

氯化鈉熱腐蝕之回顧

王朝正、王裕賢、張永忠

The NaCl-induced Hot Corrosion - A review

Chaur-Jeng Wang, Yuh-Shyan Wang and Yeong-Chung Chang

摘 要

合金於氯化鈉之熱腐蝕行為，起因於氯氧化產生的氯，而後以氯化及再氧化之循環反應侵蝕合金。本文針對常見金屬氯化物、氧化物之熱力學性質作分析，探討氯化鈉熱腐蝕之各項反應式。此外，藉由 Cr_2O_3 形成合金、 Al_2O_3 形成合金之分類方式，針對不同的氯化鈉熱腐蝕試驗方式及其反應機制與其腐蝕形態、合金元素之作用等主題，進行文獻之回顧。

關鍵詞：氯化鈉熱腐蝕、高溫腐蝕、氯氧化。

ABSTRACT

The NaCl-induced hot corrosion of alloys was initially caused by the Cl_2 that resulted from the oxychloridation, and then attacked by the cyclic chloridation/reoxidation reactions. This paper introduced the chemical reaction on the hot corrosion through the thermodynamics properties of metal oxides and chlorides. This paper also reviewed the reaction mechanisms, corrosion morphologies, and the alloying-addition effects on the hot corrosion behavior of Cr_2O_3 and Al_2O_3 forming alloys.

Keyword: NaCl-induced hot corrosion, high temperature corrosion, oxychloridation.

一、前言

金屬在高溫中受到鹵化物之侵蝕，可區分為單純氣體 / 金屬反應，如 Ar-Cl_2 、 $\text{Ar-O}_2\text{-Cl}_2$ 或 HCl 、 $\text{O}_2\text{-HCl}$ 等，以及鹵化物蒸汽或沉積物引起的熱腐蝕等多種型式。對於前者，由 Cl_2 及 HCl 氣體導致之高溫腐蝕，Chang 和 Wei⁽¹⁾ 已曾為文予以回顧報導。一般而言，由於金屬鹵化物低熔點、高揮發之特性，導致保護性氧化皮膜之破壞或甚至無法生成，使得在此氯氣氛高溫應用之金屬受到嚴

重的腐蝕。

由於鹵化物引起的熱腐蝕，材料的腐蝕特性受到鹵化物的種類、是否形成低熔點共晶物、反應溫度（鹵化物之固、液、汽相狀態）、沉積量、氣氛中的氧分壓、合金元素組合等因素而有很大的差異。因此相對而言，較諸 Cl_2 、 HCl 之高溫氯化反應複雜許多。含鹵化物氣氛的高溫環境，常見於石化工業、焚化爐、船舶輪機及濱海設備等場合⁽²⁻⁷⁾。其中，民生垃圾焚化爐、事業廢棄物焚化爐之興建，乃目前國內一項積極進行中的環保產

國立台灣科技大學機械工程技術系

Department of Mechanical Engineering, National Taiwan University of Science and Technology, Taipei, Taiwan, R.O.C.

業。就鹵化物而言，NaCl 廣泛地存在於海水及各項民生食品與廚餘，最為常見。因此，本文主要針對 NaCl 誘發之熱腐蝕進行文獻回顧，藉此得以確實掌握各式焚化爐與設備之營運及保固。由於 NaCl 之熱腐蝕過程，經常同時包含氧化增重與腐蝕產物之揮發減重兩種反應，因此動力學 (kinetics) 特性，在本文並不予討論，而選擇金屬氯化物熱力學特性、氯氧化 (oxychloridation) 反應、不同試驗條件下 Cr_2O_3 與 Al_2O_3 形成合金之反應機制、合金熱腐蝕特性、合金元素之作用等主題作討論。至於燃油環境中 Na_2SO_4 -NaCl 混合熔鹽之熱腐蝕，一般均著重於硫化行為之探討^(1,8-14)，因此被排除於本文之討論範圍。此外，許多氯化物的熔點位於 $400\sim 1000^\circ\text{C}$ 之範圍，各反應式之自由能變化，並不宜在文中進行多種溫度之大量計算。為此，本文特將各式常見金屬氧化物、氯化物的標準形成自由能 (standard free energy of formation) 之 ΔH 及 ΔS 整理於附錄，方便讀者針對有興趣的溫度，進行反應自由能之計算與反應方向之判斷。

二、熱力學性質

高溫中的金屬，當與負電性 (electronegativity) 之非金屬元素接觸後，便有結合成離子化合物之傾向降低其能量狀態，因而發生高溫腐蝕。就熱力學而言，高溫腐蝕之最終 (最穩定) 生成物，為系統中形成自由能最低者。若此最穩定的高溫腐蝕生成物，若為固態且完整緻密，則後續之反應便須經由緩慢的固體擴散才能完成質量的傳遞。金屬陽離子或腐蝕源之陰離子，在高溫腐蝕生成物之擴散速率愈慢，則該金屬將表現愈優良的抗蝕特性。一般而言，氧是最常遭遇的腐蝕源，而氧化物又具熱力學上的安定性。因此，當高溫腐蝕無法避免時，以生成安定且緻密的氧化皮膜保護合金，是合金設計上常用的手段。但若高溫腐

蝕生成物為汽態產物，則由於揮發流散，無法成為對後續反應的障礙，因此反應呈現線性率之快速界面反應。更嚴重的是，當高溫腐蝕生成物或腐蝕源為液態時，由於潤溼 (wetting) 效應，若此熔融物之附著量足以完全覆蓋材料表面，則將隔絕材料與氣氛之接觸，降低材料表面的氧分壓，使保護性的氧化皮膜無法生成，而發生熱腐蝕。另一方面，材料表面之液相附著物，於材料表面側與氣氛側之成分差異極大，為維持其平衡濃度，也將造成金屬或初始氧化皮膜的溶解破壞。此外，材料表面區域之缺陷處，也會由於毛細管作用而將熔鹽吸入基材，消耗金屬元素，導致嚴重的內部侵蝕 (internal attack)。

圖 1 為常用金屬之氧化物及氯化物，於 1 莫耳氧、氯之形成自由能與溫度之關係圖。如圖所見，氧化物之形成自由能均低於氯化物，即在氧、氯混合氣氛中，將以形成氧化物為其最終狀態。然而，氧化物能否緻密形成於合金表面，達成保護合金之效果，仍須決定於氧化物之形成路徑。表 1 及表 2 各為金屬氯化物之熔沸點以及平衡蒸汽壓。一般而言，當平衡蒸汽壓達 10^{-4}atm 時，即代表揮發行為相當顯著⁽¹⁾。如表所見，氯化物不僅熔沸點普遍偏低， 10^{-4}atm 之溫度更是均低於 750°C 。因此，合金若初始被氯化物所覆蓋或氣氛中含有氯，一旦金屬氯化物較早先於氧化物生成，則由於氯化物的揮發以及後續的再氧化，將使得氧化層成為由氧化物顆粒堆積而成的多孔質形態。緻密保護性的氧化皮膜因此無法達成，導致加速氧化。

三、氯化鈉熱腐蝕反應機制

含氯氣氛引起的高溫腐蝕，由於產生之氯化物，如表 1、2 所見，不僅高溫與低溫間有著不同汽、液、固相狀態，另外如表 3 所見，金屬氯化物也極容易在空氣中發生潮解。在冷卻至常溫及試

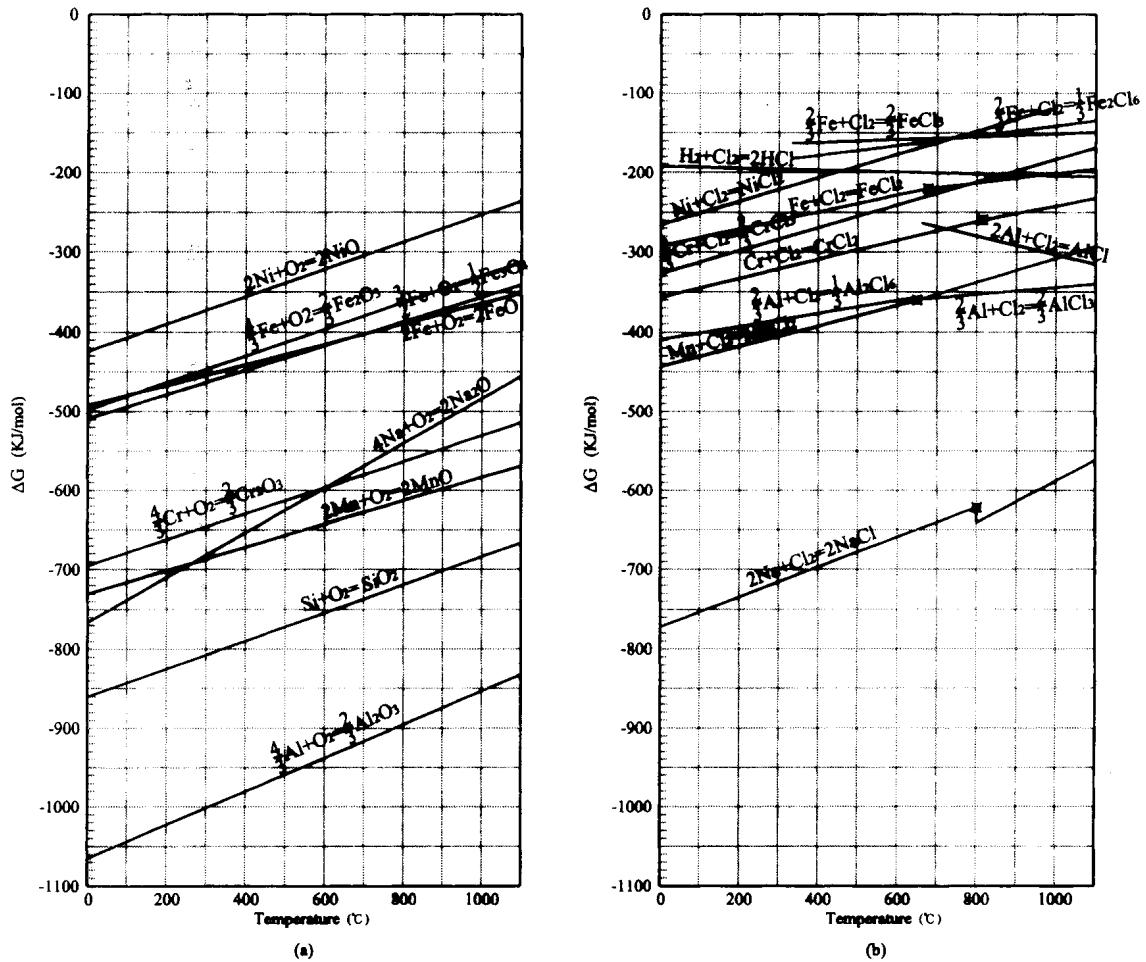


圖 1 於 1 莫耳氧或氯氣，溫度與形成自由能之關係：(a) 氧化物，(b) 氯化物。

Fig. 1 The relationship of the temperature and the free energy of formation of (a) oxides, (b) chlorides that reacted from one molar oxygen or chlorine.

表 1 常見金屬氯化物之高溫性質。(40)

Table 1 The high temperature properties of metal chlorides.(40)

unit : °C

Chloride	melting point	boiling point	T ₄ *
CrCl ₂	820	1300	741
CrCl ₃	1150	945	611
FeCl ₂	676	1026	536
FeCl ₃	303	319	167
NiCl ₂	1030	987	607
MnCl ₂	650	1231	
Al ₂ Cl ₆	192.4		
AlCl ₃	193	182	
CrO ₂ Cl ₂	-95	117	

* T₄ : The temperature at which the vapor pressure is 10⁻⁴atm.

片製作過程中，經常造成氯化腐蝕產物的變態、變質或流失，以致於難以檢測，甚至必須配合取出試片第一時間的目視色澤作為輔助分析。因此，對於含氯氣氛高溫腐蝕的反應機制研究，熱力學自由能變化之評估，即便成為一項非常重要的推測工具。

就常用高溫合金的組成元素：Fe、Ni、Cr、Al 與 NaCl 之反應而言，如式 (1) ~ (6) 所示，金屬直接與 NaCl 直接反應形成金屬氯化物及鈉蒸汽，其反應自由能之變化均大於零。

表 2 常見金屬氯化物之平衡蒸汽壓。⁽⁴⁰⁾Table 2 The equilibrium vapor pressure of metal chlorides.⁽⁴⁰⁾

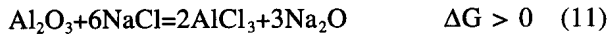
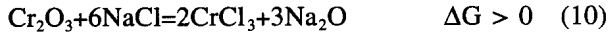
unit : atm

Chloride	600°C	700°C	800°C	900°C
Al ₂ Cl ₆	1.73×10 ⁵	3.57×10 ⁵	5.13×10 ⁵	5.62×10 ⁵
CrCl ₂	7.81×10 ⁷	2.84×10 ⁵	5.13×10 ⁻⁴	4.13×10 ⁻³
CrCl ₃	6.47×10 ⁻⁵	2.20×10 ⁻³	3.71×10 ⁻²	3.74×10 ⁻¹
FeCl ₂	2.6×10 ³	1.92×10 ⁻²	9.31×10 ⁻²	3.31×10 ⁻¹
Fe ₂ Cl ₆	3.28×10 ³	1.54×10 ⁴	4.79×10 ⁴	1.11×10 ⁵
MnCl ₂	8.24×10 ⁻⁵	9.13×10 ⁻⁴	6.2×10 ⁻³	2.93×10 ⁻²
NaCl	1.35×10 ⁻⁶	3.21×10 ⁻⁵	4.12×10 ⁻⁴	2.39×10 ⁻³
NiCl ₂	7.63×10 ⁻⁵	2.10×10 ⁻³	3.03×10 ⁻²	2.72×10 ⁻¹

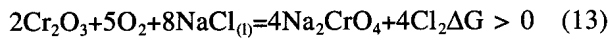
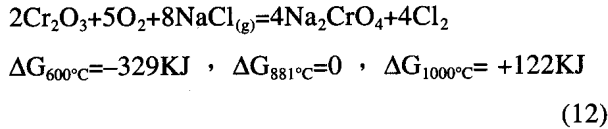
Fe+2NaCl=FeCl ₂ +2Na _(g)	ΔG > 0	(1)	以式 (7) ~ (11) 之方式形成金屬氯化物及 Na ₂ O，	
Fe+3NaCl=FeCl ₃ +3Na _(g)	ΔG > 0	(2)	在熱力學上更不可能發生。因此，氯化鈉對金屬	
Ni+2NaCl=NiCl ₂ +2Na _(g)	ΔG > 0	(3)	之腐蝕，必須配合氧的共同反應，即以氯氧化之	
Cr+2NaCl=CrCl ₂ +2Na _(g)	ΔG > 0	(4)	方式進行腐蝕。	
Cr+3NaCl=CrCl ₃ +3Na _(g)	ΔG > 0	(5)		
Al+3NaCl=AlCl ₃ +3Na _(g)	ΔG > 0	(6)	FeO+2NaCl=FeCl ₂ +Na ₂ O	ΔG > 0 (7)
			NiO+2NaCl=NiCl ₂ +Na ₂ O	ΔG > 0 (8)
			Cr ₂ O ₃ +4NaCl=2CrO ₂ Cl ₂ +2Na ₂ O	ΔG > 0 (9)

表 3 常見金屬氧化物、氯化物之色澤及溶解性質^(41, 42)Table 3 The color and dissolution properties of some oxides and chlorides.^(41, 42)

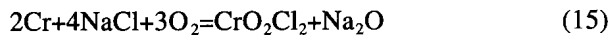
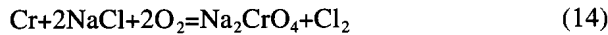
氧化物	性 質	氯化物	性 質
FeO	黑色。	CrCl ₂	白色，可溶於水，具潮解性，其四水化合物為藍色。
Fe ₃ O ₄	微紅色或藍黑色，不溶於水。	CrCl ₃	紫色，易溶於水，其六水化合物為墨綠色或紫色。
Fe ₂ O ₃	深紅色，不溶於水，具吸濕性，其含水氧化鐵為黃色。	NiCl ₂	棕色，溶於水，具潮解性，其六水化合物為綠色。
Cr ₂ O ₃	亮綠色，不溶於水、乙醇及丙酮。加熱呈棕色，冷卻又回復綠色。	AlCl ₃	灰黃色或灰白色，易昇華，溶於水，其六水化合物為微黃色或無色。
NiO	綠色，溶於酸、氫氧化鈉，但不溶於水。	NaCl	無色，可溶於水及甘油，難溶於乙醇，不溶於濃鹽酸。
Al ₂ O ₃	白色，不溶於水。	HCl	無色，有刺激性臭味的發煙氣體，易溶於水、甲醇、乙醇及醚。
MnO	灰綠色，可溶於鹽酸、硝酸及硫酸，不容於水。	MnCl ₂	玫瑰色晶體，具潮解性，一溶於水，可容於乙醇，不溶於乙醚。
Mn ₂ O ₃	黑色或淡棕色，具光澤性，有毒，可燃，溶於酸，不容於水。	CrCl ₂ O ₂	血紅色，難溶於水，可溶於二硫化碳、氯仿及四氯化碳。
Na ₂ O	白色，具吸濕性。		
Na ₂ CrO ₄	黃色，溶於水，具潮解性，其四水化合物為黃色。		
FeCl ₂	綠白色，吸收水汽後由黃綠色轉為紅褐色。		
FeCl ₃	黑棕色，溶於水，具潮解性，其六水化合物為黃褐色。		



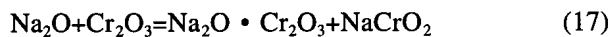
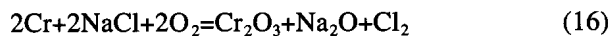
早期的氯氧化反應，由 Pickering 等⁽¹⁵⁾ 主要針對 Cr 首先提出。他們認為是由 Cr_2O_3 、NaCl 及氧共同反應後，產生鉻酸鹽及 Cl_2 (g)。



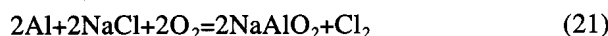
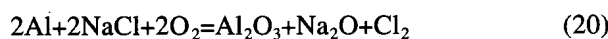
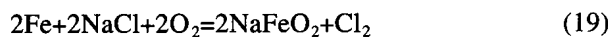
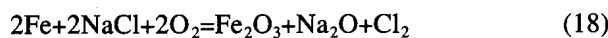
但如式 (12) 之 ΔG 所見，以汽態之 NaCl 為反應源，於溫度 881°C 以上時 $\Delta G > 0$ ，反應無法發生。若 NaCl 為液態，則式 (13) 在任何溫度均不會發生。因此，Hossain 和 Saunders⁽¹⁶⁾ 於 1978 年，提出氯氧化乃是由金屬、NaCl 和 O_2 共同反應，如式 (14)、(15)，其 ΔG 均小於 0。



金屬 Cr 之氯氧化，除生成六價鉻之鉻酸鹽外，也能依式 (16) 產生三價鉻的氧化物 Cr_2O_3 以及 Na_2O 。而 Cr_2O_3 及 Na_2O 在熱力學上也具備形成複合氧化物 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ (即 NaCrO_2) 之可能性，如式 (17) 所示。(註：以下未標示 ΔG 之反應式，均代表該反應於 1000°C 以下之 $\Delta G < 0$)

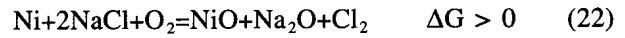


相同地，Fe、Al 也可發生相同型式的氯氧化反應



但對於 Ni，式 (22) 表示之氯氧化反應之 ΔG 為

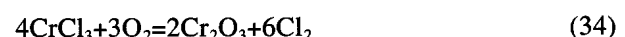
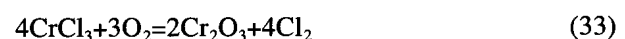
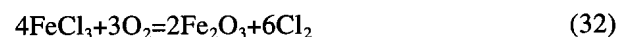
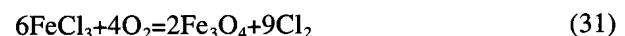
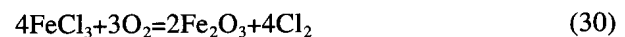
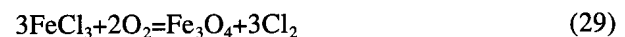
正，反應不發生。因此在 NaCl 之直接侵蝕環境中，Ni 呈鈍態之特性。

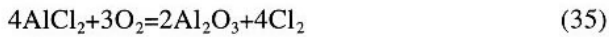


氯氧化反應在氯化鈉熱腐蝕中，最重要的作用，在於其反應所生成的 Cl_2 將對合金之金屬元素直接發生氯化反應，導致連鎖性的嚴重腐蝕。尤其當 NaCl 達到熔點完全潤溼表面隔絕合金與氧之接觸時，金屬與氯氧化所釋出的 Cl_2 為單純的高溫氯化反應。式 (23)~(28) 所表示的氯化反應在熱力學上均可能發生，Fe、Ni、Cr、Al 均無法避免，至於生成氯化物之種類，則依溫度、氯分壓而定。在熔鹽界面，氯氧化之發生位置有較高的氯分壓，較容易生成三價金屬氯化物。另一方面，由於氯濃度梯度與化學反應親和力之關係， Cl_2 將朝合金侵入，生成兩價的金屬氯化物。

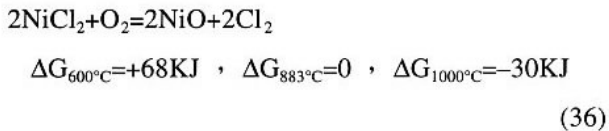


而如表 1 及表 2 所見，金屬氯化物的揮發性極強，形成後將朝氣氛揮發。若氣氛含氧，當揮發之金屬氯化物遭遇足夠的氧分壓時，除 NiCl_2 外，將如式 (29)~(35) 所示地被再氧化 (reoxidation)，成為顆粒狀不連續的氧化物。





式 (36) 為 NiCl_2 之再氧化反應，理論上於 883°C 以下並不發生，但若在高氧分壓之情況再氧化，反應仍可能發生。



由於再氧化形成的氧化物，產生於金屬氯化物之外側（靠氣氛側），當氧化物累積成足夠厚度與緻密性後，氯氧化所生成的 Cl_2 ，將被永久地侷限於氧化層與合金基材之間。 Cl_2 經由式 (23) ~ (28) 之氯化以及式 (29) ~ (35) 之再氧化並釋出氯的循環反應路徑，成為合金氧化的觸媒。

金屬氯化物再氧化發生的位置，對於合金耐熱腐蝕特性也有很大的影響。若合金中含有 Al 或

Si，如圖 1 所見，其氧化物之形成自由能（即氧平衡解離壓）很低，將形成於較靠合金基材側。由於 Al_2O_3 、 SiO_2 非常安定，因此雖未能完全，但也能有相當程度地隔絕合金與氯或氯化物之接觸。故高 Si 或可生成 Al_2O_3 保護皮膜之合金，一般而言，均較 Cr_2O_3 形成合金於含氯氧氣氛之高溫腐蝕環境中，具有較佳的抗蝕特性⁽¹⁷⁻²⁰⁾。

圖 2 為氯化鈉熱腐蝕後之典型截面金相，可明顯區分為外部氧化層及深入合金的內部侵蝕層 (subscale attack)。外部氧化層之氧化物結構，則為金屬氯化物再氧化物之位置。以 310 耐熱鋼為例，氧化層之最外側為氧平衡解離壓 (dissociation pressure) 最高的氧化物 Fe_2O_3 ，內側則為氧平衡解離壓最低的 Cr_2O_3 。內部侵蝕層，可能為金屬氯化物、孔洞或內氧化物 (internal oxide)，由於 Cr、Fe 被選擇性地腐蝕，因此在內部侵蝕層，尤其是靠試片最外側，殘留金屬之鎳含量，普遍高於合

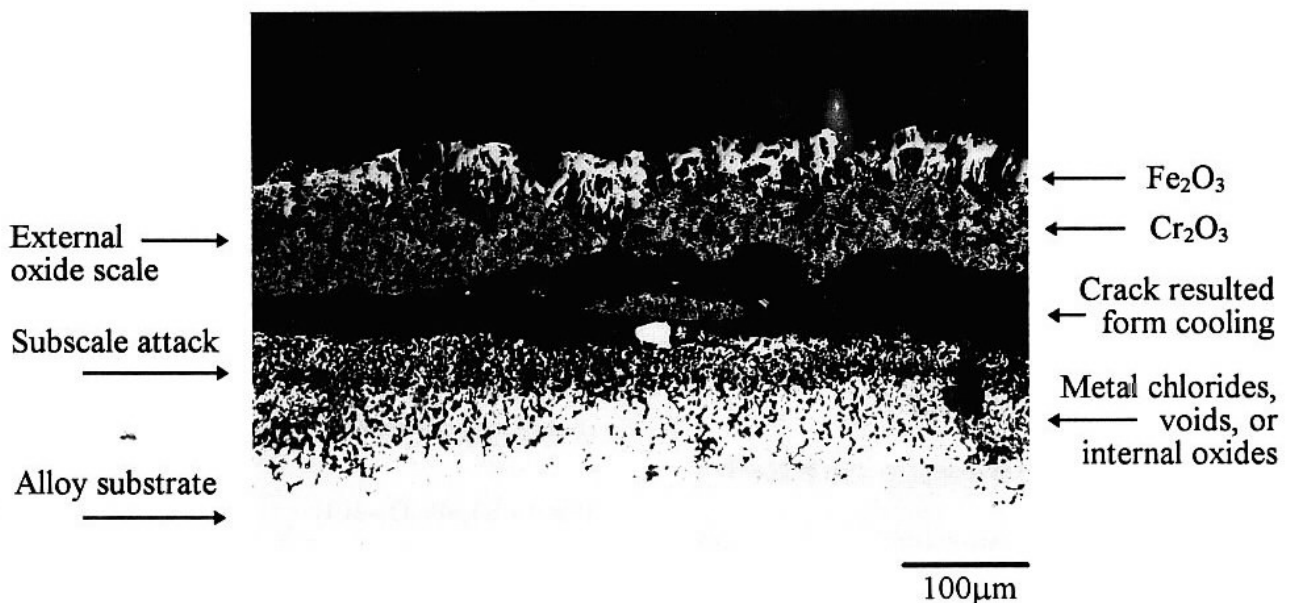


圖 2 氯化鈉熱腐蝕後之典型截面金相。(310 耐熱鋼噴覆 NaCl $2\text{mg}/\text{cm}^2$ 後，於 850°C 靜態空氣氧化 24 小時，作者：林建勝、王朝正)

Fig. 2 The typical morphology of the alloy after NaCl -induced hot corrosion. (310 specimen was oxidized in still air with initial $2\text{mg}/\text{cm}^2$ NaCl coating at 850°C for 24 hours, picture produced by Jiann-Sheng Lin and Chaur-Jeng Wang).

金之原始成分值⁽²¹⁻²⁴⁾。

四、 Cr_2O_3 形成合金

4.1 純 Cr

Reinhold 與 Hauffe⁽²⁵⁾ 以純鉻於 $\text{Ar}-\text{Cl}_2$ 及 Cl_2-O_2 混合氣氛， $650\sim 800^\circ\text{C}$ 之溫度範圍進行高溫腐蝕，檢測出鉻將產生具揮發性之 CrCl_3 和 CrCl_4 ，而於低氯分壓時則生成 CrCl_2 和 CrCl_3 ，腐蝕速率取決於具揮發性的生成物穿過薄片邊界層之擴散。於 Cl_2-O_2 之混合氣氛，皆會形成 Cr_2O_3 ，經由氯、氧分壓之變化與反應速率之關係，推測得應有 CrO_2Cl_2 之生成，且由於此氯氧化之揮發性，使得鉻於含氯氣氛中之抗蝕能力無法持續長久的時間。Cr 與 Cl_2 之間的反應機制，作者提出下列的步驟：(1) 氯穿過邊界層朝向試片金屬表面傳遞，(2) 反應物擴散穿過皮膜，(3) 形成固態產物，(4) 形成揮發性產物，(5) 揮發性產物由試片金屬表面穿透過邊界層朝外移出。

純鉻於 $400\sim 800^\circ\text{C}$ 之 HCl 及 $\text{HCl}-\text{O}_2$ 腐蝕氣氛之腐蝕，Ihara⁽²⁶⁾ 指出鉻於 HCl 氣氛之腐蝕速率，取決於 CrCl_2 的形成和揮發速率，於 600°C 以下形成略具保護性的 CrCl_2 依循拋物線律，但若高於此溫度則 CrCl_2 將隨溫度之上升而急劇揮發。而於 $\text{HCl}-\text{O}_2$ 氣氛中，在 500°C 以下可形成完整且具保護性之 Cr_2O_3 ，因而抑制腐蝕之進行，但當溫度高於 500°C 時，則由於氯氧化作用生成之 Cr_2O_3 以及具強烈揮發性的 CrCl_3 和 H_2O ，使得腐蝕加速，高溫腐蝕產物之結構，外層為 Cr_2O_3 ，氧分壓較低時內層為少量之 CrCl_2 和 CrCl_3 ，氧分壓較高時內層只有少量之 CrCl_3 。

對於 NaCl 沈積形式之熱腐蝕，Shinata⁽²⁷⁾ 指出雖然 NaCl 的熔點為 801°C ，但由於 NaCl 與 Na_2CrO_4 於 577°C 形成共晶熔點⁽²⁸⁾，反應在熔融狀態下進行，且金屬氧化為放熱反應，造成局部

高溫因此於 $550\sim 770^\circ\text{C}$ 之間仍得以導致鉻的加速氧化。若 NaCl 沈積量不足（低於 1 mg/cm^2 ）或較低溫時（ $<640^\circ\text{C}$ ），則只在初期加速氧化，形成薄且緻密保護的 Cr_2O_3 ，但若 NaCl 沈積量足夠（高於 2.5 mg/cm^2 ）或溫度較高（ $>650^\circ\text{C}$ ）時，則形成厚而多孔質且不具保護性的 Cr_2O_3 和 Na_2CrO_4 。若改以 CaCl_2 為表面沈積物，則其氧化速率僅於接近其熔點附近才有明顯變化。在熔點以上的溫度，由於 CaCrO_4 之形成，會使得加速氧化之行爲持續發生。相對地，若以 BaCl_2 為沈積物，則即使在其熔點以上或大量的 BaCl_2 沈積附著時，因為沒有鉻酸鹽的形成，而沒有持續加速氧化之現象。綜合而言，鉻於氯化鹽沈積熱腐蝕之加速氧化行爲，反應初期 Cl^- 扮演觸媒催化作用。此後，若反應生成鉻酸鹽（ Na_2CrO_4 、 CaCrO_4 ），則由於低熔點共晶以及鉻酸鹽之揮發作用，使得加速氧化之行爲得以持續進行。

在 NaCl 蒸汽之高溫腐蝕，Shinata⁽²⁹⁾ 於 $700\sim 950^\circ\text{C}$ ， O_2 -($1.4\sim 123\text{ ppm}$) $\text{NaCl}_{(\text{g})}$ 之氣氛中發現，保護性的 Cr_2O_3 依然無法完整形成，即使是很低濃度的 $\text{NaCl}_{(\text{g})}$ 對於鉻仍有加速氧化之作用。由於在此環境中，並沒有大量的 NaCl 足以形成共晶物，因此作者推論加速氧化之發生乃是由於如 CrCl_3 等中間化合物 (intermediate compound) 之形成及再氧化所扮演的觸媒作用造成。就其實驗結果而言，氧化速率隨氣氛中 $\text{NaCl}_{(\text{g})}$ 濃度之增加而提高，於 750°C 時氧化速率最高，其試片表面呈現細緻之 CrO_3 結晶顆粒。

4.2 Ni-Cr 合金

爲了瞭解侵蝕初期的合金元素的作用，Misra 和 Sirakumar⁽³⁰⁾ 利用 Auger 分析 $\text{Ni}-(0\sim 25)\text{Cr}$ 合金於 850°C ， 500 ppm NaCl 蒸汽高溫腐蝕後的表面成分。其實驗結果顯示， Ni 、 Ni-5Cr 和 Ni-10Cr 合金於 NaCl 蒸汽中的氧化初期大致相同，於 4 分鐘

後，試片表面形成約 30nm 厚的 NiO，氯富集於 NiO 層下方；5 分鐘後，由試片表面所覆蓋鬆厚氧化皮以及 NiO 中不存在 Cl 之現象，作者認為 Cl 不會侵蝕 NiO，且在有 NiO 的地方 Cl 不會再進入基材。因此若連續的 NiO 得以形成，既可使合金避免 Cl 的進一步侵蝕。Conde 和 Wareham⁽³¹⁾ 也曾提出 NaCl 不會侵蝕 NiO 之類似報告，但純 Ni 於 950°C NaCl 蒸汽中，NiO 層會剝落。而在 Misra 和 Sirakumar⁽³⁰⁾ 之長時間氧化也發現此一現象，其原因被認為是由於富集於 NiO 皮膜和金屬界面底部之高氯區域形成腐蝕蝕孔 (pit) 所導致。另一方面，由於 Cl 和 Cr 之間有很強的親和力，Cl 的分佈隨著 Cr 而改變，但由於合金中的 Cr 含量的偏低，因此並未發現鉻之氯化物。然而，在較高 Cr 含量的合金 (Ni-15Cr 和 Ni-25Cr)，Cl 會與 Cr 反應，使得 Cl 於皮膜下方之富集現象於反應 5 分鐘後消失。Cr 之逐漸消耗可使 NiCr_2O_4 形成，即使於更長時間，氧化皮膜之組成均為 Cr_2O_3 和 NiCr_2O_4 。而於單純空氣中的氧化，氧化物只有 Cr_2O_3 。兩者相對，NaCl 蒸汽阻止保護性 Cr_2O_3 的形成，使得侵蝕速率加快。

Hossain 和 Saunders⁽¹⁶⁾ 以 Ni-20Cr-(0,2)Al 合金於相同的 850°C 500 ppm $\text{NaCl}_{(g)}$ 環境，並配合經單純空氣預氧化之前處理，發現即使試片表面已完整生成 Cr_2O_3 及 NiO，仍無法避免受到 NaCl 之侵蝕。由於氧化物、NaCl 與氧共同反應之氯氧化在熱力學上並不可行，因此他們認為 NaCl 之作用是由於 Cl- 溶入 Cr_2O_3 ，佔據氧離子之晶格位置，導致陽離子空孔濃度增加，促使屬於 p 型半導體之 Cr_2O_3 擴散成長速率增加。因此， Cr_2O_3 難於初期形成，但而後由於成長速率太快而剝落。

另一種氯氧化之實驗方式，Seybolt⁽²¹⁾ 將 Ni-20Cr 合金沈浸在 700~1000°C 的 NaCl 或 50% NaCl-50%KCl 熔鹽中，對於熔鹽並輔以 46.6~466 mL/min 的吹氧之熔鹽氧化腐蝕 (salt-oxidation

corrosion)，結果顯示合金組成元素很容易受氧化，尤其是鉻會遷移到表面，形成無附著、粒狀且無保護性的氧化物。鉻的外移損失導致空孔 (vacancy) 的逆流，而凝聚在充滿熔鹽類且互相連通之小孔的網狀組織中。此時鹽類滲透到基材，合金中的金屬的損失並不須以金屬間長距離擴散，而是以合金金屬溶解進入洞孔-熔鹽的網狀組織，形成腐蝕產物之方式造成大量的金屬流失。在鹽相 (Salt phase) 中，Cr 離子的濃度梯度迫使 Cr 向外擴散到具有較高有效氧分壓的鹽中，形成 Cr_2O_3 和一些鉻酸鹽離子。所以 Ni-20Cr 合金的腐蝕形態由氣氛中的氧壓力所影響，在高氧壓時，腐蝕過程會發生“過量”氧沿晶界擴散進入合金，而使 Cr 的移動性降低。在報告中同時指出，單晶、冷加工以及冷加工後再退火之組織狀態，並不會影響熔鹽氧化腐蝕之結果。

4.3 Fe-Cr 合金

對於氯氧化之作用，Kim 和 McNallan⁽³²⁾ 以 Fe-(1,5,20)Cr 合金於 627~927°C 進行 Ar-50% O_2 -(0.25%,1%) Cr_2 之高溫腐蝕試驗。雖然在 50% 氧分壓之情況下，一般認為 3 種鉻含量不同的合金之單純氧化應有很大的差異，但在此含氯的氣氛 727°C 時，3 種合金的腐蝕速率卻非常類似且於氧化皮膜與合金基材之間，可偵測出氯化鐵的存在。其加速氧化之原因乃是由於揮發性氯化鐵的形成、擴散經富鉻的氧化層以及氯化鐵再氧化所導致。經由平衡蒸汽壓與氯、氧分壓之討論，於皮膜內高氧分壓處之 $\text{FeCl}_3_{(g)}$ 為最主要之揮發物質，而皮膜內部低氯、氧分壓處之主要氯化物為 $\text{FeCl}_2_{(l)}$ 。當溫度達 727°C 或更高時，穿透氧化皮膜的氯化鐵被氣氛中的氧再氧化，形成外層以氧化鐵為主，內層以氧化鉻為主之雙層多孔質皮膜結構。

在以 HCl 為腐蝕源之氣氛中，Y. Ihara 等⁽³³⁾ 於 HCl-(0,20,75%) O_2 混合氣氛，探討 300~650°C

Fe-(5~25)Cr 合金之高溫腐蝕特性。在 HCl 氣氛中，形成 2 價之金屬氯化物，腐蝕速率決定於 FeCl₂ 和 CrCl₂ 之形成與揮發，若溫度低於 400°C，鉻的添加有效地減小腐蝕速率。當溫度於 400°C 或更高溫時，隨著合金中鉻含量的增加，皮膜的生成速率亦隨之加快，直到 600°C 時，則僅有 FeCl₂ 被選擇性地自腐蝕產物昇華。在 HCl-O₂ 混合氣氛，當溫度低於 427°C 時，於含 13wt% 鉻或更高含量的鐵鉻合金中，將可生成具保護性的氧化皮膜抑制腐蝕，若合金中的鉻含量增加或氣氛中的氧含量增加，則具保護性皮膜之生成溫度將可提高。但當溫度超過生成保護性皮膜之溫度時，由於氯氧化反應生成的 FeCl₃、CrCl₃ 和水之揮發，僅能形成厚而無保護性的 α -{Fe(Cr)}₂O₃，導致腐蝕加速。

對於以 Fe-Cr 為主體之商用肥粒體系不銹鋼或耐熱鋼於 NaCl 熱腐蝕之報告^(18,23,34)，均與沃斯田體系 Fe-Ni-Cr 合金共同研究，並著重於耐蝕特性之探討。一般而言，其腐蝕形態與 O₂-Cl₂、O₂-HCl 類似，屬於平面型之侵蝕 (planar attack)，有別於沃斯田體系的嚴重內部侵蝕或沿晶侵蝕。然而在以碳化鉻為高溫強化之高鉻鑄鋼 SCH11 (Fe-26Cr-1.4C)，Wang 等⁽²³⁾ 指出氯氧化、氯化、再氧化將會選擇高鉻含量之位置，即沿著晶界上析出的碳化鉻深入合金，導致極為嚴重的侵蝕深度。

4.4 Fe-Cr-Ni 合金

Seybolt 在 Ni-20Cr 的相同實驗中⁽²¹⁾，也同時進行了以 20Cr 為基礎不同 Fe 含量 (5~63%) Fe-Cr-Ni 合金的試驗。其腐蝕生成物為 Cr₂O₃ 以及 Fe₂O₃ 或 Fe₃O₄，至於 NiO 則因生成量不足而無法確實偵測。在腐蝕形態上，於 Fe、Ni 等量之 40 下附近有很大的變化。Fe 含量在 40% 以下時，類似 Ni-Cr 合金，為多孔內部侵蝕之形態且侵蝕深度差異不大，但 60Fe-20Ni-20Cr 之合金則顯示嚴重的沿

晶侵蝕的形態，其原因乃為鉻在晶界的快速擴散所致。在 Fe 含量 60% 以下時，低量的碳 (0.04%) 有助於合金抵抗鹽 / 氧之腐蝕侵蝕。然而，當 Fe 含量達 63% 之後，在 800°C 時，因為有鐵鉻 σ 相的析出，使得合金內之鐵、鉻快速腐蝕，以致沿晶的腐蝕形態消失。在以 63Fe-22.54Cr-(0.04-0.2)C-Ni 合金比較碳之作用，作者指出，高鐵含量有助於碳於合金之固溶，0.04C 合金之晶界附近，鉻呈現明顯的降低，證明鉻沿晶擴散之現象。但在 0.2C 合金，則因碳-鉻之交互作用，使得鉻的擴散能力降低，因此得以降低鉻經由晶界至腐蝕介質所造成的外部損失 (external loss)。氣氛中過量的氧，若能滲入晶界，其作用也將如同碳一般地將鉻在晶界的活動能力予以降低。在顯微組織方面，63Fe-22.5Cr-Ni 合金的實驗結果恰好與 Ni-20Cr 相反。含碳 0.04% 的多晶體，由於鉻沿晶擴散之作用，容易受腐蝕侵蝕，相反地，單晶體則有很好的抗蝕表現。一般而言，顯微組織之效應比碳、氧之作用強烈許多。

針對 309 不銹鋼 (Fe-22.54Cr-15Ni-1.5Mn-0.96C)⁽³⁵⁾ 以及部份先前實驗⁽²¹⁾ 之 Fe-Ni-Cr 合金，Seybolt 以交替浸泡鹽類水溶液再氧化 (alternate salt solution dip-oxidation) 之實驗方法⁽³⁵⁾，探討不同鹽類 (NaCl, NH₄Cl, NaOH, NaHCO₃, Na₂SO₄) 及鹽附著量、溶氧量對合金腐蝕形態之影響，尤其是有無內氧化 (internal oxidation) 之作用。於 870°C 氧化 3 小時後，Fe 含量 30% 以下之合金，其表面皮膜之組成以 NiO 為主，另含少量之 NiCr₂O₄；Fe 含量 40% 以上之合金，沒有沿晶侵蝕，外側為 α -Fe₂O₃ 及 NiCr₂O₄ 之氧化層，合金側則有深達 250 μ m 的 Cr₂O₃ 內氧化。此外，在外側氧化皮膜可偵測得約有 0.2% 的 Na，但其作用不明。對於相同 Cl⁻ 及 Na⁺ 離子濃度水溶液之交替浸泡氧化試驗，NH₄Cl 水溶液呈現與 NaCl 水溶液具有內氧化之相同結果。在不含 Cl⁻ 的 Na₂SO₄ 水溶

液浸泡氧化，沒有硫化物，表面僅有薄氧化皮膜以及略有表面蝕孔之傾向，但其程度較含氮型之侵蝕則輕微非常多。至於 NaOH、NaHCO₃ 則僅生成 NaFeO₂ 皮膜。作者指出，鹵化物在高溫中會侵入合金，溶解 Cr 及部份的 Fe，造成合金表面側孔洞的形成。在後續空氣的高溫氧化階段，熔鹽經由化學反應以及蒸發而移出試片，此時氧再進入孔洞，發生內部氧化反應。當試片再次浸泡溶鹽水溶液時，由於毛細管作用，使溶鹽再度流入連通的孔洞—氧化物網路 (void-oxide network)。為了證明上述之反應機制，作者再利用多種鹵物鈉 (NaF, NaCl, NaBr, NaI) 以不同的噴覆量及試驗溫度予以確認。結果顯示，當溫度低於鹵化鈉熔點，未能完全潤溼合金表面時，合金並無孔洞之形成。當氧化溫度高於鹵化鈉熔點時，若鹽之噴覆量不足，則除具有多孔之腐蝕層外，亦有內氧化之發生。一般而言，NaCl 及 NaI 須達 10mg/cm² 之噴覆量才能阻止空氣中的氧之侵入發生內氧化。而 NaF 及 NaBr 則因對氧的溶解度較大，因此無法避免孔洞內氧化之發生。

對於商用 Fe-Cr-Ni 合金於 NaCl 之熱腐蝕，由於合金中的鎳鉻含量經常具有互動之關係，以及微量之輔助元素的產物無法分析。因此，雖然研究者經常以合金元素之作用為其討論標的，但其結論常隨著合金成分範圍、檢測方法 (weight gain、mass loss、subscale attack、total depth of attack 等)、試驗方法以及試驗溫度而有變化。

Shinata 等⁽³⁴⁾ 選用 430、304、316、329J1 等 4 種不銹鋼於 650~900°C，研究 20mg/cm² 之 NaCl 沈積後的熱腐蝕，發現各式合金於此溫度區間，相對於單純氧化，均有顯著的加速腐蝕作用，在 NaCl 熔點以上的溫度更為激烈。在熱腐蝕中，鉻被選擇性地氧化，形成無保護性的 Cr₂O₃，NiO 則被認為固溶於 Fe₃O₄，以致無法在 X-ray 繞射中予以檢測。對於合金元素之作用，作者配合其它

數據指出，於 750°C 的肥粒體系 Fe-Cr 合金，鉻含量少於 12% 時，腐蝕質量損失 (corrosion mass loss) 隨鉻含量之增加而減少；但若含量超過 16% 後，腐蝕質量損失則隨鉻含量而增加。因此，作者推論鉻含量在約 10% 時，可獲得最佳的抗蝕性。此外，基於 430 與 316 之比較，以及 329J1 雙相不銹鋼中高鉻低鎳的肥粒體相受到嚴重的選擇性侵蝕，作者再次地確認合金中的鉻會導致嚴重的熱腐蝕，而鎳則有抑制鉻危害之作用。但在 NaCl 熔點以上之溫度時，鎳之抑制作用不再存在。

當不銹鋼處於低於 NaCl 熔點之循環性熱腐蝕狀態，Hiramatsu 等⁽¹⁸⁾ 選用 NSS409M1 (12Cr-0.25Ti-lowC)、SUS410L (12.5Cr-lowC)、SUS430LX (17Cr-0.5Ti-lowC)、NCA1 (18Cr-3Al-0.16Ti) 等 4 式肥粒體系合金，以及 SUS304 (18Cr-8Ni)、SUS321 (18Cr-11Ni-0.5Ti)、SUS310S (25Cr-20Ni)、SUS302B (18Cr-9Ni-2.5Si)、NSSER1 (19Cr-13Ni-3Si-0.1Nb) 等 5 式沃斯田體系合金，以浸泡 26% 飽和 NaCl 水溶液後，於 450~750°C 氧化 2 小時之循環熱腐蝕為試驗方法，以去除腐蝕產物後的重量損失為指標，探討合金元素之作用。其結論指出，含鋁的 NCA1 在肥粒體系不銹鋼中具有最佳的抗熱腐蝕性；含 Si 的 SUS302B 及 SNSER1 作者認為由於 SiO₂ 不與 NaCl 反應，得以有效地阻止 NaCl 及 Cl₂ 的侵蝕，因此在 9 式合金之抗蝕性表現最為優越。熱腐蝕後合金元素之重新分佈，於 NCA1，鋁、氧、氮可見集中於晶界；於沃斯田體系不銹鋼，鎳集中於晶界，而 SUS302B 和 NSSER1 之矽亦尤其集中於晶界。

針對 310 耐熱鋼於 750~850°C 之氯化鈉循環熱腐蝕，劉勳洲和王朝正⁽²²⁾ 利用不同氯化鈉噴覆 (2mg/cm²) 以及熱循環方式，探討其反應機制。於恆溫靜態熱腐蝕實驗中，由於氯離子快速擴散通

過氧化皮膜與金屬鐵、鉻結合成氯化鐵及氯化鉻，當其向外揮發或擴散時，將與氧再發生氧化反應，形成內層不具保護性多孔質氧化鉻及外層以氧化鐵為主之雙層皮膜。金屬鉻不斷的在氧化皮膜下氯化及再氧化並釋出氯氣，造成嚴重的內部孔蝕。在只噴敷一次氯化鈉之循環熱腐蝕實驗中，於 750°C 時，由於第一次循環冷卻後，水洗過程洗掉殘留於試片上未揮發之氯化鈉，減少腐蝕源，致使金屬損失 (metal loss) 及侵蝕深度 (subscale attack) 均較小；在 800°C 及 850°C 時，則由於冷卻時皮膜剝落後，基材表面由於鉻之損耗成為以 Fe 及 Ni 為主之成分狀態，在高溫氧化及熱循環之作用下，造成較大的 metal loss。而於重覆噴敷氯化鈉之循環熱腐蝕實驗中，當溫度高於氯化鈉熔點時，由於每一循環冷卻後即造成氧化皮膜龜裂及剝落，無法形成緻密且附著性強之保護皮膜，且基材表面為多孔質。因此當下一循環噴敷氯化鈉時，由於毛細管作用，容易吸附較多量的熔鹽，並重覆進行氯氧化、氯化、再氧化、形成銹皮並剝落。造成每經一次循環即剝落一層銹皮之腐蝕形態，因此其侵蝕總深度呈線性增加。而在低於 NaCl 熔點之溫度時，此現象較不明顯，於冷卻時仍可見腐蝕皮膜附著於基材上且厚度較薄。

以 ASTM-G54 之金屬損失和侵蝕深度為評估基礎，Wang 等⁽²³⁾使用肥粒體系之 430、SCH11，含鎳 8~11% 之 304、253MA (21Cr-11Ni-rare earth) 以及高鎳 (>18%) 之 310、254SMO (20Cr-18Ni-5Mo)、353MA (28Cr-33Ni-rare earth) 等 7 式合金，進行 750~850°C 一次噴鹽 (2mg/cm²) 24~48 小時長時間之氧化。結果顯示，肥粒體系合金，除 SCH11 有沿晶界碳化鉻之侵蝕外，由於 Cr、Fe 之共同反應，基本上是為均勻的外部腐蝕。而在沃斯田體系合金，鉻含量隨鎳而變化，由於鎳在熱力學上扮演鈍態元素的角色，所以鎳含量愈高的合金，於 750°C 及 800°C 之熱腐蝕，較

多的鉻與熔鹽反應，在合金表層留下較多的孔洞，於噴覆熔鹽完全揮發消耗前，以毛細管作用在合金表層累積較多的熔鹽。因此，愈高鎳鉻的合金，愈顯示均勻孔洞的侵蝕形態，侵蝕深度也愈深；較低鎳的 304 不銹鋼，則僅有沿晶之侵蝕。而在 850°C，由於初始噴覆的 NaCl 有限，且高溫中快速地揮發消耗，因此在長時間的後期氧化，高鉻合金顯示了較佳的抗蝕性。此外，在以冷軋及退火 304 不銹鋼之實驗⁽¹⁷⁾，冷軋狀態之試片由於較多的表面缺陷與再結晶之作用，NaCl 熔鹽在合金面容易存留，因此造成較嚴重的侵蝕。顯示合金之腐蝕量，與表面 NaCl 之沉積量息息相關。

五、Al₂O₃ 形成合金

5.1 Al₂O₃ 形成合金

不含鉻，以生成氧化鋁為保護性皮膜且具強韌機械性質之鐵基材料，首推鐵鎳鋁系合金⁽³⁶⁾。為了解 Fe-Mn-Al 系合金之高溫氯化性質，王朝正和洪偉淦⁽³⁷⁾選用 Fe-30.2Mn-10.7Al-0.9C 合金，於 600°C、900°C 之 Ar-20%O₂、Ar-1%Cl₂ 及 Ar-1%Cl₂-20%O₂ 三式氣氛探討合金於單純氧化、氯化及混合氯氧化之基礎高溫腐蝕模式。結果顯示，於 Ar-20%O₂ 之單純氧化氣氛，600°C 之生成物主要為 (Mn, Fe)₂O₃，氧化層薄且附著性佳，24 小時之氧化層厚度約 7μm。900°C 之氧化之生成物主要為 (Mn, Fe)₃O₄、MnAl₂O₄ 與部份之 α-Al₂O₃，最外側並有少量之 (Mn, Fe)₂O₃，24 小時之氧化層厚度約 20μm，兩式溫度皆無法完全生成保護性的 α-Al₂O₃ 氧化膜。於 Ar-1%Cl₂ 之氣氛，600°C 最外側之氧化層為 (Mn, Fe)₂O₃，並含微量之 (Mn, Fe)₃O₄，氧化物之產生為實驗爐管內有限量之殘氧所致。氧化層與基材間為 MnCl₂，由於氯化反應所生成之 FeCl_{2(s)} 與 AlCl_{3(g)} 具高蒸汽壓，因此合金會因氯化物揮發而

造成蝕孔。於 900°C，最外側之氧化層為 (Mn, Fe)₃O₄，並含少量之 (Mn, Fe)₂O₃，內層之 MnAl₂O₄ 則有增多之傾向。相同地，由於氯化反應所生成之 MnCl_{2(l)}、FeCl_{2(l)} 有更高之蒸汽壓，導致合金發生嚴重耗竭。於 Ar-1%Cl₂-20%O₂ 含氯氧之氣氛中，600°C 之生成物為以 Mn₂O₃ 為主之錳系氧化物，並有少量之 Fe₂O₃ 及 Mn₃O₄，由於氧分壓足夠，且錳之氧化迅速，所生成的 Mn₂O₃、Fe₂O₃ 得以阻隔反應初期的少量氯化物，使蝕孔不發生；但於 900°C，雖然氧化初期的 Fe₂O₃、Mn₂O₃、MnAl₂O₄ 及 α-Al₂O₃ 所組成的氧化皮膜可減少氯化揮發或 Cl₂ 之持續侵蝕，然而高溫下液相氯化物的助溶效應使氯化物再氧化，產生的 Cl₂ 在深入合金，將造成更深入的蝕孔及寬大之脫錳二次肥粒體層。

為探討鐵錳鋁合金於氯化鈉沈積之熱腐蝕，王朝正等⁽¹⁷⁾ 以 Fe-29.2Mn-8.4Al-2.2Cr-2.5Si-0.75C 合金並同時與 304 不銹鋼進行比較。結果顯示，當沈積 2 mg/cm² 氯化鈉，900°C 靜態空氣氧化，鐵錳鋁合金的初始氧化速率快於 NaCl 之熱腐蝕作用，能在短時間內生成 Al₂O₃ 保護性皮膜，因此能在 NaCl 完全揮發之前防止熱腐蝕之發生。然而在結構缺陷處及鑄造微裂縫處，由於堆積熔鹽以及毛細作用，有明顯的熱腐蝕現象。就動力學的重量變化而言，在 900°C 有限量 NaCl 附著之情況，相較於 304 不銹鋼，鐵錳鋁合金的抗蝕性確實優異甚多。在 9mg/cm² 較高的鹽附著量，以低碳鋼、310 耐熱鋼及 Fe-Mn-Al-Cr-Si-C 合金於 900°C 進行比較^(20,38)，亦獲得相同的結論，且 310 耐熱鋼之氯化鈉熱腐蝕特性與低碳鋼差別不大。鋁有助於合金抗氯化鈉熱腐蝕之相同的結果，Hiramatsu 等⁽¹⁸⁾ 也曾發表，唯其合金仍以 Fe-Cr 為基礎，鋁含量僅 3%。因此，在其報告指出，研究中指出鋁元素的添加雖可增加肥粒鐵體不銹鋼的抗蝕性，但沃斯田體系不銹鋼的抗蝕性優於肥粒體系。含鋁

之 NCA1，當溫度超過 650°C 後抗蝕性即明顯下降，其原因可歸究於氧化鋁會與氧及氯化鈉作用生成 NaAlO₂，使表面的保護性氧化層喪失對熱腐蝕的抵抗性。再者，若氯氣直接與鋁元素反應，AlCl₃ 可能就會形成，而 AlCl₃ 又是低熔點的化合物，因此可能會導致加速腐蝕。

5.2 鋁塗層材料

由於 Fe-Mn-Al-Si 之氧化鋁生成合金抗氯化鈉熱腐蝕之能力明顯優於 Fe-Cr-Ni 合金，因此王朝正和涂宗漢^(20,38) 再以熱浸鋁以及熱浸鍍鋁再作預氧化 (900°C，2 小時) 之方式，實施於低碳鋼、310 及 Fe-Mn-Al-Si 合金，並綜合先前之實驗結果整理於圖 3~圖 5。如圖所見，低碳鋼及 310 耐熱鋼經熱浸鋁後，由於試片升溫過程 NaCl 未熔融前，已有較多保護性 Al₂O₃ 形成，因此得以阻隔 NaCl 與基材金屬之氯化反應，使得合金抗氯化鈉熱腐蝕能力均獲得明顯的改善。但對於鐵錳鋁合金而言，由於表層滲鋁後，在後期的空氣氧化反應中發生氮化侵蝕，反而使熱浸鋁材料之抗熱腐蝕能力遜於原始素材。研究報告中同時指出，熱浸鍍鋁後再於 900°C 之預氧化，只是使鐵鋁擴散提早發生，造成合金化層過度成長及鋁的稀釋，對抗蝕性有不良的影響。由於 Al₂O₃ 及 Fe-Al 合金化層皆為硬脆組織，當自 900°C 冷卻時會有微裂縫產生，微裂縫便提供液態氯化鈉積存及滲入途徑，使熱腐蝕較未經預氧化的情況還嚴重。

針對熱浸鋁矽 310 耐熱鋼於 850°C 噴覆 2mg/cm² 氯化鈉進行之循環熱腐蝕實驗，王朝正和劉勳洲⁽²⁴⁾ 指出，試片於前 2 次循環腐蝕後表面並無明顯改變，為一均勻白色之 Al₂O₃ 層。但此時於鐵鋁合金化層已有裂縫的產生，且有部份的鉻固溶於合金化層，第 3 次循環腐蝕後，熔融之氯化鈉以毛細管作用沿裂縫滲入合金化層進行氯化、氮化再氧化之反應，使表面已產生少許小碎片並剝落。

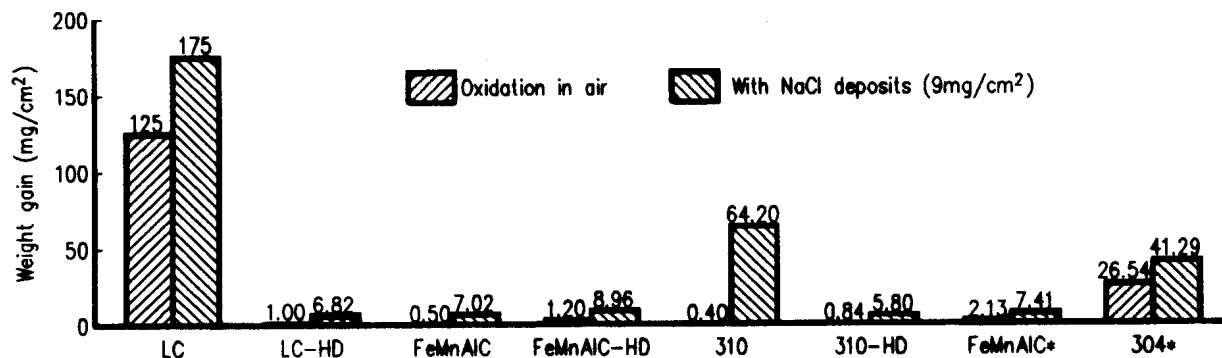


圖 3 低碳鋼 (LC)、304 不銹鋼、310 耐熱鋼及 Fe-Mn-Al-C 合金於 900°C 靜態空氣氧化 25 小時後之重量增加值。(HD：經熱浸純鋁，*：NaCl 為 2mg/cm²)

Fig. 3 The weight gain of low carbon steel (LC), 304 stainless steel, 310 heat resisting steel, and Fe-Mn-Al-C alloys oxidized at 900°C for 25 hours in still air. (HD: with hot-dipped pure aluminum treatment, *: with 2mg/cm² NaCl deposit)

鍍層的剝落主要是由於鍍層與熔鹽反應，形成銹皮後再剝落。第 4 次循環腐蝕以後，則為全面腐蝕，並在試片冷卻後，表面剝落一整層黑色銹皮。整體而言在第 4 次循環腐蝕以後，其腐蝕形態，已和未熱浸鋁試片之情形相似，每經歷一次熱循環

腐蝕，即剝落一層銹皮。即，於重覆噴敷氯化鈉之循環熱腐蝕實驗中，由於熱循環所造成之微裂縫及重複噴覆氯化鈉，使鋁矽塗層只提供初期的保護作用。當鍍層的作用失效後，氯化鈉會逐漸對基材侵蝕。一旦鍍層剝落後，其腐蝕形態便與

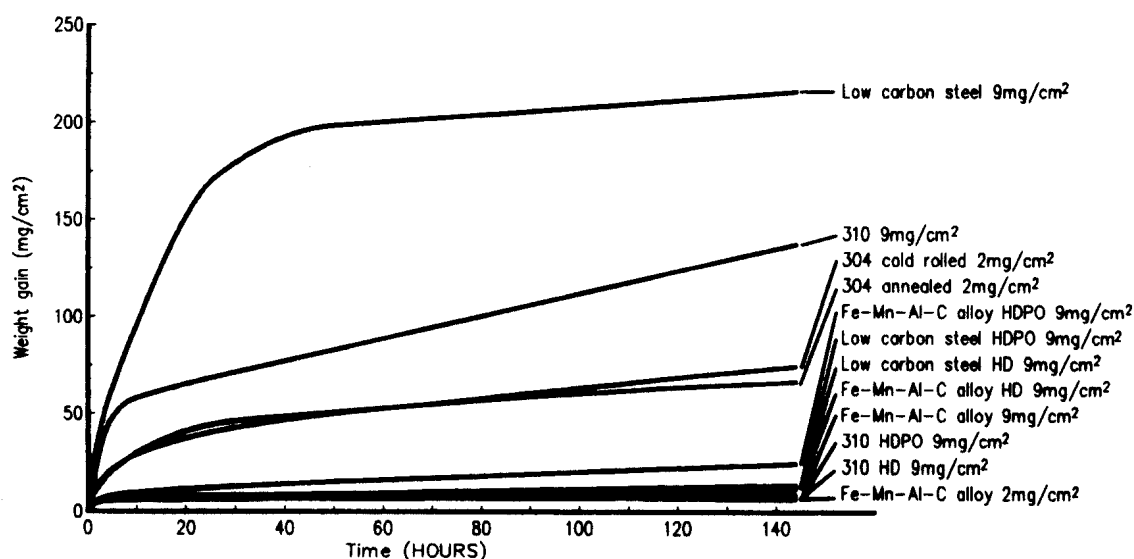


圖 4 低碳鋼、304 不銹鋼、310 耐熱鋼、Fe-Mn-Al-C 合金及不同表面於浸鋁處理後之 900°C 氯化鈉熱腐蝕反應增重動力曲線。(HD：經熱浸純鋁，HDPO：經熱浸純鋁後再預氧化)

Fig. 4 The NaCl induced-hot corrosion kinetics (weight gain) of low carbon steel, 304 stainless steel, 310 heat resisting steel, Fe-Mn-Al-C alloys and their aluminum surface treatments at 900°C. (HD: with hot-dipped pure aluminum treatment, HDPO: preoxidized after HD treatment)

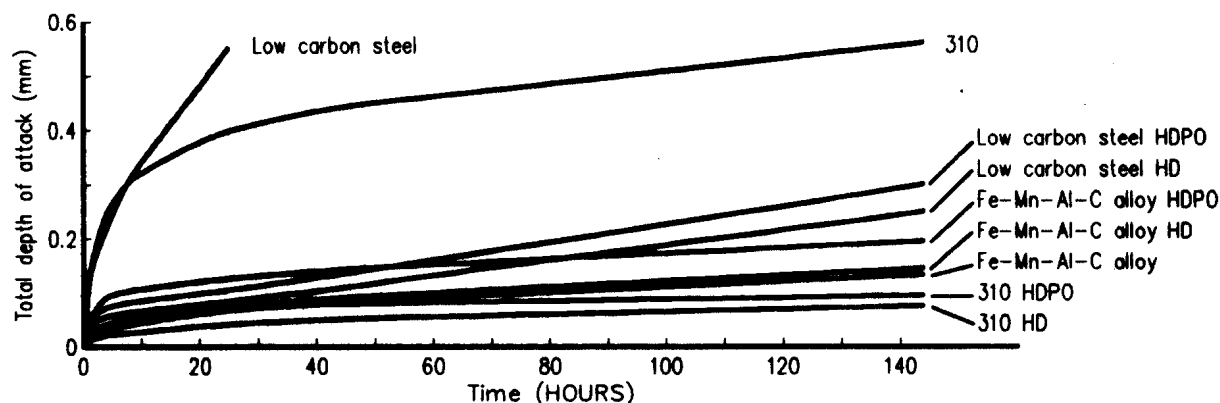


圖 5 低碳鋼、310 耐熱鋼、Fe-Mn-Al-C 合金及不同表面於浸鋁處理後於 900°C 9mg/cm² 氯化鈉熱腐蝕反應之總侵蝕深度動力曲線。(HD：經熱浸純鋁，HDPO：經熱浸純鋁後再預氧化)

Fig. 5 The 9mg/cm² NaCl induced-hot corrosion kinetics (total depth of attack) of low carbon steel, 310 heat resisting steel, Fe-Mn-Al-C alloys and their aluminum surface treatments at 900°C. (HD: with hot-dipped pure aluminum treatment, HDPO: preoxidized after HD treatment)

未熱浸前完全相同，即每經一次循環便剝落一層皮膜。

六、結語

合金於氯化鈉之熱腐蝕行為，起因於氯化產生的氯，而後以氯化及再氧化之循環反應侵蝕合金。由鹵化物引起的熱腐蝕，材料的腐蝕特性受到鹵化物的種類、是否形成低熔點共晶物、反應溫度（鹵化物之固、液、汽相狀態）、沉積量、氣氛中的氧分壓、合金元素組合等因素而有很大的差異。一般而言，若反應溫度達到鹵化物之熔點，或有鉻酸鹽與其它物質所造成低熔點共晶物時，熱腐蝕行為將變得極為激烈。鹵化物沉積量愈多，金屬界面的氧分壓愈低，熱腐蝕愈嚴重。對於具耐高溫氧化特性之合金，氣氛中的氧分壓愈高，有助於氧化物之生成及合金之抗腐蝕性。在氯化鈉之熱腐蝕，鎳呈現鈍態，鉻為有害之合金元素，相對地，矽及含高鋁之氧化鋁生成合金則具有較佳的抗蝕性。

謝誌

本研究承國科會 NSC 87-2216-E011-028 經費援助，特此致謝。

參考文獻

1. Y.N.Chang and F.I.Wei, Journal of Materials Science, 26 (1991) 3693.
2. P.D.Miller, H.H.Krause, D.A.Vaughan, and W.K.Boyd, Corrosion-NACE, 28 (1972) 274.
3. P.D.Miller, H.H.Krause, Janez Zupan, and W.K.Boyd, Corrosion-NACE, 28 (1972) 222.
4. D.A.Vayfgab, H.H.Krause, and W.K.Boyd, in: Materials Performance, 14 (1975) 16.
5. 李清棋、王朝正，防蝕工程，10 (1996) 222.
6. Peter Elliott, in: Materials Performance, 32 (1993) 82.
7. Michael McNallan, in: Materials Performance, 33 (1994) 54.
8. G.A.Whitlow, C.G.Beck, R.Viswanathan and E.A.Cromie, Metallurgical Transaction A, Vol. 15A (1984) pp.23-28.
9. Y.Niu, F.Gesmund, F.Viani and W.Wu, Oxidation of Metals, 42 (1994) 265.
10. Y.Niu, F.Gesmund, F.Viani and W.Wu, Oxidation of Metals, 42 (1994) 393.
11. Motoi Hara and Yutaka Shinata, Materials Transac-

- tions JIM, 33 (1992) 758.
12. C.A.C.Sequeira and M.G.Hocking, Corrosion-NACE, 37 (1981) 392.
13. Hidehiko Kamide, Yuichi Tanaka and Hirokatsu Nakagawa, J.Japan Inst. Metals, 57 (1993) 176.
14. Hidehiko Kamide and Yuichi Tanaka, J.Japan Inst. Metals, 57 (1993) 533.
15. H.W.Pickering, F.H.Beck, and M.A.Fontana, Trans.ASM, 53 (1961) 793.
16. M.K.Hossain and S.R.J.Saunders, Oxidation of Metals, 12 (1978) 1.
17. Chaur-Jeng Wang, Jyh-Wei Lee and Chin-Hai Kao, in : Proceeding of the 9th Asian-Pacific Corrosion Control Conference, Ed. by S.L.I.Chan and W.T.Tsai, 1 (1995) 141.
18. N.Hiramatsu, Y.Uematsu, T.Tanaka and M.Kinugasa, Materials Science and Engineering, A120 (1989) 319.
19. 王朝正、李志偉、高景海, 中華民國防蝕工程學會 84 年論文發表會論文集, p.101-108.
20. 涂宗漢, 國立台灣科技大學機械工程技術研究所碩士論文, 中華民國 84 年 6 月。
21. A.U.Seybolt, Oxidation of Metals, 2 (1970) 119.
22. 劉勳洲、王朝正, 防蝕工程, 11 (1997) 105.
23. Chaur-Jeng Wang, Jyh-Wei Lee and Jiann- Sheng Lin, in : Proceeding of the 10th Asian-Pacific Corrosion Control Conference, Ed. by B. Widyanto etc., 1997, p.B18.1/6.
24. 王朝正、劉勳洲, 中國材料科學學會 1997 年論文集 (H: 腐蝕防蝕及表面技術), pp.45-48.
25. K.Reinhold and K.Hauffe, Journal of Elechemical Society, 124 (1977) 875.
26. Y.Ihara, H.Ohgame, K.Sakiyama and K.Hashimoto, Corrosion Science, 23 (1983) 167.
27. Y.Ihara, H.Ohgame, K.Sakiyama and K.Hashimoto, Corrosion Science, 21 (1981) 805.
28. J.Stringer, in : MCIC 72-08 (1972) .
29. Yutaka Shinata, Motoi Hara and Tokiko Nakagawa, Materials Transactions JIM, 32 (1991) 969.
30. R.D.K.Misra and R.Sivakumar, Oxidation of Metals, 25 (1986) 83.
31. J.F.G.Conde and B.A.Warcham, in : MCIC 75-27, Columbus, Ohio, (1975) 73.
32. A.S.Kim and M.J.McNallan, Corrosion-NACE, 46 (1990) 746.
33. Y.Ihara, H.Ohgame and K.Hashimoto, Transaction of the Japan Institute of Metals, 25 (1984) 96.
34. Y.Shinata, F.Takahashi and K.Hashiura, Materials Science and Engineering, 87 (1987) 399.
35. A.U.Seybolt, Oxidation of Metals, 2 (1970) 161.
36. 王朝正、萬其明、姚久龍, “以鐵鋁鋅鋇砷碳為基礎的鑄鋼件”, 中華民國專利公報, 16 卷 35 期, 78 年 12 月。專利權字號數: 發明第 35494 號。
37. C.J.Wang and W.K.Hung, Chinese Journal of Materials Science, 27 (1995) 3693.
38. 王朝正, 國科會計畫: 「焚化爐爐條材料高溫腐蝕性質研究子計畫二: 焚化爐爐條材料之高溫氯化腐蝕性質研究 (I)」成果報告, 計畫編號 NSC84-2216-E-011-030。
39. E.T.Turkdogan, Physical Chemistry of High Temperature Technology, (1980) .
40. O. Kub and E. H. Erans, Metallurgical Thermo-chemistry, Pergamon, New York, (1958) 225.
41. 郭質良, 現代化學名詞術語大辭典, 廣文書局有限公司, 民國 64 年。
42. 化學大辭典編輯委員會, 英、中、日化學大辭典, 總召集人: 高阿輝, 高立圖書有限公司, 民國 82 年。

附錄表 1 常見金屬氧化物之標準形成自由能。⁽³⁹⁾
 Appendix Table 1 The standard free energy of formation of oxides.⁽³⁹⁾

Reaction	$\Delta\bar{H}$ (J)	$\Delta\bar{S}$ (J/K)	temperature (°C)
$2\text{Al}_{(l)} + \frac{3}{2}\text{O}_{2(g)} = \text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$	-1687,240	-326.8	660~2054
$2\text{Cr}_{(s)} + \frac{3}{2}\text{O}_{2(g)} = \text{Cr}_2\text{O}_{3(s)}$	-1110,141	-247.3	900~1650
$\text{Fe}_{(s)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)} = \text{FeO}_{(s)}$	-263,718	-64.4	25~1571
$3\text{Fe}_{(s)} + 2\text{O}_{2(g)} = \text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$	-1102,191	-307.4	25~1597
$2\text{Fe}_{(s)} + \frac{3}{2}\text{O}_{2(g)} = \text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$	-814,123	-250.7	25~1500
$\text{Mn}_{(s)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)} = \text{MnO}_{(s)}$	-388,861	-76.32	25~1244
$2\text{Mn}_{(s)} + \frac{3}{2}\text{O}_{2(g)} = \text{Mn}_2\text{O}_{3(s)}$	-953,952	-255.2	25~1244
$3\text{Mn}_{(s)} + 2\text{O}_{2(g)} = \text{Mn}_3\text{O}_{4(s)}$	-1384,904	-344.4	25~1244
$2\text{Na}_{(l)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)} = \text{Na}_2\text{O}_{(s)}$	-421,580	-141.3	98~1132
$\text{Na}_2\text{O}_{(s)} + \text{Al}_2\text{O}_{3(s)} = \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$	-194,724	2.9	500~1132
$\text{Na}_2\text{O}_{(s)} + \text{Cr}_2\text{O}_{3(s)} = \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_{3(s)}$	-203,342	5.8	25~1132
$\text{Na}_2\text{O}_{(s)} + \text{CrO}_{3(s)} = \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CrO}_{3(s)}$	-332,214	28.2	25~197
$\text{Na}_2\text{O}_{(s)} + \text{Fe}_2\text{O}_{3(s)} = \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$	-87,864	14.6	25~1132
$\text{Ni}_{(s)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)} = \text{NiO}_{(s)}$	-235,601	-86.1	25~1984
$\text{NiO}_{(s)} + \text{Cr}_2\text{O}_{3(s)} = \text{NiO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_{3(s)}$	-53,555	-8.4	700~1200
$\text{NiO}_{(s)} + \text{Fe}_2\text{O}_{3(s)} = \text{NiO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$	-19,874	3.8	582~1400
$\text{Si}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} = \text{SiO}_{2(s)}$	-907,091	-175.73	25~1412

附錄表 2 常見金屬氯化物之標準形成自由能。⁽³⁹⁾
Appendix Table 2 The standard free energy of formation of chlorides.⁽³⁹⁾

Reaction	$\Delta\bar{H}$ (J)	$\Delta\bar{S}$ (J/K)	temperature (°C)
$\text{Al}_{(1)} + \frac{1}{2}\text{Cl}_{2(g)} = \text{AlCl}_{(g)}$	-77,446	58.16	660~2000
$\text{Al}_{(1)} + \frac{3}{2}\text{Cl}_{2(g)} = \text{AlCl}_{3(g)}$	-602,119	-67.94	660~2000
$2\text{Al}_{(s)} + 3\text{Cl}_{2(g)} = \text{Al}_2\text{Cl}_{6(g)}$	-1292,019	-242.2	25~660
$\text{Cr}_{(s)} + \text{Cl}_{2(g)} = \text{CrCl}_{2(s)}$	-389,112	-119.66	25~815
$\text{Cr}_{(s)} + \text{Cl}_{2(g)} = \text{CrCl}_{2(1)}$	-356,895	-90.04	815~1300
$\text{Cr}_{(s)} + \frac{3}{2}\text{Cl}_{2(g)} = \text{CrCl}_{3(s)}$	-548,104	-215.48	25~945
$\text{Cr}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} + \text{Cl}_{2(g)} = \text{CrO}_2\text{Cl}_{2(g)}$	-538,510	-106.7	25~1727
$\text{Fe}_{(s)} + \text{Cl}_{2(g)} = \text{FeCl}_{2(s)}$	-320,076	-104.9	25~677
$\text{Fe}_{(s)} + \text{Cl}_{2(g)} = \text{FeCl}_{2(1)}$	-277,064	-59.62	677~1074
$\text{Fe}_{(s)} + \frac{3}{2}\text{Cl}_{2(g)} = \text{FeCl}_{3(s)}$	-259,910	-26.44	332~2000
$2\text{Fe}_{(s)} + 3\text{Cl}_{2(g)} = \text{Fe}_2\text{Cl}_{6(1)}$	-655,214	-181.8	332~2000
$\text{H}_{2(g)} + \frac{1}{2}\text{Cl}_{2(g)} = \text{HCl}_{(g)}$	-94,098	6.4	25~1827
$\text{Mn}_{(s)} + \text{Cl}_{2(g)} = \text{MnCl}_{2(s)}$	-478,231	-127.7	25~650
$\text{Mn}_{(s)} + \text{Cl}_{2(g)} = \text{MnCl}_{2(1)}$	-440,575	-86.9	650~1163
$\text{Na}_{(1)} + \frac{1}{2}\text{Cl}_{2(g)} = \text{NaCl}_{(s)}$	-411,622	-93.09	98~801
$\text{Na}_{(g)} + \frac{1}{2}\text{Cl}_{2(g)} = \text{NaCl}_{(1)}$	-464,424	-133.89	801~1465
$\text{Ni}_{(s)} + \text{Cl}_{2(g)} = \text{NiCl}_{2(s)}$	-305,432	-146.44	25~987