S/H₂O gas mixture. The corrosion kinetics of Fe-18Al and Fe-18Al-2Nb followed the two-stage parabolic rate raw, consisting of an initial transient period and a steady-state stage, while the corrosion kinetics of Fe-18Al-10Nb exhibited the single-stage parabolic behavior. The duration of the initial period decreased with increasing temperature, but increased with increasing Nb content. The corrosion rates of all alloys increased with increasing temperature, but decreased with increasing Nb content. The corroded scales formed on Fe-18Al consisted of FeS, FeAl₂S₄, and minor amount of Al₂O₃, while the scales formed on Fe-18Al-2Nb consisted of FeS, FeNb₂S₄, and minor amount of Al₂O₃. The scales formed on Fe-18Al-10Nb consisted of Nb₃S₄, Al₂O₃, and minor

* 國立台灣海洋大學材料工程研究所

Institute of Materials Engineering, National Taiwan Ocean University, Keelung, 20224, Taiwan

amount of Nb₂O₅, FeNb₂S₄, and the formation of Al₂O₃, Nb₂O₅ and Nb₃S₄ is responsible for the reduction of the corrosion rate of the Fe-18Al-10Nb alloy.

Key words: High temperature corrosion, Fe-18Al-xNb alloys, Nb

一. 前言

近來，鐵鋁介金屬(Fe₃Al 或 FeAl)已被考慮應用在結構材料上，因為它們具有優越的抗氧化性、低廉的材料價格及較佳的比強度(strength-to-weight ratio)。藉由 Al₂O₃保護層之形成，鐵鋁合金可以使用在高溫氧化的環境下^(1,2)。然而，在某些工業環境裏，有些重要的技術製程中，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(~10⁻⁵ atm.)，在此種環境下由高溫腐蝕而造成對結構材料的破壞，並不是單純的高溫氧化而是高溫硫化或混合氣高溫腐蝕的問題。

從 1970 年起，有關 Fe-Al 合金在含硫氣氛混合氣環境之下的文獻已被陸續發表⁽³⁻⁵⁾。近年來，在 McKamey 等人⁽⁶⁾的研究指出 Al 含量 ≥ 18wt% 的 Fe-Al 合金在溫度 800 °C、硫分壓小於 10⁻⁵ 大氣壓時的硫化速率近似於 2.78x10⁻¹⁰ g²/cm⁴/sec；但當硫壓大於 1.33x10⁻³ 大氣壓，且溫度增高至 800 ~ 1000 °C 時，其硫化速率亦隨之加快。此外，該文中也提到 Fe-28at%Al (Fe-15.8wt%Al) 在 800 °C 的氧化速率是近似於 2.78x10⁻¹⁵ g²/cm⁴/sec。因此可知，Al 確實能提昇 Fe 的抗硫化性，但 Fe-Al 合金的硫化速率比氧化速率卻高出甚多。另一方面，文獻亦指出 Nb、Mo 和 W 擁有非常低之硫化速率，其值近似於 Cr 的氧化速率值（在 1000 °C 時小於 10⁻¹⁰ g²/cm⁴/sec）⁽⁷⁾。

因此，本研究希望探討添加鈮元素對 Fe-18Al 合金在 H₂/H₂S/H₂O 混合氣體腐蝕性質的影響，並瞭解整個腐蝕反應的機制。

表 1 Fe-18Al 合金之 EDS 成分分析
Table 1 Summary of semi-quantitative analyses
(EDX) of Fe-18Al alloys

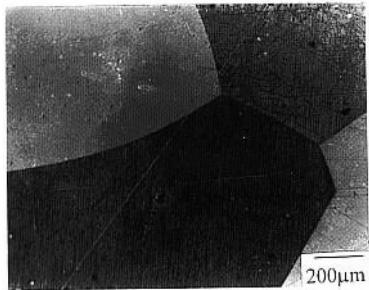
Alloy(at%)	Fe(at%)	Al(at%)	Nb(at%)
Fe-18Al	81.3	18.96	----
Fe-18Al-2Nb(overall)	80.40	18.15	1.45
dark phase	80.77	18.72	0.51
light phase	75.15	14.20	10.65
Fe-18Al-10Nb(overall)	69.97	20.99	9.03
dark phase	74.89	23.95	0.97
light phase	55.09	15.01	29.90

二. 實驗步驟

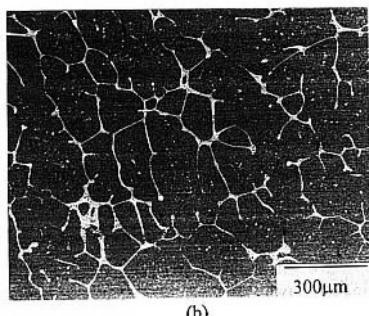
合金的原料是選用純度 99.995% 的鐵塊，99.95% 的鋁錠及 99.8% 的鈮錠為基準，並配製包含 Fe-18Al、Fe-18Al-2Nb 及 Fe-18Al-10Nb 等三種合金，而每一種合金塊是以真空電弧熔煉爐在充滿氬氣的氣氛下熔煉成 80 克左右的鑄錠。每一鑄錠至少反覆翻動熔煉六次以上，以確保形成均質合金。冶煉後再將鑄錠對半切開並取一半，施以溫度 1000 °C，時間 36 小時之真空退火。退火後的試片以慢速率切割機切成約 1mm 厚的試片，並用放電加工機打一小孔作為懸掛試片用。所有試片先磨至 1200 號砂紙再以 5μm 鑽石膏拋光。最後以丙酮及酒精在超音波震盪機中清洗。實驗用試片之重量及表面積約為 1.0g 及 5.0cm²。

合金退火後的顯微結構如圖 1，由圖中可見 Fe-18Al 是單相結構 (α-Fe 但溶有 Al)。Fe-18Al-2Nb 及 Fe-18Al-10Nb 的結構比較複雜。在 BSE (背向散射電子影像) 照片中顏色較亮的相含有較多的 Nb (為 Fe₂Nb 但含少量 Al)，而較黑的相是 Fe-Al 固溶體而含有少量的鈮。所有合金退火後的組成成分如表 1 所列。

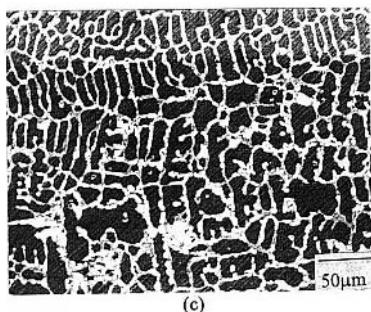
腐蝕實驗之裝置如圖 2 所示，此與文獻⁽⁸⁾



(a)



(b)



(c)

圖 1 合金退火後的顯微組織圖(a)Fe-18Al
(b)Fe-18Al-2Nb,(c)Fe-18Al-10Nb.

Fig.1 Microstructure of annealed alloys:(a)Fe-18Al,(b)Fe-18Al-2Nb,(c)Fe-18Al-10Nb.

類似。而 $H_2/H_2S/H_2O$ 混合氣的準備方式亦如文獻⁽⁹⁾中所述。每次實驗混合氣的流率維持在 360 c.c./min 的定值。而實驗溫度下，相對的硫和氧平衡分壓如表 2 所列。腐蝕實驗和動力學測量則是利用石英彈簧來讀取，此部份在文獻⁽⁹⁾中亦有詳細描述。

腐蝕後的試片以使用為 Cu- 和 Mo-K α 靶材的 X 光繞射儀 (SIEMENS D-5000) 來分析，以得知腐蝕物的組成成份；並配合光學顯微鏡

表 2 各氣體的分壓值
Table 2 Partial pressure of P_{S_2} , P_{O_2} and P_{H_2} in mixed gases.

Temperature(°C)	P_{S_2} (atm.)	P_{O_2} (atm.)	P_{H_2} (atm.)
700 °C	3.77×10^{-7}	1.79×10^{-24}	0.195
800 °C	3.03×10^{-6}	5.52×10^{-22}	0.195
900 °C	1.70×10^{-5}	6.34×10^{-20}	0.195

*混合氣的成份成 H_2S (2.0 vol%)、 H_2 (17.0 vol%) 和 Ar (81.0 vol%).

*混合氣體通過 0 °C 的水之飽和水蒸氣為 0.6025 vol%.

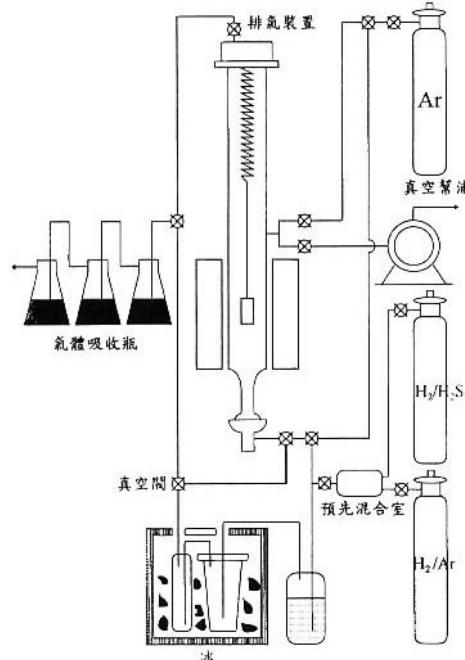


圖 2 腐蝕實驗之設備裝置圖

Fig. Schematic diagram of the experimental apparatus.

(OLYMPUS, BH2-UMA) 與掃瞄式電子顯微鏡 (SEM, Hitachi S-4100; 含 EDS 能譜分析與 BEI 背向散射電子影像) 之金相觀察腐蝕後生成物的顯微組織。至於硫化物的元素分佈情形與濃度分佈曲線則以電子微探儀 (EPMA; JEOL JXA-8800M, 含 WDS 波長分析) 進行檢測，藉以瞭解合金的硫化行為。其中 WDS 的應用主要是用來區別 Nb, La α 及 S, K α 因能譜重疊會造成分析上的困擾。此外以逐層研磨腐蝕層並用 X-

表 3 鐵-鋁合金的腐蝕反應常數($\text{g}^2\text{cm}^{-4}\text{sec}^{-1}$)及其活化能

Table 3. Parabolic rate constant and activation energy of Fe-18Al alloys.

(a) 在 H₂/H₂S/H₂O 混合氣氛下

Alloy (at%)	700 °C	800 °C	900 °C	Q(Kcal/mol)
Pure-Fe	5.95×10^{-8}	1.88×10^{-7}	3.64×10^{-7}	20.6
Fe-18Al	1.08×10^{-9}	1.96×10^{-8}	1.29×10^{-7}	48.3
Fe-18Al-2Nb	8.21×10^{-11}	1.08×10^{-9}	4.00×10^{-8}	69.4
Fe-18Al-10Nb	1.78×10^{-13}	8.93×10^{-13}	2.10×10^{-12}	28.1

(b) 在 H₂/H₂S 混合氣氛下

Alloy (at%)	P _{S₂} (atm.)	Temp.(°C)	K _p ($\text{g}^2\text{cm}^{-4}\text{sec}^{-1}$)	Ref.
Fe-18Al	10^{-5}	900	2.90×10^{-7}	(5)
Fe-18Al	10^{-4}	900	4.90×10^{-7}	(5)
Fe-18Al	10^{-3}	900	4.90×10^{-7}	(5)

ray 繞射分析得知腐蝕產物的分佈情形，隨後再與 JCPDS 的標準檔案比較以找出各腐蝕物的組成。

白金指標實驗是以點鋸機將白金線(直徑 30 μm)鋸於試片表面當作指標。將含白金的試片在相同的條件下進行腐蝕實驗並觀察白金在腐蝕物間的位置以瞭解形成腐蝕物之擴散機制。

三. 結果

3.1 腐蝕動力學

鐵鋁基合金在 700~900 °C 的溫度範圍之腐蝕動力學如圖 3 所示。一般來說，所有合金的腐蝕動力學皆遵循拋物線型定律，此說明腐蝕反應乃由固態擴散所控制。其中 Fe-18Al 及 Fe-18Al-2Nb 皆呈現二段式的拋物線型行為，即含一段潛伏期的初始反應及一穩定狀態的反應。由圖 3 亦

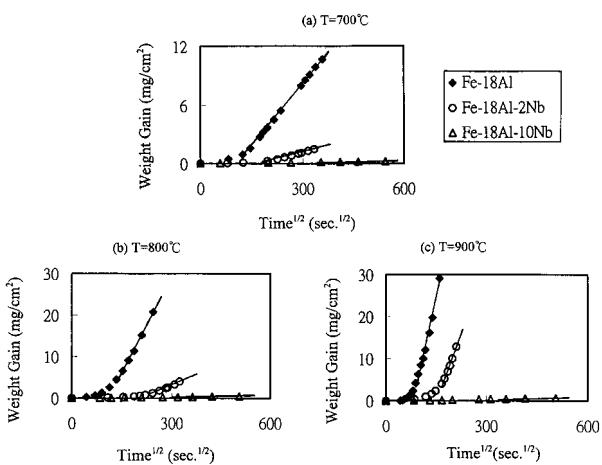


圖 3 在 H₂/H₂S/H₂O 混合氣氛下，鐵-鋁基合金的動力學曲線(a)700 °C,(b)800 °C,(c)900 °C.

Fig.3 Reaction kinetics of Fe-18Al alloys in mixed gases (a)700 °C,(b)800 °C,(c)900 °C.

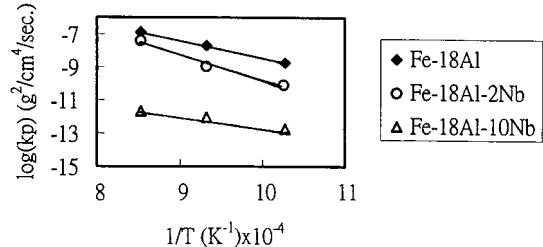
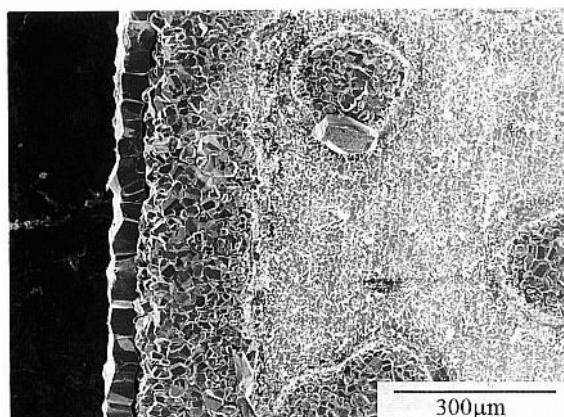


圖 4 鐵鋁基合金之速率常數值對溫度倒數的

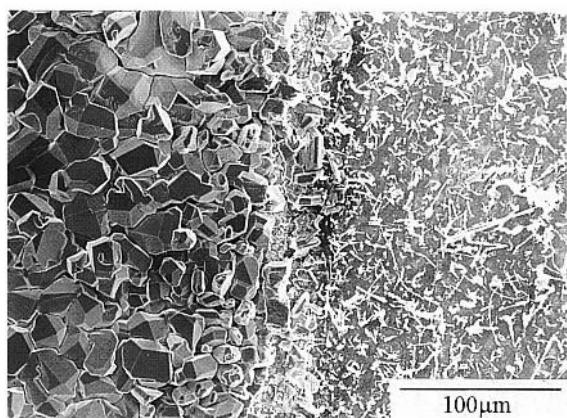
Fig.4 Arrhenius plot of parabolic rate constant for Fe-18Al alloys.

可知，潛伏期的時間會隨溫度增加而減少，但隨鈮含量之添加而延長。

鐵鋁基合金在混合氣氛中的硫化反應速率常數列於表 3(a)。圖 4 是反應速率常數值對溫度倒數的 Arrhenius 圖。其中，各合金的活化能值亦列於表 3(a)。文獻中，關於 Fe-18Al 合金在 H₂/H₂S 混合氣環境中的結果列於表 3(b)，以利比較。由表 3 中觀察到 Nb 的添加使三元合金的抗腐蝕性大幅增加。舉例說明，Fe-18Al 合金的腐蝕速率隨溫度之不同只比純鐵低了 0.45 ~ 1.5 個數量級。加入 2 at.%Nb 形成的三元合金，其腐蝕速率明顯降低。在 900 °C 降低 1 個數量級，700 °C 降低 2.9 個數量級。而 Fe-18Al-10Nb 在不同溫度更可降低約 4 ~ 5 個數量級。比較表 3(a)



(a)



(b)

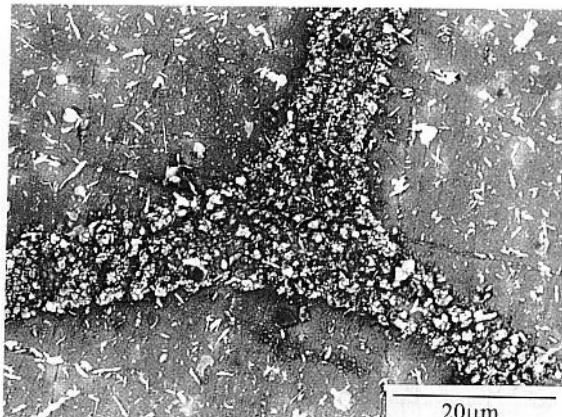
圖 5 (a)Fe-18Al 在 $H_2/H_2S/H_2O$ 混合氣氛下，於 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 腐蝕 35.7 小時後之微觀組織圖，(b)為(a)的放大圖

Fig.5 (a)Micrograph of Fe-18Al exposed for 35.7 hr at $700\text{ }^\circ\text{C}$ in mixed gases,(b)High magnification of (a).

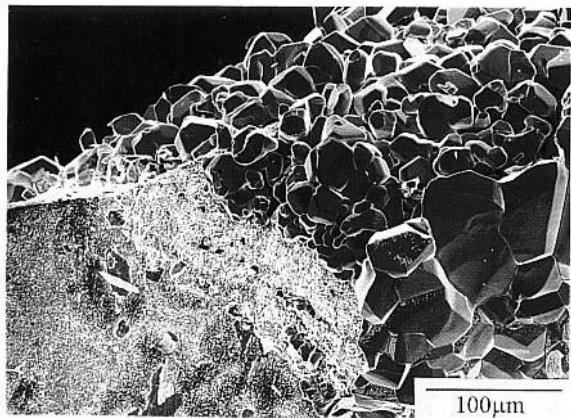
及表 3(b)得知，Fe-18Al 在 $H_2/H_2S/H_2O$ 混合氣中腐蝕速率常數類似於在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ ， H_2/H_2S 混合氣氛中的結果。此乃暗示 Fe-18Al 在兩種氣氛的反應機制及腐蝕產物可能類似。

3.2 腐蝕物微結構及相的組成

XRD 分析的結果顯示，Fe-18Al 及 Fe-18Al-2Nb 之腐蝕產物都是雙層結構。Fe-18Al 二元合金外層是 FeS，內層是 FeS， $FeAl_2S_4$ 和 Al_2O_3 的混合物。而 Fe-18Al-2Nb 則形成 FeS 外



(a)



(b)

圖 6 Fe-18Al-2Nb 在 $H_2/H_2S/H_2O$ 混合氣氛下腐蝕後之表面微觀組織圖(a)在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 腐蝕 31 小時，(b)在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 腐蝕 29.3 小時

Fig.6 Micrographs of corroded Fe-18Al-2Nb sample (a)for 31hr at $700\text{ }^\circ\text{C}$,(b)for 29.3 hr at $800\text{ }^\circ\text{C}$.

層及 $FeNb_2S_4$ 與少量 Al_2O_3 的內層混合物，在 Fe-18Al-10Nb 合金，則形成 Al_2O_3 及 Nb_3S_4 ， $FeNb_2S_4$ 及 Nb_2O_5 的混合物。

Fe-18Al 在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 腐蝕 35.7 小時後的表面微觀組織如圖 5 所示。圖中顯示腐蝕層具有二種不同的結構：圓柱狀晶粒的 FeS 及針狀的 Al_2O_3 ，且局部侵蝕會沿著特定區域發生。其中，在試片的邊緣及懸掛孔的周圍可發現 FeS 長在 Al_2O_3 上，此說明了腐蝕速率快速增加的原因。

Fe-18Al-2Nb 在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 腐蝕 31 小時的表面顯

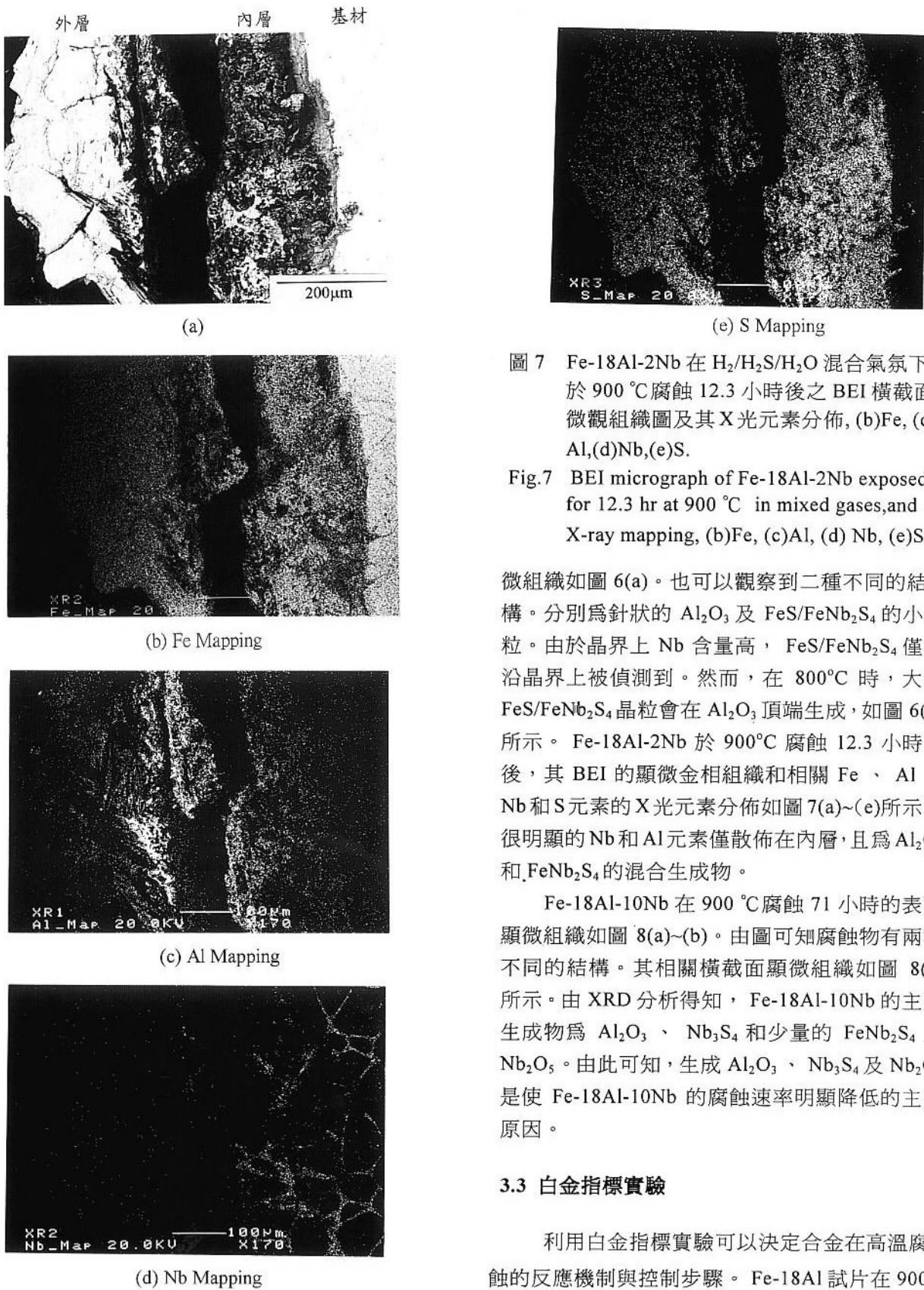


圖 7 Fe-18Al-2Nb 在 H₂/H₂S/H₂O 混合氣氛下，於 900 °C 腐蝕 12.3 小時後之 BEI 橫截面微觀組織圖及其 X 光元素分佈，(b)Fe，(c)Al，(d)Nb，(e)S。

Fig.7 BEI micrograph of Fe-18Al-2Nb exposed for 12.3 hr at 900 °C in mixed gases, and X-ray mapping, (b)Fe, (c)Al, (d) Nb, (e)S.

微組織如圖 6(a)。也可以觀察到二種不同的結構。分別為針狀的 Al₂O₃ 及 FeS/FeNb₂S₄ 的小晶粒。由於晶界上 Nb 含量高，FeS/FeNb₂S₄ 僅在沿晶界上被偵測到。然而，在 800°C 時，大的 FeS/FeNb₂S₄ 晶粒會在 Al₂O₃ 頂端生成，如圖 6(b) 所示。Fe-18Al-2Nb 於 900°C 腐蝕 12.3 小時之後，其 BEI 的顯微金相組織和相關 Fe、Al、Nb 和 S 元素的 X 光元素分佈如圖 7(a)~(e) 所示，很明顯的 Nb 和 Al 元素僅散佈在內層，且為 Al₂O₃ 和 FeNb₂S₄ 的混合生成物。

Fe-18Al-10Nb 在 900 °C 腐蝕 71 小時的表面顯微組織如圖 8(a)~(b)。由圖可知腐蝕物有兩種不同的結構。其相關橫截面顯微組織如圖 8(c) 所示。由 XRD 分析得知，Fe-18Al-10Nb 的主要生成物為 Al₂O₃、Nb₃S₄ 和少量的 FeNb₂S₄ 及 Nb₂O₅。由此可知，生成 Al₂O₃、Nb₃S₄ 及 Nb₂O₅ 是使 Fe-18Al-10Nb 的腐蝕速率明顯降低的主要原因。

3.3 白金指標實驗

利用白金指標實驗可以決定合金在高溫腐蝕的反應機制與控制步驟。Fe-18Al 試片在 900

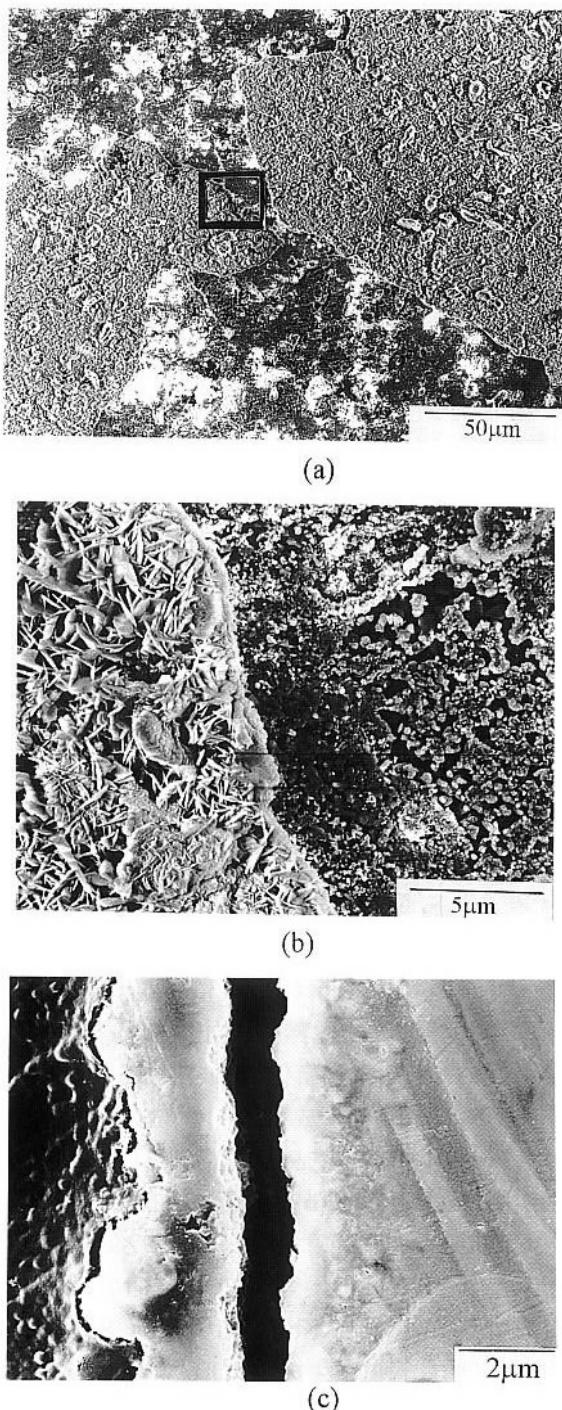


圖 8 (a)Fe-18Al-10Nb 在 H₂/HS/H₂O 混合氣氛下，於 900 °C 腐蝕 71 小時後之表面微觀組織圖，(b)為(a)之局部放，(c)大橫截面微觀組織圖

Fig.8 (a)Micrograph of Fe-18Al-10Nb exposed for 71 hr at 900 °C in mixed gases,(b)High magnification of (a),(c)Micrograph of corrosion.

°C 腐蝕 9 小時後在 BEI 下觀察的顯微組織如圖 9 所示。白金指標的位置位於內層和外層之間的內表面，此說明外腐蝕層的形成主要是由於鐵離子的外擴散所致，而同時硫離子的內擴散致使內層生成。因為 Fe-18Al-2Nb 和 Fe-18Al-10Nb 腐蝕後形成的 FeS 僅局部散佈在試片邊緣和懸吊孔處，所以白金指標的位置並無法確定整個腐蝕反應的機構。

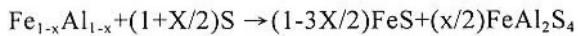
四. 討論

本研究的主要目的是探討添加 Nb 對 Fe-18Al 合金在 H₂/H₂S/H₂O 混合氣氛下的高溫腐蝕的影響。由上面的結果得知，所有合金的腐蝕動力學呈拋物線型定律。此表示固態擴散是所有反應的控制步驟。此外，對潛伏期隨溫度降低及 Nb 含量的增加而變長來說。這主要是因為合金表面的腐蝕產物在成核成長時，成核速率較快的結果。當腐蝕實驗溫度上升，鐵與氧離子穿透腐蝕層的速率越快，導致腐蝕層快速成長，並減少潛伏期的時間。此外，Nb 加入 Fe-18Al 中，使 Fe 活性降低，形成 FeS 的可能性降低，導致形成硫化物的潛伏期變長。

綜合圖 3 及表 3 的結果我們發現，腐蝕速率常數隨 Nb 含量增加及溫度的降低而減少。跟純鐵的腐蝕速率比較，Fe-18Al 的腐蝕速率常數只有稍微地減少，但 Fe-18Al-2Nb 及 Fe-18Al-10Nb 三元合金的抗腐蝕性就有較明顯的改善。其中尤以 Fe-18Al-10Nb 降低 4 ~ 5 個數量級為最。由腐蝕生成物的不同得知，在 Fe-18Al-10Nb 表面生成主要的 Al₂O₃、Nb₃S₄，及次要的 Nb₂O₅ 將是降低腐蝕速率的主因。

此外，依照圖 5 中觀察得知，針狀的 Al₂O₃ 的確在 Fe-18Al 合金表面形成。然而，此種針狀 Al₂O₃ 並不能明顯地降低腐蝕速率。這是因為在腐蝕反應形成細長針狀的 Al₂O₃ 並不能有效地阻

礙鐵離子的外擴散和硫離子的內擴散。此與文獻⁽¹⁰⁾中有關 Fe-Mo-Al 合金的高溫腐蝕也有類似情形發生。此外，Fe-18Al 在混合氣氛下腐蝕時會形成異質相的硫化內層。當 Fe-18Al 試片在混合氣氛下腐蝕，由於動力學的因素使 Al₂O₃ 在初始期就可形成。然而，腐蝕初生成 Al₂O₃ 時，會消耗一定量的鋁和氧，進而減低了鋁的活性和氧分壓，這導致環繞 Al₂O₃ 局部區域的硫分壓和鐵的活性相對地增加，結果增加 FeS 和 FeAl₂S₄ 形成的機會。同時，當硫穿透腐蝕層外層而與基材反應，形成內層的 FeS 和 FeAl₂S₄ 時，其反應速率極為快速，以致整個 Fe-18Al 的腐蝕速率無法明顯地降低。我們可藉由一個簡單的方程式來描述它們可能發生的腐蝕反應：



其中 X 則代表鐵-鋁合金中鋁的原子百分率。因此針狀 Al₂O₃ 的形成並不能使 Fe-18Al 合金的腐蝕速率有效地減低。

在 Fe-18Al 試片腐蝕後，白金指標位置位於內層與外層之間，如圖 9 所示。此很明顯的說明，外層的形成是藉由鐵離子的向外擴散所致，而內層的成長是藉由硫離子向內擴散所促成。

另一方面，Fe-Al-xNb 三元合金的抗腐蝕性比 Fe-18Al 要好。這可歸納成兩點說明。在三元合金中，第二相 Fe₂Nb 比 Fe-Al 固溶相有更好的抗腐蝕性，此如文獻[11]中所述。2 at%Nb 大約產生 10vol% 的 Fe₂Nb，因此，當 Nb 添加入 Fe-18Al 合金時，Fe₂Nb 的量隨 Nb 含量的增加而增多。因而使腐蝕速率降低。

第二個理由是形成 Al₂O₃ 及 Nb₂O₅ 的氧化物及 Nb₃S₄ 的硫化物。正如上面所述，當 Nb 含量增加時，有利 Al₂O₃、Nb₂O₅ 及 Nb₃S₄ 的大量生成，使腐蝕速率能明顯地降低。但對 Fe-18Al-10Nb 而言，也同時生成少量的 FeNb₂S₄。事實上，FeNb₂S₄ 的生成不僅無法遏止 Fe 級子的外

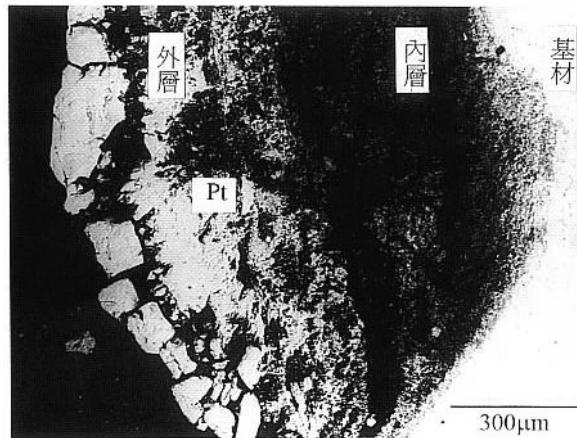


圖 9 Fe-18Al 在 900 °C 腐蝕 9 小時後之 BEI 顯微組織圖及其白金的位置

Fig9 BEI micrograph of scale formed on Fe-18 Al exposed 9 hr at 900 °C.

擴散，更因為 FeNb₂S₄ 本身是層狀組織（其結構為二層 NbS₂ 中間夾以一個 Fe），使得 Fe 級子的外擴散，可以持續不斷的進行，所以當溫度升高（900 °C 為例），FeNb₂S₄ 生成量增加，進而導致腐蝕速率加快，也因此 Fe-18Al-10Nb 的腐蝕速率雖已較純鐵降低了 4 ~ 5 個數量級，但無法再進一步的降低。

五. 結論

1. Fe-18Al 和 Fe-18Al-xNb 於溫度範圍 700 ~ 900 °C 間，在 H₂/H₂S/H₂O 混合氣氛中，其腐蝕動力學遵守拋物線型定律。
2. 腐蝕速率常數隨銨含量增加及溫度降低而減慢。
3. Fe-18Al 及 Fe-18Al-2Nb 合金腐蝕後的腐蝕物均為雙層結構，包括外層的 FeS 及內層的 FeS、FeAl₂S₄ 和 Al₂O₃（Fe-18Al 二元合金）；外層的 FeS 及內層的 FeNb₂S₄ 和 Al₂O₃（Fe-18Al-2Nb 合金）；Al₂O₃、Nb₃S₄、FeNb₂S₄ 及 Nb₂O₅ 混合物（Fe-18Al-10Nb 合金）。Nb₃S₄、Nb₂O₅ 和 Al₂O₃ 的形成阻礙了鐵離子擴散，導致三元合金腐蝕速率下降。

4. Fe-18Al 二元合金的白金指標位置位於內層與外層之間的內表面。此很明顯的說明，外層的形成是藉由鐵離子的向外擴散所致，而內層的成長是藉由硫離子向內擴散所促成。

致謝

本研究承蒙國科會計畫補助 NSC 85-2216-E-019-003, NSC 86-2216-E-019-002，特此致謝。

參考文獻

1. C. Skyes and J. Bamfylde, *J. Iron and Steel Inst.*, 130, 389 (1934).
2. F. Gesmundo and F. J. Viani, *J. Electrochem. Soc.*, 128, 470 (1981).
3. K. Nishida, *Trans. ISIJ*, 10, 421 (1970).
4. K. N. Strafford and R. Manifold, *Oxid. Met.*, 5, 53 (1972).
5. P. C. Patnaik and W. W. Smelter, *Oxid. Met.*, 23, 85 (1985).
6. C. G. McKamey, J. H. Devan, P. F. Tortorelli, and V. K. Sikka, *I. Materl. Res.*, 6, 1779 (1991).
7. K. N. Strafford and J. R. Bird, *J. Less-Common Met.*, 68, 223 (1979).
8. W. Kai and R. T. Huang, *Oxid. Met.*, 48, 59 (1997)
9. B. Gleeson, D. L. Douglass, and F. Gesmundo, *Oxid. Met.*, 32, 209 (1989).
10. W. Kai and D. L. Douglass, *Oxid. Met.*, 39, 281 (1993).