

# 鉬鋁及鋁矽鍍層對310耐熱鋼抗高溫硫化腐蝕之影響

白清源 吳有嘉 開 物 \*

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

C. Y. Bai, Y. J. Wu, and W. Kai\*

## 摘要

本研究探討表面鍍鉬鋁（含純鉬、Mo-20及-32at.% Al）、鋁矽（Al-7wt.% Si）合金鍍層及預氧化處理鋁矽鍍層之AISI 310耐熱鋼，於硫分壓 $10^{-1}$ 大氣壓，溫度700~900°C下的高溫硫化行為。鉬鋁及鋁矽鍍層分別是以射頻磁控濺鍍法及熱浸鍍法鍍上。實驗結果顯示，鉬鋁及鋁矽合金鍍層皆可降低310耐熱鋼的硫化腐蝕速率。所有含鍍層之耐熱鋼的腐蝕動力學皆遵守拋物線型定律，且腐蝕速率常數隨著溫度上升而增快。含鉬鋁鍍層耐熱鋼的表面，腐蝕後生成二層硫化層，其中，外層主要是硫化鐵( $\text{FeS}/\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ )、硫化鉻( $\text{Cr}_2\text{S}_3/\text{Cr}_3\text{S}_4$ )、及少量的硫化鐵鎳( $(\text{Fe},\text{Ni})_9\text{S}_8$ )；內層為硫化鐵、硫化鉻、硫化鋁( $\text{MoS}_2$ )，及少量的硫化鋁( $\text{Al}_2\text{S}_3$ )、硫化鐵鋁( $\text{Fe}_{1.25}\text{Mo}_6\text{S}_{7.7}$ )和硫化鋁鋁( $\text{Al}_{0.55}\text{Mo}_2\text{S}_4$ )。含鋁矽鍍層耐熱鋼的表面，腐蝕產物主要為硫化鋁( $\text{Al}_2\text{S}_3$ )，及少量的硫化鐵( $\text{FeS}/\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ )、硫化鉻( $\text{Cr}_2\text{S}_3/\text{Cr}_3\text{S}_4$ )、硫化鐵鎳( $(\text{Fe},\text{Ni})_9\text{S}_8$ )。經預氧化處理含鋁矽鍍層之不鏽鋼，腐蝕後生成不同的氧化及硫化物；其中，氧化生成物為氧化鋁( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、氧化矽( $\text{SiO}_2$ )及氧化鋁矽( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ )，硫化物則為硫化鋁及微量的硫化鐵、硫化鉻和硫化鐵鎳。

關鍵詞：310耐熱鋼，硫化腐蝕，鉬鋁鍍層，鋁矽鍍層。

## ABSTRACT

High-temperature sulfidation of AISI 310 heat-resistant steel coated with Mo-Al (containing pure Mo, Mo-20, or Mo-32at.% Al) and Al-7wt%Si (without or with preoxidation treatment) film was studied over the temperature range of 700 ~ 900°C at  $10^{-1}$  atm. sulfur vapor. The Mo-Al and Al-Si coating was prepared by the R. F. magnetron sputter deposition and hot-dipping, respectively. The corrosion kinetics followed the parabolic rate law, and the sulfidation rate constants increased with increasing temperature in all cases. The scales formed on 310 heat-resistant steel coated with Mo-Al coating layer were duplex, consisting of an outer layer of mostly iron sulfide ( $\text{FeS}/\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ),  $\text{Cr}_2\text{S}_3/\text{Cr}_3\text{S}_4$  and minor  $(\text{Fe},\text{Ni})_9\text{S}_8$  and an inner complex scale of  $\text{FeS}/\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ,  $\text{Cr}_2\text{S}_3/\text{Cr}_3\text{S}_4$ ,  $\text{MoS}_2$ , and minor amounts of  $\text{Al}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Fe}_{1.25}\text{Mo}_6\text{S}_{7.7}$ , and  $\text{Al}_{0.55}\text{Mo}_2\text{S}_4$ . The scales formed on 310 heat-resistant steel coated with Al-Si coating layer

\* 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.

were mostly consisted of aluminum sulfide ( $\text{Al}_2\text{S}_3$ ), and minor amounts of  $\text{FeS}/\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ,  $\text{Cr}_2\text{S}_3/\text{Cr}_3\text{S}_4$ , and  $(\text{Fe},\text{Ni})_9\text{S}_8$ , while the scales formed on 310 heat-resistant steel coated with Al-Si coating with preoxidation treatment consisted of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ,  $\text{Al}_2\text{S}_3$  and minor amounts of  $\text{FeS}/\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ,  $\text{Cr}_2\text{S}_3/\text{Cr}_3\text{S}_4$ , and  $(\text{Fe},\text{Ni})_9\text{S}_8$ .

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

## 一、前 言

在許多高溫工業實例中，例如石化煉油工業、燃油/燃煤的火力發電、焦炭氣化、垃圾焚化爐等工作環境，其工作溫度比一般環境高，且環境氣氛含有較高的硫分壓 ( $\sim 10^{-5}$  atm.) 及較低的氧分壓 ( $< 10^{-20}$  atm.)<sup>(1)</sup>。致使高溫硫化成為金屬結構材料腐蝕破壞的主要原因。

高溫硫化腐蝕的特性在於它的腐蝕速率極快，原因有二點，其一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)，以致於在硫化物形成時，金屬離子與陰(硫)離子皆能容易地相互擴散，且持續進行硫化反應，而生成不具保護作用的硫化層。再者，金屬與其硫化物間存有低共晶點的特性，極易導致硫化反應在高溫時因生成液狀腐蝕物而加速腐蝕反應，進而破壞材料的整體性<sup>(2)</sup>。因此，從文獻<sup>(1,2)</sup>中我們瞭解一般結構用金屬材料的高溫硫化速率會比同分壓下的高溫氧化速率視溫度高低而快上 3 至 5 倍個數量級。

近來，Mrowec<sup>(3-6)</sup> 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  $\text{SiO}_2$  石英)，發現鉬鋁鍍層硫化時會產生參雜效應，生成  $\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{MoS}_2$  及  $\text{Al}_x\text{Mo}_2\text{S}_4$  的硫化層，可形成一道屏障，阻擋陰、陽離子擴散，進而使腐蝕速率變的比純鉬還慢。另外，過去的研究<sup>(7-8)</sup>也指出，合金表面如能生成緻密的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，將可有效阻擋陽離子的向外擴散及硫離子的向內擴散，提供基材保護的作用。而且在各種表面改質方法中，熱浸鍍為一具經濟量產型之表面鍍層

處理方式，因此本研究除嘗試探討 310 耐熱鋼表面濺鍍鉬鋁鍍層及熱浸鍍鋁矽塗層之高溫硫化特性外，並對熱浸鋁矽試片施以預氧化處理，期望分別藉由生成不同的  $\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{MoS}_2$  與  $\text{Al}_x\text{Mo}_2\text{S}_4$  的混合相、或含 Si 之  $\text{Al}_2\text{S}_3$  的硫化層及鋁矽的氧化層來降低 310 耐熱鋼的高溫硫化腐蝕速率，並評估出經濟有效的改善模式。

## 二、實驗方法

實驗用的 310 耐熱鋼原材係商用 1.9 mm 厚的 310 耐熱鋼片，其化學成分如表 1 所列。試片乃是將鋼材以慢速率切割機切成薄片，並在其兩端以放電加工機打孔作為實驗時懸掛之用，打孔後之試片再以砂紙研磨至 # 800 號。(試片平均面積  $4.5 \text{ cm}^2$ ，重量控制在 0.5~0.8 公克之間)

鉬鋁鍍層鍍膜的方式採用物理氣相沉積法 (PVD) 的射頻磁控濺鍍法 (R. F. magnetron sputtering)，工作氣體為高純度氬氣 (99.99%)，濺鍍所使用的靶材為純鉬 (99.95%)，靶上置放適量之鋁錠 (99.99%) 以獲得適當之成分。鍍膜的成分分別為 pure-Mo，Mo-20 at.%Al 及 Mo-32 at.%Al，鍍層平均厚度約為  $2\mu\text{m}$ 。鋁矽鍍層則是選用鋁矽合金 A356 (7%Si - 0.3%Mg - 0.2%Fe - 0.2%Cu-bal. Al) 為鍍浸熔湯材料，熱浸溫度

表 1. 310 耐熱鋼化學成分表  
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

700°C，並且持續時間 15 秒鐘，鋁矽合金鍍層與合金化層平均厚度皆約為 15μm。熱浸鋁矽試片之預氧化處理則是在大氣中，於箱型爐內，經 900°C 持溫一小時後，爐冷至室溫而得。

本研究之硫化實驗皆在真空的石英管狀爐中進行，相關設備之裝置如先前文獻<sup>(9)</sup> 所示。實驗溫度設定在 700-900°C 之間，硫分壓為  $10^{-1}$  atm.。其中，硫分壓的控制乃是在抽真空環境中，經加熱純硫粉至 313°C 而得。相關硫化腐蝕動力學數據之量取，乃是利用高靈敏度之石英彈簧，量取試片因硫化增重而造成的彈簧長度變化量，並連續監測且記錄它與時間的關係，再經計算求得腐蝕反應速率常數。

白金指標實驗乃利用足踏式點焊機將直徑 30μm 的白金線焊在試片的表面，再進行同樣的硫化腐蝕測試，並觀察白金線在硫化後的位置，以得知總反應的控制步驟。

硫化腐蝕後的試片以 X- 光繞射儀 (Siemens D-5000) 逐層研磨分析各硫化層的組成成分；再經由光學顯微鏡與掃瞄式電子顯微鏡 (SEM；Hitachi S-4100 含 EDX 能譜分析儀) 觀察硫化後腐蝕物的顯微組織。至於硫化物的元素分佈情形則以電子微探儀 (EPMA；JEOL JXA-8800M，含 WDX 波長分析儀) 進行檢測分析，藉此瞭解合金腐蝕後各元素的分佈情形。

### 三、結果與討論

#### 3.1 腐蝕動力學

所有含鍍層的 310 耐熱鋼硫化腐蝕之動力學資料，以拋物線式之增重作圖法作圖之結果，如圖 1 所示。由作圖結果可知，所有測試材料的腐蝕動力學均遵守拋物線型定律，顯示硫化反應速率的控制步驟為固態擴散 (solid state diffusion)。各式材料的硫化腐蝕反應常數，由圖上的斜率轉換求算

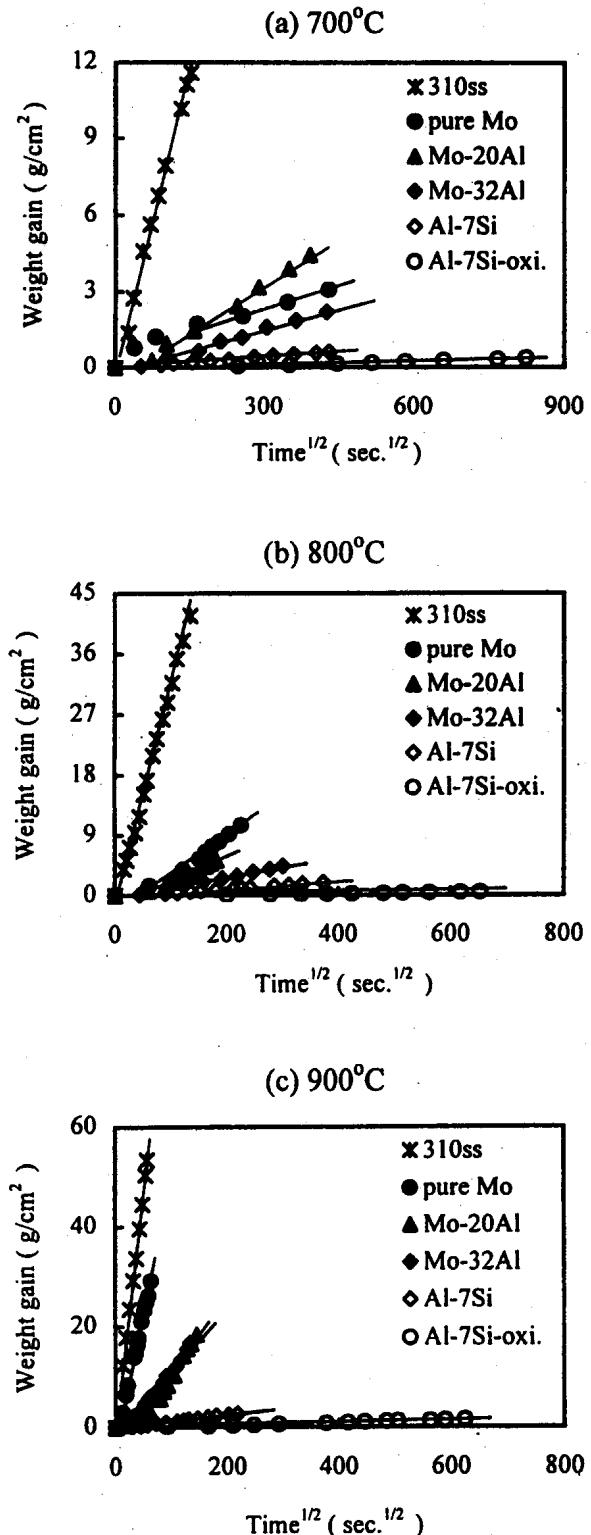


圖 1 含鍍層之 310 耐熱鋼在 (a) 700°C (b) 800°C (c) 900°C,  $Ps_2 = 10^{-1}$  atm. 下之重量增加變化量對時間的關係圖

Fig. 1 Sulfidation kinetics of 310H-R.S. with coatings at (a) 700°C, (b) 800°C, (c) 900°C at  $Ps_2 = 10^{-1}$  atm.

表 2. 測試鋼材的腐蝕反應常數值 (單位: g<sup>2</sup>/cm<sup>4</sup>/sec.)  
Table 2. Sulfidation Rate Constants (g<sup>2</sup>/cm<sup>4</sup>/sec.) of Testing Samples.

Temp. 測試材料	700°C	800°C	900°C
310 H-R.S.	6.15×10 <sup>-9</sup>	1.03×10 <sup>-7</sup>	8.69×10 <sup>-7</sup>
310 H-R.S. + pure Mo	2.99×10 <sup>-11</sup>	4.54×10 <sup>-9</sup>	2.49×10 <sup>-7</sup>
310 H-R.S. + Mo-20Al	1.59×10 <sup>-10</sup>	1.87×10 <sup>-9</sup>	3.84×10 <sup>-8</sup>
310 H-R.S. + Mo-32Al	2.86×10 <sup>-11</sup>	2.31×10 <sup>-10</sup>	2.07×10 <sup>-8</sup>
310 H-R.S. + Al - 7Si	2.31×10 <sup>-12</sup>	3.01×10 <sup>-11</sup>	1.90×10 <sup>-10</sup>
310H-R.S.+Al-7Si-preoxidation.	3.42×10 <sup>-13</sup>	9.14×10 <sup>-13</sup>	7.90×10 <sup>-12</sup>

後，如表 2 所列。整體而言，鉬鋁及鋁矽鍍層皆可降低 310 耐熱鋼的硫化腐蝕速率，而含鋁矽鍍層的 310 耐熱鋼又較含鉬鋁鍍層的 310 耐熱鋼腐蝕速率慢，其中更以經預氧化處理的鋁矽鍍層，有最佳的抗硫化效果。此乃因為合金表面經預氧化而形成  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  及  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  的保護膜所致，但所有試片的反應常數皆隨著溫度之增加而增加。

文獻<sup>(10)</sup>指出，鉬鋁鍍層硫化反應之初始階段，鍍層中的鋁若能與  $\text{MoS}_2$  產生參雜效應，生成緻密且具有低缺陷濃度的  $\text{Al}_{0.55}\text{Mo}_2\text{S}_4$ ，便能有效的降低腐蝕速率。但若鍍層中的鋁及鉬因擴散而分離，則將分別與硫反應生成  $\text{Al}_2\text{S}_3$  及  $\text{MoS}_2$ ，無法有效地降低腐蝕速率。因為  $\text{MoS}_2$  的立體結構中，其晶格與晶格間有一八面體位置 (octahedral site) 的間隙，半徑約為 0.074nm，正好與鐵離子 ( $\text{Fe}^{2+}$ ) 的半徑 0.074nm 一致<sup>(11)</sup>，因此，鐵離子非常容易進入此空隙而形成鐵鉬硫化物 ( $\text{Fe}_{1.25}\text{Mo}_6\text{S}_{7.7}$  或  $\text{FeMo}_2\text{S}_4$ )，並向外擴散，這種缺陷使  $\text{MoS}_2$  的形成對提升抗硫化性沒有實質上的助益。因此，在硫化初始階段，若  $\text{Al}_{0.55}\text{Mo}_2\text{S}_4$  生成量不足，便僅能靠硫化鋁提供局部的保護作用。而鉬鋁鍍層中鋁含量遠低於鋁矽鍍層，硫化鋁的

生成量較少，造成對降低腐蝕速率的效果，不如鋁矽鍍層的影響。

### 3.2 腐蝕物組成分析

經 X- 光繞射及配合 X- 光元素分佈分析發現，310 耐熱鋼鍍鉬鋁合金硫化後皆生成內、外二層硫化層，外層生成的腐蝕物主要是硫化鐵 ( $\text{FeS}/\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ) 及硫化鉻 ( $\text{Cr}_2\text{S}_3/\text{Cr}_3\text{S}_4$ ) 與微量  $(\text{Fe},\text{Ni})_9\text{S}_8$  的混合相；硫化層內層則為多種異質相的混合層，主要包含硫化鐵 ( $\text{FeS}/\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ )、硫化鉻 ( $\text{Cr}_2\text{S}_3/\text{Cr}_3\text{S}_4$ )，硫化鉬 ( $\text{MoS}_2$ ) 以及少量的硫化鋁 ( $\text{Al}_2\text{S}_3$ )、鐵鉬硫化物 ( $\text{Fe}_{1.25}\text{Mo}_6\text{S}_{7.7}$ ) 與鉬鉬硫化物 ( $\text{Al}_{0.55}\text{Mo}_2\text{S}_4$ )，這些相的含量和分佈受溫度及鍍層成分的影響而有程度上的差異。而在先前的研究中<sup>(12)</sup>，發現其腐蝕物形態為 Fe 及 Ni 集中於外層之外側，以生成硫化鐵 ( $\text{FeS}/\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ) 與  $(\text{Fe},\text{Ni})_9\text{S}_8$  的混合相存在，Cr 富集於外層之內側及內層，Mo、Al 則維持於內層，生成硫化鉬 ( $\text{MoS}_2$ ) 及少量硫化鋁 ( $\text{Al}_2\text{S}_3$ )、 $\text{Fe}_{1.25}\text{Mo}_6\text{S}_{7.7}$ 、 $\text{Al}_{0.55}\text{Mo}_2\text{S}_4$  的混合相。另外，鉬鋁鍍層中的鉬與鋁在硫化後有分離的現象。可知，鍍層中的鉬與鋁不能有效的形成化合物，而無法在硫化反應初期形成硫化鉬鉬 ( $\text{Al}_{0.55}\text{Mo}_2\text{S}_4$ )，所以在反應後因鋁的擴散而分離。此舉，造成鍍層中大部份的鉬及鋁分別與硫反應形成硫化鉬與硫化鋁，硫化鉬鉬 ( $\text{Al}_{0.55}\text{Mo}_2\text{S}_4$ ) 因而較不利於生成，僅在後續反應中微量生成，影響鉬鋁鍍層的抗硫化性。

圖 2 所示為含鋁矽鍍層之 310 耐熱鋼於 800°C 下，硫化腐蝕後之橫截面組織及鐵、鎳、鉻、鋁、矽與硫的 X- 光元素分佈分析圖，配合 X- 光繞射結果顯示，其腐蝕產物主要是硫化鋁及少量的硫化鐵、硫化鉻與  $(\text{Fe},\text{Ni})_9\text{S}_8$  的混合相。其中，硫化鋁主要集中於腐蝕層外側，並向內側逐漸減少，相反的，鐵、鎳、鉻、矽等元素則向腐蝕層內側

鉻鋁及鋁矽鍍層對 310 不鏽鋼抗高溫硫化腐蝕之影響

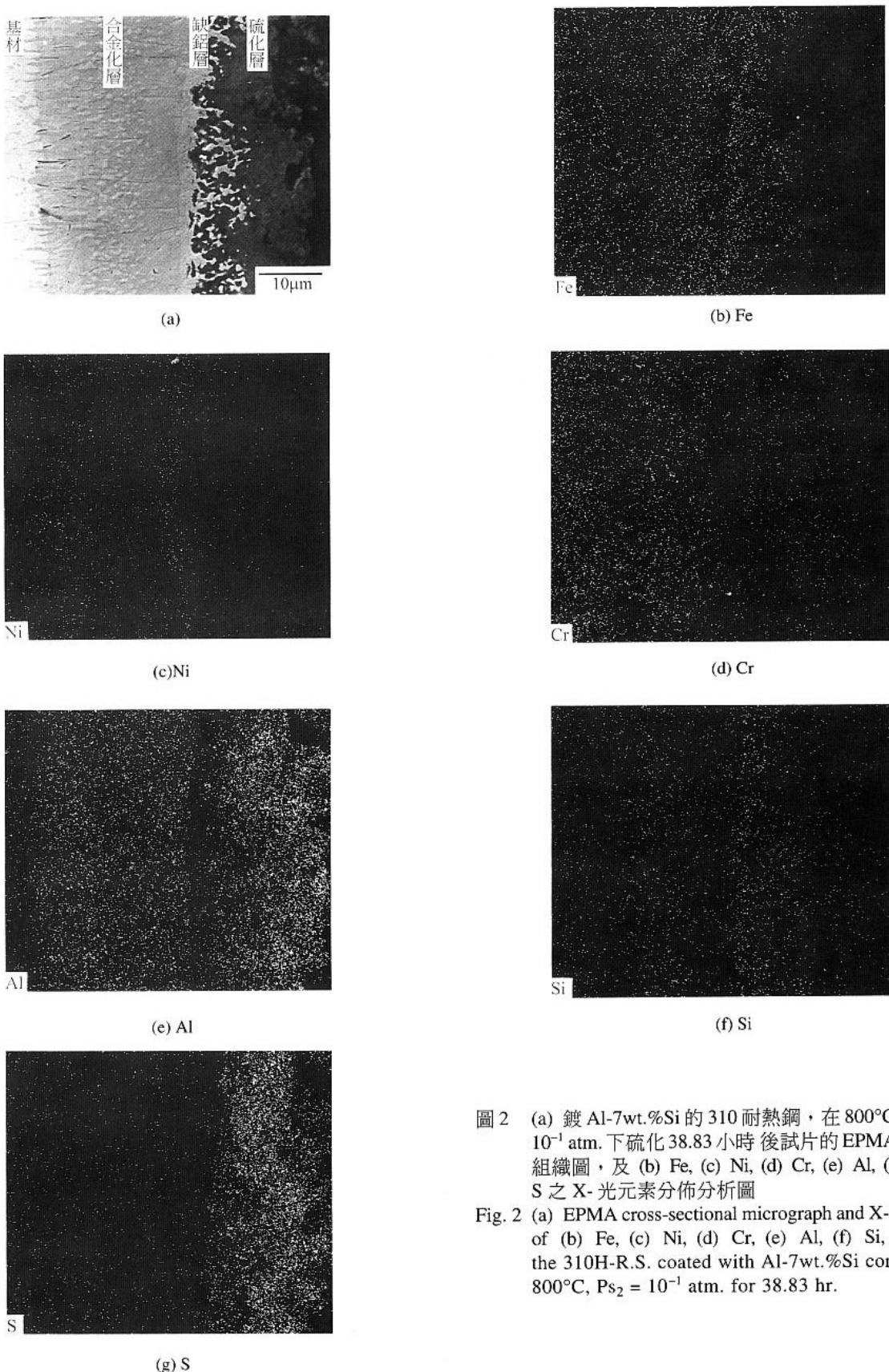


圖 2 (a) 鍍 Al-7wt.%Si 的 310 耐熱鋼，在  $800^{\circ}\text{C}$ ， $\text{PS}_2 = 10^{-1} \text{ atm}$  下硫化 38.83 小時後試片的 EPMA 橫截面組織圖，及 (b) Fe, (c) Ni, (d) Cr, (e) Al, (f) Si, (g) S 之 X-光元素分佈分析圖

Fig. 2 (a) EPMA cross-sectional micrograph and X-ray maps of (b) Fe, (c) Ni, (d) Cr, (e) Al, (f) Si, (g) S of the 310H-R.S. coated with Al-7wt.%Si corroded at  $800^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{PS}_2 = 10^{-1} \text{ atm}$ . for 38.83 hr.

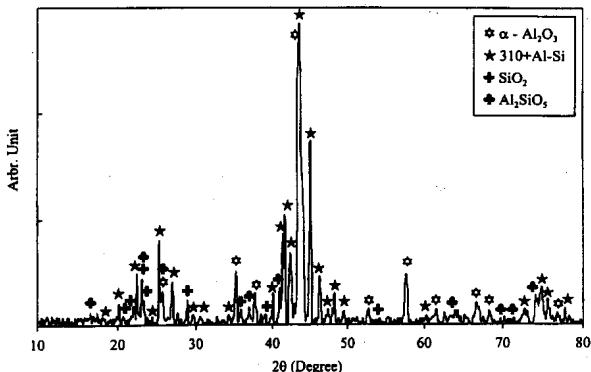
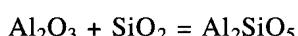


圖 3 鍍 Al-7wt.%Si 之 310 耐熱鋼在大氣中，經 900°C，一小時預氧化處理後的 XRD 分析圖

Fig. 3 XRD analyses of the scale formed on 310H-R.S. coated with Al-7wt.%Si exposed to air at 900°C for 1 hr.

漸增。顯示，硫化腐蝕的初始階段，鋁矽鍍層中的鋁先與硫反應生成硫化鋁 ( $\Delta G = -516.6\text{KJ/mol}$ )，而硫化矽之生成自由能 ( $\Delta G = -162.9\text{KJ/mol}$ )<sup>(13)</sup> 較高，因此使鋁矽鍍層中的矽在硫化反應之初扮演鈍態的角色，逕向內側擴散。在後續的反應中，鋁矽鍍層及合金化層中的鋁，除繼續向外擴散與內擴散的硫反應生成硫化鋁外，並與矽向內擴散和 310 耐熱鋼基材中的鐵、鎳、鉻等元素形成各種複雜的合金相，因此，在腐蝕層與合金化層之間出現一缺鋁層，其主要成分則為鐵、鎳、鉻、矽等元素。再者，硫化鋁雖然能降低 310 耐熱鋼的腐蝕速率，卻無法完全抑制鐵、鎳、鉻等陽離子及硫離子的相互擴散，而反應之初因為鋁具有較高活性所形成硫與鋁的選擇性腐蝕，隨著反應進行，鋁逐漸缺乏，相對地提升了鐵、鎳、鉻等元素的活性，而與硫反應生成了硫化鐵，硫化鉻及  $(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$  等相。

圖 3 為經預氧化處理鋁矽鍍層的 X-光繞射分析圖，其氧化生成物主要為  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  及少量  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ 。由圖 4， $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  相圖<sup>(14)</sup> 及反應式



$$\Delta G_{900^\circ\text{C}} = -4.29\text{KJ/mol}$$
<sup>(13)</sup>

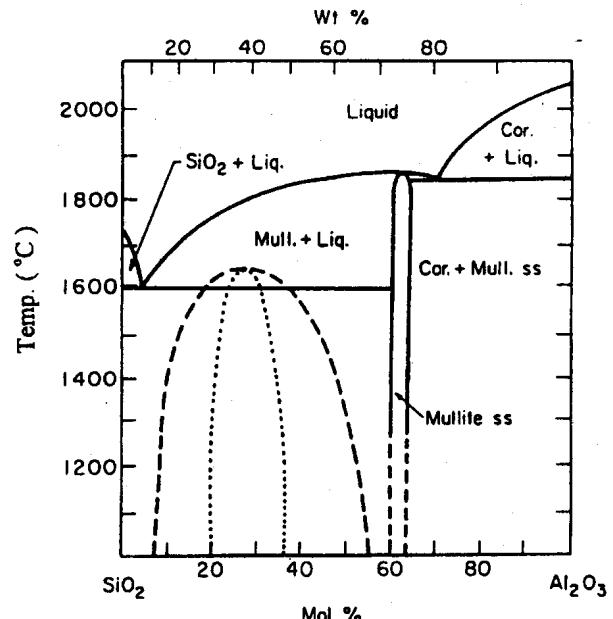


圖 4  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  相圖<sup>(14)</sup>  
Fig. 4  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  phase diagram<sup>(14)</sup>

可知，自發反應乃向右方進行，顯然鋁矽鍍層的氧化反應是先生成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (生成自由能較低)，待鋁濃度降低後，再生成介穩態的  $\text{SiO}_2$  (生成自由能較高)，最後由部份  $\text{Al}_2\text{O}_3$  與  $\text{SiO}_2$  結合產生  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ 。而主要的氧化生成物  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，在後續反應中，提供了第一道保障，有效阻擋陽離子與陰離子的擴散，因此硫化產物雖然同樣為硫化鋁及少量的硫化鐵、硫化鉻與鐵鎳硫化物，但其生成量遠低於未氧化處理試片的硫化腐蝕生成物。

### 3.3 腐蝕層顯微結構

圖 5 為 310 耐熱鋼鍍純鉬試片腐蝕後的表面形態，顯示具有六方最密堆積 (HCP) 結構特徵的層狀硫化鐵，為其最表層之生成物。圖 6 則為鍍 Al-7 wt% Si 試片硫化後表面生成硫化鋁的形態，因為硫化鋁在大氣中具有極易潮解的特性<sup>(15)</sup>，所以腐蝕物有部份受潮並剝落的現象。圖 7~8 為 310 耐熱鋼鍍 Mo-32 at.% Al，與 Al-7 wt% Si 預氧化處理試片硫化後的橫截面顯微組織，可發現含鋁矽

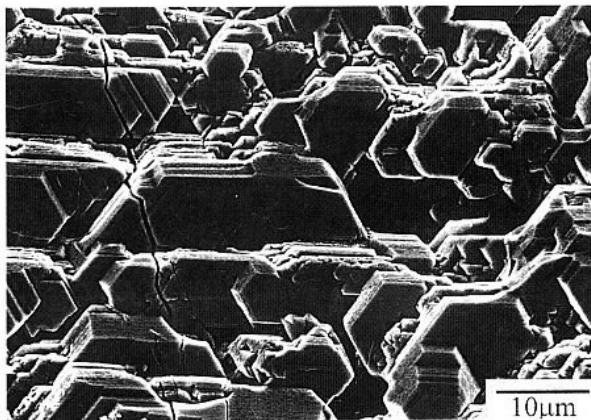


圖 5 鍍純鉬之 310 耐熱鋼，於 900°C 腐蝕 1.1 小時後的表面生成物形態圖

Fig. 5 SEM plan view of the scale formed on 310H-R.S. coated with pure Mo corroded at 900°C for 1.1hr.

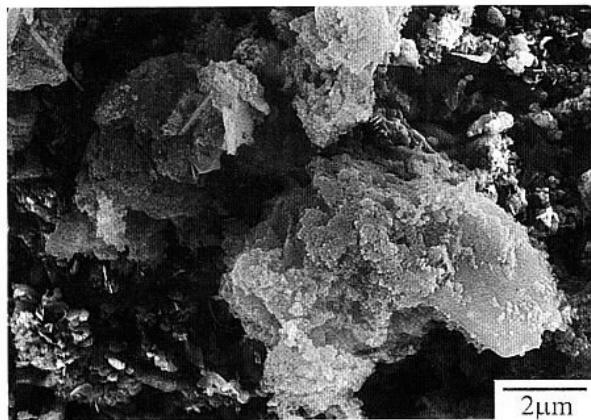


圖 6 鍍 Al-7wt.%Si 之 310 耐熱鋼，於 900°C 腐蝕 13.22 小時後的表面形態圖

Fig. 6 SEM plan view of the scale formed on 310H-R.S. coated with Al-7 wt% Si corroded at 900°C for 13.22hr.

鍍層的試片，腐蝕層與基材之附著性較好，顯示，鋁矽鍍層硫化反應及富含鋁的合金化層，在腐蝕反應時，能提供足夠的鋁與硫反應，生成連續的硫化鋁，有效地降低其腐蝕速率。而含鋁矽鍍層且經預氧化處理的試片，腐蝕層則較未經氧化處理試片的腐蝕層薄，顯示，氧化層提供的第一道屏障，有效地抑制硫化腐蝕的發生。而在硫化反應時，因為熱效應使氧化層產生微裂縫，滲入的硫於氧化層與合金化層之間沈積，並與鋁反應生成硫化鋁，但硫化鋁於氧化層之後形成第二道屏

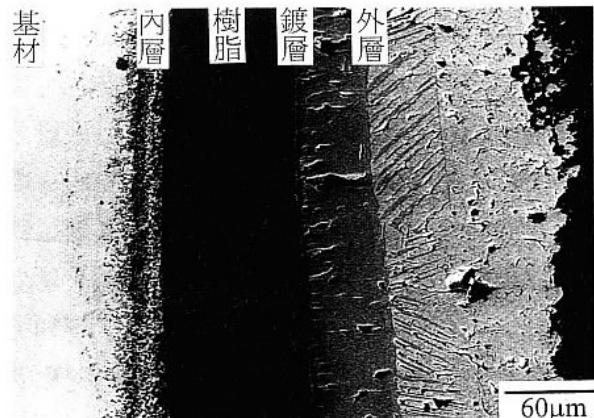


圖 7 鍍 Mo-32 at.%Al 之 310 耐熱鋼，於 900°C 腐蝕 4.9 小時的橫截面背向散射電子 (BSE) 影像圖

Fig. 7 BSE cross-sectional micrograph of 310H-R.S. coated with Mo-32at.%Al corroded at 900°C for 4.9hr.

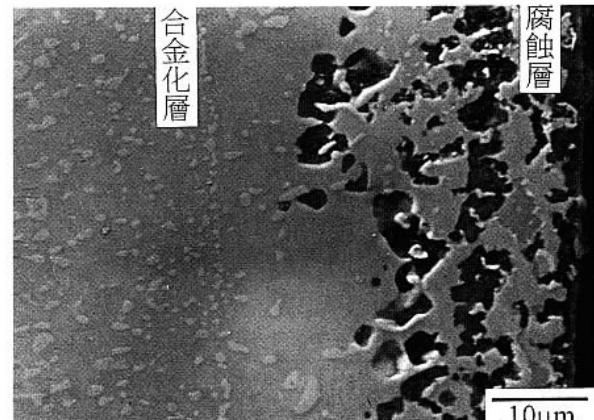


圖 8 鍍 Al-7 wt.%Si 經預氧化處理之 310 耐熱鋼，於 800°C 腐蝕 118.33 小時的橫截面背向散射電子 (BSE) 影像圖

Fig. 8 BSE cross-sectional micrograph of 310H-R.S. coated with Al-7wt.%Si with preoxidation treatment corroded at 900°C for 118.33 hr.

障，對基材產生更佳的保護效果。

然而，在觀察含鋁矽鍍層經預氧化與未氧化處理的硫化腐蝕試片，發現兩種試片的合金化層在高溫反應後，皆因鐵、鉻、鎳、鋁、矽元素的相互擴散而漸漸變寬，並形成各種複雜的合金相；亦即，合金化層中的鋁含量隨擴散時間增加而漸次減少，鐵、鉻、鎳等元素則隨時間增加而慢慢在合金化層中增加其相對含量。因此，在更長時間的硫化反應後，將因合金化層中鋁含量減少，

無法持續形成連續的硫化鋁，而影響其抗蝕效果。

含鉬鋁鍍層 310 耐熱鋼的硫化層，腐蝕後則都以鉬鋁鍍層為界面而分為內、外兩層，且鍍層往往連同外硫化層一起剝落。造成鍍層剝離的可能原因有二，其一是硫化層的成長應力：觀察鉬鋁鍍層硫化腐蝕後的試片，溫度越高，外硫化層生成越厚時，其鍍層捲曲變形的程度越嚴重，可知，隨著外硫化層厚度增長，加諸於鍍層與外硫化層間的成長應力越大。其二為硫化層與鍍層間的熱膨脹係數差導致於冷卻時的熱應力：在鍍層及初始反應的硫化層無法有效抑止硫離子向內擴散的情形下，內層嚴重腐蝕，生成大量硫化鐵、硫化鉻、硫化鐵鎳等硫化物。而硫化物與鉬鋁及 310 耐熱鋼的熱膨脹係數差，使硫化層內層與鍍層間，於溫度變動之過程中產生熱應力而促使鍍層剝落。另外，根據文獻<sup>(16)</sup> 的報導，添加鉬的合金在硫化後，合金中鉬元素的位置並不會改變，即 310 耐熱鋼鍍上鉬鋁合金，進行硫化腐蝕後，鍍層中的鉬應該始終保持在原來的位置上，然而，因為基材中鐵、鉻、鎳等離子會穿過鍍層大量向外擴散，使得基材在靠近鍍層界面間因鐵、鉻、鎳等金屬離子的缺乏而產生大量空孔，減低鍍層與基材間的附著性，在外硫化層成長至一定厚度時，鍍層將與外硫化層一同剝落。

### 3.4 白金指標實驗

白金指標實驗之目的是為了瞭解 310 耐熱鋼鍍上鉬鋁合金後的腐蝕反應機構與反應速率控制步驟，圖 9 (a), (b) 為鍍 Mo-20 at.% Al 之試片在 900°C 腐蝕 5.9 小時與在 800°C 腐蝕 10 小時後的背向散射電子影像橫截面圖。由圖可明顯看出白金指標位於內、外硫化層之間，顯示外層硫化物的生成主要是由陽（鐵、鎳、鉻等）離子向外擴散所致，而內層硫化層的形成是由陰（硫）離子向內擴散所致。

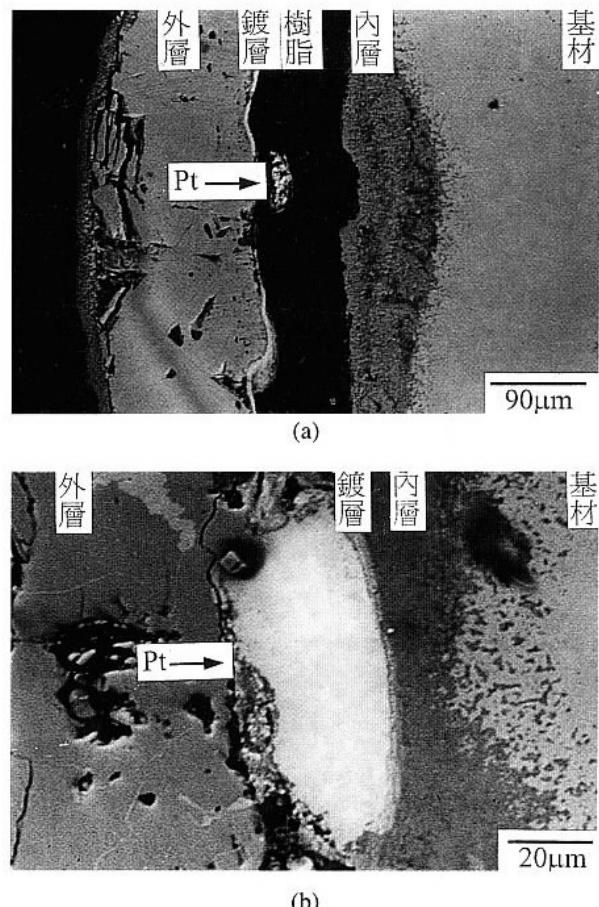


圖 9 310 耐熱鋼鍍 Mo-20 at.% Al 之試片，於 (a) 900°C 腐蝕 5.9 小時 (b) 800°C 腐蝕 10 小時的白金指標位置圖

Fig. 9 BSE micrographs illustrating the position at Pt marker on 310H-R.S. coated with Mo-20at.%Al after exposed at (a) 900°C for 5.9 hr. (b) 800°C for 10 hr.

### 3.5 短時間硫化實驗

圖 10 為熱浸鍍 Al-7 wt.% Si 的 310 耐熱鋼，經 900°C，10 分鐘短時間硫化腐蝕測試後的 X-光繞射分析圖。結果顯示，鍍上鋁矽合金的 310 耐熱鋼，硫化初始過渡期 (initial transient stage) 的腐蝕物為硫化鋁，硫化矽則因生成自由能遠高於硫化鋁，且鍍層中矽的活性遠低於鋁而並未產生。

## 四、結論

### 1. 310 耐熱鋼濺鍍鉬鋁鍍層，熱浸鋁矽鍍層與經預

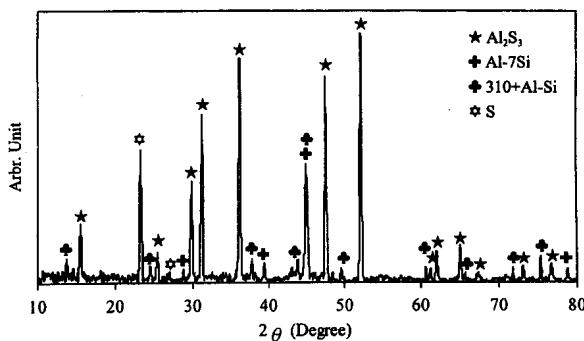


圖 10 鍍 Al-7 wt.% Si 之 310 耐熱鋼，於 900°C 初始反應硫化層的 X- 光繞射分析圖

Fig. 10 XRD analyses of the scale formed at the initial transient stage of 310 H-R. S. coated with Al-7 wt.% Si corroded at 900°C.

氧化處理試片，在硫分壓  $10^{-1}$  大氣壓，溫度範圍 700-900°C 之間的腐蝕行爲遵守拋物線型定律。腐蝕速率隨著溫度之增加而加快。

2. 含鉬鋁鍍層的試片硫化後皆生成二層硫化層，外層主要為硫化鐵 ( $\text{Fe}_x\text{S}/\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ) 及硫化鉻 ( $\text{Cr}_2\text{S}_3/\text{Cr}_3\text{S}_4$ )，並有微量的鐵鎳硫化物 ( $(\text{Fe},\text{Ni})_9\text{S}_8$ )；內層為複雜的混合相，主要包含硫化鐵 ( $\text{FeS}/\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ )、硫化鉻 ( $\text{Cr}_2\text{S}_3/\text{Cr}_3\text{S}_4$ )、硫化鉬 ( $\text{MoS}_2$ ) 以及少量的硫化鋁 ( $\text{Al}_2\text{S}_3$ )、鐵鋁硫化物 ( $\text{Fe}_{1.25}\text{Mo}_6\text{S}_{7.7}$ ) 與鋁鋁硫化物 ( $\text{Al}_{0.55}\text{Mo}_2\text{S}_4$ )。
3. 含鋁矽鍍層的試片，預氧化處理的氧化生成物為氧化鋁 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、氧化矽 ( $\text{SiO}_2$ )、及氧化鋁矽 ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ )；硫化產物則主要為硫化鋁 ( $\text{Al}_2\text{S}_3$ ) 及少量的硫化鐵 ( $\text{FeS}/\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ )、硫化鉻 ( $\text{Cr}_2\text{S}_3/\text{Cr}_3\text{S}_4$ ) 與鐵鎳硫化物 ( $(\text{Fe},\text{Ni})_9\text{S}_8$ )。
4. 白金指標位於內外硫化層之間，顯示濺鍍鉬鋁鍍層之 310 耐熱鋼，外層硫化物的形成係由陽（鐵、鎳、鉻）離子向外擴散所致，而內層硫化物的形成則是陰（硫）離子向內擴散所致。

## 誌謝

本研究承蒙國科會經費補助 (NSC 86-2216-E-019-001)，國立臺灣海洋大學材料工程研究所朱瑾老師協助 PVD 鍍膜，及國立臺灣科技大學機械系王朝正教授協助 Al-Si 熱浸鍍膜，特此誌謝。

## 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) p.1-79.
3. S. Mrowec and K. Przybylski, Oxidation of Metals, Vol. 23 (1985) p.107.
4. H. Habazaki, J. Dabek, K. Hashimoto, S. Mrowec, and M. Danielewski, Corrosion Science, Vol. 34, No. 2 (1993) p.183-200.
5. Z. Grzesik, H. Habazaki, K. Hashimoto, and S. Mrowec, Corrosion Science, Vol. 36, No. 9 (1994) p.1499-1511.
6. S. Mrowec, Oxidation of Metals, Vol. 44 (1995) p.177.
7. W. Kai, and R.T. Huang, Oxidation of Metals, Vol. 48, Nos. 1/2, (1997) p.59.
8. J.L. Smialek, Corr. Sci., 35, 1199 (1993) .
9. 呂政家，海洋大學材料工程研究所碩士論文 (1996) 。
10. 吳有嘉，海洋大學材料工程研究所碩士論文 (1997) 。
11. B. Gleeson, D.L. Douglass, and F. Gesmundo, Oxidation of Metals, Vol. 33 (1990) p. 425.
12. 白清源，吳有嘉，呂政家，開物，防蝕工程，Vol. 11 (1997) pp.15-24.
13. E.T. Turkdogan, in: Physical Chemistry of High Temperature Technology, (1980) .
14. E.M. Levin, H.F. McMurdie, and M.K. Reser, Phase Diagram for Ceramists, Vol. III (The American Ceramic Society 1975) .
15. S. Mrowec, Oxidation of Metals, Vol. 44 (1995) p.201.
16. G. Wang, D. L. Douglass, and F. Gesmundo, Oxidation of Metals, Vol. 35 (1991) p.349.